

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,

Осипчик Владимир Семенович

**Москва - 2018 год**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	8
1.1. Структура и основные физико-механические свойства полипропилена.....	8
1.2. Модификация полипропилена с целью улучшения физико-механических характеристик.....	13
1.2.1. Модификация полипропилена различными эластомерами.....	13
1.2.2. Модификация полипропилена совместным введением эластомера и минерального наполнителя различной природы.....	22
1.3. Многократная переработка полимерных материалов на основе полипропилена .....	37
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	43
2.1. Характеристики исходных материалов .....	43
2.2. Способы изготовления композитов и образцов для исследования .....	48
2.3. Методы исследования .....	50
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	60
3.1. Влияние металлоценового этиленпропиленового эластомера на структуру и свойства полипропилена .....	60
3.2. Наполненные органоглиной композиты на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера .....	80
3.3. Наполненные короткими базальтовыми волокнами композиты на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера.	99
3.4. Влияние многократной экструзии на структуру и свойства полипропилена и наполненных органоглиной композитов на его основе.....	124
ВЫВОДЫ .....	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	156

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПП – полипропилен, а также полипропилен марки PPG 1035-08 «Ставролен»;
- ПП<sub>1</sub> – полипропилен марки PPG 1250-20 «Ставролен»;
- МАПП – малеинизированный полипропилен
- мЭПЭ и мЭПЭ<sub>1</sub> – металлоценовый этиленпропиленовый эластомер марки Vistamaxx 6102 и Vistamaxx 6202 «Exxonmobil», соответственно;
- СКЭП – этиленпропиленовый каучук;
- СКЭПТ – этиленпропилендиеновый каучук;
- МА-СКЭПТ – малеинизированный этиленпропилендиеновый каучук;
- СЭО – сополимер этилена и 1-октена;
- МА-СЭО – малеинизированный сополимер этилена и 1-октена;
- СБС – стирол-бутадиен-стирольный каучук;
- СЭБС – стирол-этилен-бутилен-стирольный каучук;
- МА-СЭБС – малеинизированный стирол-этилен-бутилен-стирольный каучук;
- Сэвилен – сополимер этилена и винилацетата;
- ММТ – монтмориллонит;
- ОММТ – органомодифицированный монтмориллонит;
- БВ – базальтовое волокно;
- УНВ – углеродные нановолокна;
- УНЧ – углеродные наночешуйки;
- УНТ – углеродные нанотрубки;
- ПАВ – поверхностно-активное вещество;
- РТЭПП – реакторный полипропиленовый термоэластопласт;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ТГА – термогравиметрический анализ;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- ИК-Фурье – инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием;

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение;  
ГПХ – гелипроникающая хроматография;  
 $M_w$  – среднемассовая молекулярная масса;  
 $M_n$  – среднечисловая молекулярная масса;  
 $M_z$  – Z-средняя молекулярная масса;  
ММР – молекулярно-массовое распределение;  
 $T_{пл}$  – пиковая температура плавления;  
 $T_{кр}$  – пиковая температура кристаллизации;  
 $T_{кр. \text{ начал}}$  – экстраполированная температура начала кристаллизации;  
 $\Delta T_{пл-кр}$  – разность между пиковыми температурами плавления и кристаллизации;  
 $\Delta H_{пл. \text{ смеси}}$  – удельная энтальпия плавления смеси;  
 $\Delta H_{пл. \text{ ком}}$  – удельная энтальпия плавления композита;  
 $\Delta H_{пл. \text{ ПП}}$  – удельная энтальпия плавления ПП матрицы в смеси или в композите;  
 $\Delta H_{пл. 100\%кр.ПП}$  – теоретическая удельная энтальпия плавления полностью (100%) кристаллического изотактического полипропилена (209 Дж/г);  
 $\chi_{ПП}$  – степень кристалличности ПП матрицы;  
 $\chi_{\beta\text{-формы}}$  – доля кристаллитов ПП  $\beta$ -формы.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Полипропилен (ПП) и полимерные композиты на его основе широко применяются и постепенно вытесняют многие материалы в различных областях народного хозяйства. Это обуславливается, 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  $\beta$ -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 нанокompозит 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 «волокно-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.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Структура и основные физико-механические свойства полипропилена

Полипропилен (ПП) является синтетическим термопластичным полимером и относится к группе неполярных полиолефинов. В промышленности ПП часто изготавливается методом полимеризации пропилена в присутствии стереоспецифичных катализаторов Натта-Циглера, позволяющих получить продукты с высоким содержанием изотактической фракции [1,3]. В последние годы также развивается и все более применяется технология синтеза на основе металлоценовых катализаторов, обеспечивающих изготовление разнообразных полиолефинов с улучшенными морфологическими и физико-механическими характеристиками. Это обуславливается тем, что эти катализаторы обладают высокой стереоспецифичностью и имеют активные центры одинакового строения. Более того, использование металлоценовых катализаторов позволяет проводить сополимеризацию специальных олефинов в строго контролируемых условиях [2,3,5].

ПП промышленных марок представляют собой частично-кристаллические полимеры благодаря тому, что в их состав входит изотактический полипропилен, макромолекулы которого имеют стереорегулярное строение, и, следовательно, способны к кристаллизации. Основные свойства ПП в расплавленном состоянии определяются средней молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением (ММР). А в твердом состоянии свойства ПП во многом зависят от кристаллической структуры, которая в свою очередь определяется строением и стереохимическими характеристиками цепей макромолекул, а также методом и условиями переработки ПП в конечные изделия [1,3,5]. Кроме того, необходимо отметить, что на механическое поведение ПП значительно влияют условия и процедура проведения испытания, такие как температура, размеры и форма образцов, время их кондиционирования [4,9].

Молекулярно-массовое распределение ПП определяется методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ), позволяющим рассчитать следующие параметры: среднечисловую молекулярную массу ( $M_n$ ), среднемассовую

молекулярную массу ( $M_w$ ) и Z-среднюю молекулярную массу ( $M_z$ ). Для полипропилена  $M_n$  больше связана с физическими свойствами в твердом состоянии,  $M_w$  тесно связана с реологическими свойствами расплава, а  $M_z$  связана с эластичностью расплава. Кроме того, обычно используется отношение  $M_w/M_n$  для оценки полидисперсности ПП, поскольку  $M_n$  чувствительна к коротким цепям, а  $M_w$ , наоборот, чувствительна к длинным цепям. Определение показателя текучести расплава (ПТР) - простой и более применяемый метод для оценки среднемассовой молекулярной массы  $M_w$ .

Среди промышленных марок ПП самым распространенным является гомополипропилен, макромолекулы которого состоят только из пропиленовых звеньев. Гомо-ПП представляет собой двухфазную систему, в которую входят кристаллические и аморфные области. Кристаллическая фаза состоит из макромолекул изотактического ПП, а в аморфную фазу входят макромолекулы как изотактического, так и атактического ПП. Более того, изотактические цепи ПП, находящиеся в аморфной области, также способны к кристаллизации, и будут медленно кристаллизоваться со временем до предела, определяющегося степенью запутанности (переплетения) цепей макромолекул в этой области. Поэтому после переработки в конечные изделия общая степень кристалличности ПП будет медленно увеличиваться со временем, что влечет за собой изменение свойств, например, повышение жесткости материала [3,54].

Широко принята морфологическая модель ПП в твердом состоянии, состоящая из жестких кристаллических ламелей, образующихся путем складывания макромолекул «на себя», и аморфных областей, образующихся из выходящих концов цепей и частей «проходных» макромолекул, входящих в состав многих кристаллических ламелей и связывающих их друг с другом. Кристаллизуемость макромолекул ПП является одним из факторов, определяющих толщину образуемых кристаллических ламелей, которая в свою очередь влияет на величину температуры плавления ПП [1,3,4].

В кристаллической фазе ПП доминирующей является моноклинная форма ( $\alpha$ -форма) с температурой плавления около  $160^{\circ}\text{C}$ . Существует в меньшей степени

гексагональная форма ( $\beta$ -форма), которая менее стабильна и плавится при температуре около  $145^{\circ}\text{C}$ . Обычно в изделиях, получаемых методом литья под давлением, содержание  $\beta$ -формы менее 5% [3,4]. Присутствие кристаллитов  $\beta$ -формы положительно влияет на ударную прочность ПП, поскольку в процессе сдвигового деформирования эти кристаллиты могут скользить друг относительно друга на аморфной прослойке между ламелями. А кристаллиты  $\alpha$ -формы демонстрируют более высокий модуль упругости благодаря образованию из них взаимосвязанной ламеллярной сетки [4,77]. При кристаллизации ПП под высоким давлением появляются кристаллиты  $\gamma$ -формы, которые редко образуются при типичных условиях переработки [4].

В твердом состоянии частично-кристаллический ПП имеет очень сложную морфологию, в которой можно выделить следующие иерархические уровни: макромолекулярные цепи (первичный уровень), кристаллическая ячейка (вторичный уровень), ламеллярная структура (третичный уровень) и кристаллические агрегаты, например, сферолиты (четвертичный уровень). Морфологическая модификация с целью получения материалов с нужными свойствами может проводиться на всех уровнях иерархической структуры. Использование новых катализаторов с реакторной технологией позволяет непосредственно изменить свойства путем «конструкции макромолекулярных цепей» (т.е. модификация первичной структуры). В случае ПП более широко применяются методы модификации после стадии синтеза – компаундирование ПП с различными модификаторами в расплаве, вызывающими изменение структур высшего уровня иерархии [5]. Кроме того, как ранее сказано, методы и условия переработки оказывают значительное влияние на формирование морфологии ПП в конечных изделиях, и, следовательно, на их свойства. Например, при переработке ПП методом литья под давлением, из-за кристаллизации под изменяющимся напряжением сдвига и градиентом температур, в полученных изделиях формируется морфология типа «ядро-оболочка», состоящая в основном из трех структурных слоев, которые схематически изображены на рис. 1 [4,5,20]:

1 - Оболочный (поверхностный) слой, в котором нет кристаллических сферолитов, а расположены высоко-ориентированные цепи параллельно направлению течения расплава в форме;

2 - Переходный (средний) слой, в котором кристаллические сферолиты растут предпочтительно перпендикулярно направлению течения расплава в форме;

3 - Центральный «ядерный» слой со случайно растущими сферолитами.

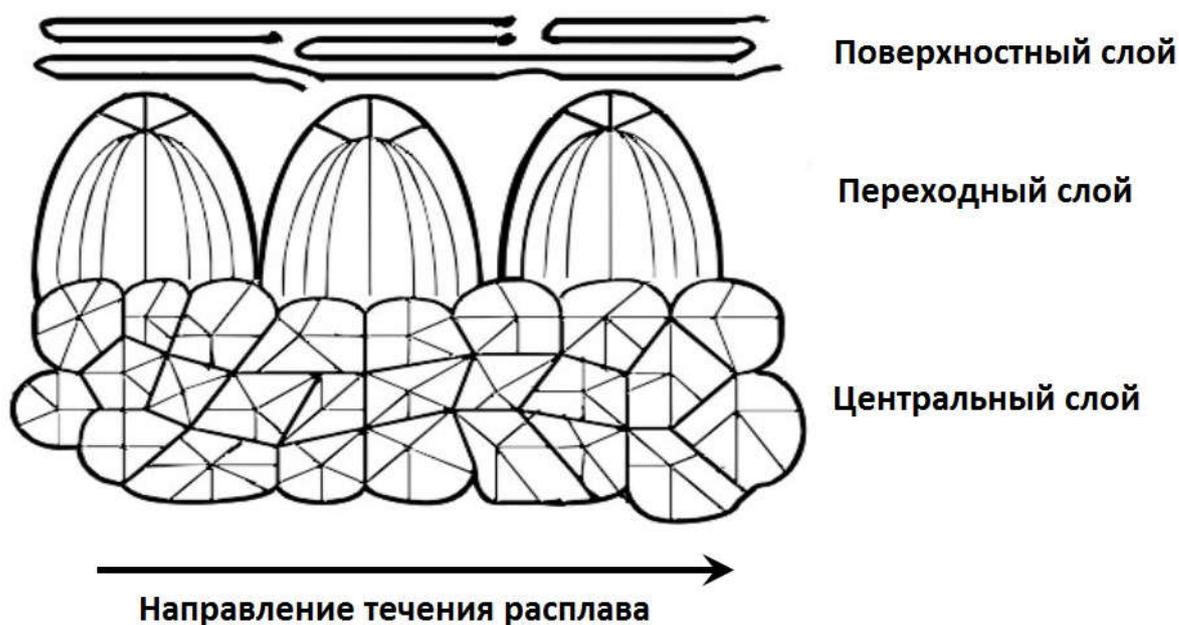


Рис. 1. Простое схематическое изображение морфологии ПП типа «ядро-оболочка» в изделиях, получаемых методом литья под давлением [5]

Наиболее важными механическими свойствами ПП являются жесткость, предел прочности и ударное сопротивление. Жесткость оценивается как модуль упругости (модуль Юнга) при испытании на растяжение, на сжатие или на изгиб. С повышением степени кристалличности ПП увеличивается модуль упругости. В случае применения ПП и композитов на его основе для производства изделий конструкционного профиля за прочность принимают напряжение в точке текучести при растяжении или сжатии, т.е. предел текучести, и при этом также измеряется величина удлинения при таком пределе. Прочность при разрыве и удлинение при разрыве часто измеряются в случае марок ПП для изготовления волокон и пленок [3].

При комнатных температурах и низких скоростях растяжения ПП проявляет податливость, т.е. способность растягиваться до высокой степени деформации. Однако при высоких скоростях растяжения и/или при низких температурах образец ПП хрупко разрушается при малой степени деформации.

Ударное сопротивление ПП оценивается разнообразными методами, из которых на практике наиболее применяемыми являются методы определения ударной вязкости по Изоду и по Шарпи при различных температурах на образцах с надрезом или без надреза. При комнатных температурах ПП обладает относительно невысокой ударной вязкостью, которая быстро снижается с понижением температуры (до около и ниже температуры стеклования), что является его основным недостатком, и ограничивает применение ПП во многих случаях.

С увеличением температуры энергия разрушения увеличивается. При определенной температуре, называемой температурой хрупко-пластичного перехода  $T_{x-n}$ , энергия разрушения резко возрастает. Хрупко-пластичный переход может описываться как конкуренция между пределом текучести и разрушающим напряжением. С увеличением температуры до  $T_{x-n}$ , предел текучести падает ниже разрушающего напряжения, и характер разрушения материала переходит из хрупкого в пластичный. Чем выше степень кристалличности ПП, тем выше температура хрупко-пластичного перехода.

Уменьшение молекулярной массы ПП мало влияет на предел текучести, но снижает разрушающее напряжение и удлинение при разрыве. С увеличением степени кристалличности предел текучести повышается, а удлинение при разрыве снижается [9,11,14].

Размер кристаллических сферолитов также влияет на характер разрушения образцов ПП. В случае малых сферолитов образец ПП проявляет более пластичное поведение с деформированной поверхностью разрушения. А в случае крупных сферолитов образец ПП становится более хрупким с более гладкой поверхностью разрушения. С увеличением размера сферолитов уменьшается критическая длина, при которой происходит переход от медленного развития трещины к нестабильному развитию [4].

В настоящее время ПП является одним из наиболее крупнотоннажных и используемых полимеров благодаря относительно низкой стоимости в сочетании с ценными эксплуатационными и технологическими свойствами. Улучшение физико-механических свойств ПП для расширения сферы применения путем компаундирования с различными модификаторами – актуальная задача. Далее будем рассматривать в основном способы модификации ПП разными эластомерами (каучуками) как отдельно, так и совместно с наполнителями различной природы, в том числе и наноразмерными.

## **1.2. Модификация полипропилена с целью улучшения физико-механических характеристик**

Как известно, ПП не удовлетворяет требованиям по ударопрочности и морозостойкости для применения во многих случаях. Поэтому на практике ПП обычно используется в виде композитов с модификаторами различной природы. Введение эластомеров (каучуков) в ПП является известным способом повышения ударопрочности и морозостойкости, однако при этом снижается жесткость материала. А добавление минеральных наполнителей приводит к повышению жесткости и теплостойкости, но ударопрочность при этом часто падает. Совместное сочетание ПП с эластомером и наполнителем при использовании подходящего метода компаундирования при определенных соотношениях между компонентами, позволяет получить композиты с оптимальным балансом физико-механических характеристик [54].

### **1.2.1. Модификация полипропилена различными эластомерами**

В качестве модификаторов повышения ударопрочности и морозостойкости для ПП применяются эластомеры различной природы, среди которых самыми распространенными являются этиленпропиленовые каучуки, как двойной СКЭП, так и тройной СКЭПТ (этиленпропилендиеновый каучук, в котором содержатся звенья от третьего сомомера диеновой природы с несопряженной системой двойных связей). Также используются и другие эластомеры, такие как стирол-бутадиен-стирольный каучук (СБС), стирол-этилен-бутилен-стирольный каучук (СЭБС), сополимеры этилена с разными  $\alpha$ -олефинами и т.д.

Свойства модифицированных эластомером полимеров зависят от многих факторов, среди которых помимо химической природы и молекулярных характеристик полимера решающую роль играют следующие параметры: объемная доля эластомерной фазы, форма и размер частиц эластомера, степень сшивания эластомера (каучука), а также адгезия между фазами. Поэтому связь между свойствами и структурой таких смесей очень сложная [7,9,13]. Решая задачу оптимального улучшения ударопрочности таких материалов, основной проблемой является существование огромного числа взаимосвязанных структурных параметров. Например, трудно изменить размер частиц эластомерной фазы без других сопутствующих структурных и морфологических изменений.

Было опубликовано значительное число научных работ, посвященных проблеме повышения ударной прочности различных полимеров, в том числе и ПП путем введения эластомеров. На основе таких работ выяснились механизмы разрушения и упрочнения полимеров и их смесей с эластомерами. В настоящее время для систем ПП/эластомер под действием внешних механических нагрузок широко приняты следующие основные механизмы диссипации энергии [9,11]:

1- Образование полостей (пор) в эластомерной (каучуковой) фазе – кавитация частиц эластомера.

2- Образование сетки волосных микротрещин (крейзы в ПП матрице), перпендикулярных направлению приложения нагрузки. Это явление получило название «крейзообразование» или «множественное крейзообразование».

3- Сдвиговое течение ПП матрицы

Было подтверждено, что образование полостей (кавитация) в эластомерной фазе является первым откликом на приложенное механическое напряжение [9,14]. На первой стадии кавитация эластомерных частиц ослабляет их сопротивление деформации, инициирует сдвиговое течение ПП матрицы при умеренных напряжениях и допускает холодную вытяжку. А на поздней стадии деформирования растяжение фибрилл внутри эластомерных частиц с полостями способствует упрочнению материала. Иными словами, функция эластомерной фазы заключается в облегчении объемной деформации благодаря кавитации ее

частиц, снижающей предел текучести матрицы, а после кавитации эти частицы играют роль концентратора напряжений [9]. В случае модифицированных каучуком термопластов менее убедительны свидетельства о наличии кавитации частиц каучука из-за сложного характера поверхности разрушения их образцов. Хотя в статье [10] обнаружено заметное изменение объема образца ПП/СКЭП при растяжении и сжатии с разными скоростями деформации, что, по мнению авторов, в основном связано с кавитацией частиц каучуковой фазы.

Кроме кавитации частиц, происходящей в эластомерной фазе, под действием механической нагрузки ПП матрица может отвечать множественным крейзообразованием и/или сдвиговым течением в зависимости от морфологии смеси и условий испытания [9,11]. Крейзообразование и сдвиговое течение являются конкурирующими механизмами деформирования ПП матрицы. Конкуренция между этими процессами диктует последующий характер разрушения образца ПП и смесей ПП/эластомер. Зависимость хрупко-пластичного перехода от условий испытания (температура, скорость растяжения) и структурных параметров материала (например, степень ориентации) тесно связана с соответствующими влияниями таких факторов на процессы крейзообразования и сдвигового течения в ПП матрице [22]. В сдвиговых зонах макромолекулы ориентируются приблизительно параллельно приложенному растягивающему напряжению, т.е. нормально к плоскостям, в которых образуются крейзы, что снижает скорость образования таких крейзов и в то же время препятствует их росту до слишком больших размеров. Для повышения ударопрочности термопластов необходимо достичь максимальной степени сдвигового течения и/или крейзообразования в полимерной матрице [19].

Энергия, поглощаемая кавитацией эластомерных частиц, относительно мала. Однако как сказано выше, важная роль кавитации заключается в инициировании процессов крейзообразования и сдвигового течения полимерной матрицы, которые вносят большой вклад в поглощенную энергию [9,11]. При этом частицы эластомера также способны предотвратить или замедлить процесс развития крейзов до больших (опасных) размеров [7,19].

Испытания при различных температурах и скоростях растяжения показали, что при заданной температуре существует критическая скорость деформации, выше которой крейзообразование является доминирующим механизмом в образцах ПП и смесей ПП/эластомер, а при заданной скорости деформации существует критическая температура, выше которой механизм деформирования переходит от крейзообразования к сдвиговому течению. Другими словами, можно сказать, что низкая температура и высокая скорость деформации благоприятствуют крейзообразованию, а высокая температура и низкая скорость деформации благоприятствуют сдвиговому течению [11,21,22]. С увеличением скорости нагружения характер процесса пластической деформации во фронтальной зоне перед вершиной трещины переходит от изотермического к адиабатическому, т.е. при этом повышается температура в окрестности вершины трещины [15]. Крейзы в ПП (как аморфно-кристаллический полимер) больше склоняются к разветвлению, чем крейзы в аморфных полимерах. В общем, распространение крейзов в сферолитных полимерах, в том числе и ПП, не следует по контуру между сферолитами, а проходит через эти сферолиты. Длина крейза не ограничивается диаметром одного сферолита, и не увеличивается радиально [21].

Частицы эластомера теряют способность улучшить ударную прочность при температурах ниже его температуры стеклования, что объясняется таким образом: при таких условиях модуль упругости (жесткость) эластомера становится сопоставимым с модулем упругости полимерной матрицы (ПП), и, следовательно, значительно снижается концентрация напряжений, от которой зависит способность частиц эластомера к инициации крейзов [19]. А в диапазоне температур выше температуры стеклования эластомерной фазы, естественно, с увеличением температуры и содержания эластомера ударная вязкость увеличивается. При этом наблюдается побеление на поверхности разрушения образца, что связано с образованием в ПП матрице большого числа крейзов, способствующих рассеивать свет [7,18,27].

Было доказано, что для каждого типа модифицированного каучуком полимера существует оптимальный диапазон размера частиц каучука, при котором

достигается наибольший эффект упрочнения [7,9,13]. Существует критическое значение размера частиц каучука, ниже которого наблюдается значительное падение ударной прочности из-за меньшей способности слишком маленьких частиц инициировать крейзообразование в матрице, а также регулировать рост этих крейзов. Следовательно, вместо множества малых крейзов в образце образуются некоторые крупные крейзы (трещины), приводящие к ухудшению сопротивления разрушению. В общих случаях, чем выше пластичность матричного полимера, тем меньше критический размер частиц каучука для упрочнения [13]. Слишком большие частицы каучуковой фазы также отрицательно влияют на ударопрочность, поскольку в смеси с постоянной объемной долей каучука увеличение размера его частиц сопровождается уменьшением их количества и увеличением расстояния между ними, что приводит к увеличению среднего размера крейза [7].

В работах [13,19] доказано, что частицы каучука СКЭПТ размером менее 0,5 мкм не способны инициировать крейзообразование в ПП матрице. По мнению авторов, чем меньше размер частиц каучука, тем меньше размер зоны усиленных напряжений. Однако такие маленькие частицы каучука СКЭПТ облегчают процесс деформирования ПП матрицы по механизму сдвигового течения. Наоборот, частицы СКЭПТ размером больше 0,5 мкм более способны к инициированию крейзообразования в ПП матрице. Считается, что смеси ПП/СКЭПТ, в которых частицы каучука имеют маленький, но адекватный размер, обладают улучшенной ударной прочностью по сравнению со смесями с более крупными частицами каучука. По мнению авторов работы [19], для этих смесей при комнатных температурах крейзообразование не является доминирующим механизмом упрочнения, а скорее всего главную роль в поглощении энергии играет сдвиговое течение ПП матрицы. А в работе [17] отмечается, что для смесей ПП/каучук при  $-40^{\circ}\text{C}$  крейзообразование является доминирующим механизмом упрочнения, и, чем больше размер частиц каучука, тем выше ударная вязкость. Сильная зависимость ударопрочности от размера частиц каучука и побеление образцов при деформировании являются доказательствами механизма локальной текучести и/или образования крейзов.

Размер и характер распределения частиц эластомерной фазы в ПП матрице зависят от метода и условий компаундирования и переработки, их совместимости (смешиваемости) в расплавленном состоянии, а также отношения вязкостей расплавов. В [13] показано, что для смеси ПП/СКЭПТ чем выше вязкость расплава ПП и ниже вязкость расплава эластомера (каучука), тем меньше размер частиц последнего в матрице. В [17] обнаружено, что в смесях ПП/СКЭП среднемассовый размер частиц каучуковой фазы увеличивается с увеличением характеристической вязкости и содержания каучука, а также с повышением доли этиленовых звеньев в нем. А в литературе [39,139] отмечается, что хорошая степень диспергирования эластомерной фазы в термопластичной матрице достигается при отношении вязкостей расплавов матрицы и эластомера, близком к единице.

В работе [30] исследуется разрушение в зоне необратимой деформации образцов ПП и смеси ПП/СКЭП методами оптической микроскопии (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Обнаруживается, что при  $-40^{\circ}\text{C}$  в ПП доминирующим и необратимым процессом деформирования является крейзообразование, а для смеси ПП/СКЭП замечаются два типа зоны разрушения: размытая зона из-за кавитации частиц каучука и интенсивно разрушенная зона из-за крейзообразования и полос деформации.

Помимо морфологических характеристик эластомерной фазы необходимо учитывать степень кристалличности и молекулярную массу ПП матрицы, которые также могут существенно влиять на физико-механические свойства смеси ПП/эластомер. Повышение степени кристалличности ПП матрицы вызывает увеличение модуля упругости (жесткости) и предела текучести смеси, однако при этом снижается ударопрочность и увеличивается температура хрупко-пластичного перехода [14]. Наоборот, повышение молекулярной массы ПП матрицы приводит к увеличению ударопрочности и снижению температуры хрупко-пластичного перехода. Такой эффект усиливается тем, что с увеличением молекулярной массы ПП матрицы размер частиц эластомерной фазы уменьшается и обычно смещается в сторону оптимального диапазона [14,17].

В отличие от ПП, молекулярная масса эластомера (каучука) мало влияет на ударопрочность смеси ПП/эластомер [17]. В этой работе обнаружено, что для смесей ПП/СКЭП модуль упругости и предел текучести при растяжении мало зависят от молекулярной массы каучука СКЭП, размера его частиц и содержания этиленовых звеньев в нем. Последнее также практически не влияет на температуру хрупко-пластичного перехода.

В [19,20,22,27] обнаружено, что частицы эластомерной фазы играют роль нуклеирующего агента для ПП матрицы, приводящего к увеличению температуры кристаллизации и уменьшению среднего размера кристаллических сферолитов, а также к снижению пиковой температуры плавления. В свою очередь размер сферолитов влияет на механические свойства ПП и смесей ПП/эластомер. Ударопрочность ПП повышается с уменьшением размера сферолитов. В работе [19] отмечается, что с увеличением размера сферолитов предел текучести ПП сначала увеличивается до максимума, а затем снижается. В [14,15,20] показано, что в смесях ПП/эластомер энтальпия плавления и степень кристалличности ПП матрицы практически не меняются после введения эластомера. Это может свидетельствовать о низкой смешиваемости на молекулярном уровне и низкой адгезии между эластомерной фазой и ПП матрицей.

Для систем ПП/эластомер было доказано, что частицы эластомерной фазы случайно распределяются внутри ПП матрицы. Некоторые частицы локализуются на границе между кристаллическими сферолитами, а большинство частиц находится внутри сферолитов, т.е. между кристаллическими ламелями. Случайное распределение частиц эластомера, возможно, более выгодно для регулирования процессов крейзообразования и трещинообразования, чем локализация этих частиц только вдоль границы между сферолитами [20,25].

Адгезия между полимерной матрицей и эластомерной фазой оказывает влияние на механические свойства смесей. Хорошая адгезия необходима, чтобы предотвратить образование полостей на поверхности раздела фаз, которые обычно служат началом трещины [7,11]. Отделение частиц эластомера от матрицы также возможно при охлаждении изделия после формования из-за

различия усадки этих фаз. Однако в случае смесей ПП/эластомер благодаря кристаллизации величина усадки ПП матрицы больше, чем у эластомерной фазы, что вызывает дополнительное сжимающее напряжение на частицы эластомера. В смесях ПП/СКЭП и ПП/СКЭПТ остаточное напряжение достаточно мало благодаря именно объемной усадке ПП матрицы [19], а адгезия между каучуковой фазой и ПП матрицей незначительна, несмотря на сродство пропиленовых цепочек макромолекул этих каучуков с ПП матрицей. Высокая адгезия между фазами благоприятствует механизму крейзообразования, а плохая адгезия благоприятствует механизму сдвиговой текучести матрицы. Адгезия между ПП матрицей и дисперсными в ней частицами эластомера тесно связана со степенью совместимости между ними, которая также влияет на размер и характер распределения частиц эластомера в матрице [11].

В [24] исследовали смеси ПП/СКЭП при варьировании средней молекулярной массы каучука и содержания этиленовых звеньев в нем. Показано, что совместимость между фазами, а также размер частиц СКЭП в ПП матрице в значительной степени зависят от содержания этиленовых звеньев в этом каучуке. Уменьшение содержания этиленовых звеньев в СКЭП приводит к перемещению температур стеклования ПП и СКЭП в смеси навстречу друг другу, что свидетельствует о повышении их совместимости благодаря улучшению химического сродства каучука с ПП матрицей. Методом динамического механического анализа (ДМА) также обнаружено, что на кривой температурной зависимости тангенса угла механических потерь интенсивность характерного пика для аморфной области в ПП матрице увеличивается с увеличением содержания пропиленовых звеньев в СКЭП. Авторы считают, что какое-то определенное количество каучука СКЭП, обогащенного пропиленовыми звеньями, растворяется в аморфных областях между кристаллическими ламелями ПП. При использовании каучука СКЭП, содержащего только 17% этиленовых звеньев (т.е. 83% пропиленовых звеньев), для полученной смеси ПП/СКЭП даже был замечен только единственный переход стеклования при температуре, находящейся между температурами стеклования исходного ПП и СКЭП, что свидетельствует о высокой

совместимости между ними. Чем ниже содержание этиленовых звеньев в СКЭП, тем меньше размер его частиц в ПП матрице и тем ниже температура хрупко-пластичного перехода. Содержание этиленовых звеньев в СКЭП более существенно влияет на размер его частиц в ПП матрице, чем другие факторы как молекулярная масса ПП и каучука. Уменьшение содержания этиленовых звеньев в СКЭП также приводит к более регулярному распределению его частиц в ПП матрице и по размерам и по форме [24]. В работе [17] показано, что каучук СКЭП с более низкой молекулярной массой и низким содержанием этиленовых звеньев легче смешивается в ПП матрице (в расплаве) и вызывает снижение температуры стеклования ПП. В [15] для смесей ПП/СКЭПТ обнаружено, что температура стеклования каучуковой фазы практически постоянна, а температура стеклования ПП матрицы немного снижается с увеличением содержания СКЭПТ, что, по мнению авторов, связано с эффектом пластификации.

Молекулярные массы ПП и каучука СКЭП мало влияют на их температуру стеклования в смеси. Увеличение молекулярной массы вызывает повышение площади под характерным пиком на кривой температурной зависимости тангенса угла механических потерь, что связано с повышением способности к поглощению энергии, а также, возможно, связано с увеличением степени запутанности в аморфной области [24].

В гетерогенных смесях ПП/СКЭП кристаллизующиеся фрагменты у макромолекул каучука (если появятся) находятся в аморфных доменах СКЭП (как включение) из-за компенсации граничной энергии. При содержании этиленовых звеньев в СКЭП выше 50% масс частицы каучука в ПП матрице имеют аморфную оболочку с внутренним ядром из полукристаллического полиэтилена. Причем внутреннее ядро также состоит из кристаллических ламелей и аморфных областей между ними [24]. Каучук СКЭП, содержащий выше 70% масс этиленовых звеньев, является плохим модификатором ударопрочности для ПП из-за присутствия в частицах такого каучука больших ядер из полукристаллического полиэтилена. А введение аморфного каучука СКЭП более эффективно повышает ударную прочность по сравнению с использованием кристаллизующегося СКЭП.

В случае образца ПП/каучук в зоне ближе к поверхности разрушения включаются: кавитационный слой и деформированный слой, содержащий вытянутые поры. При сближении к поверхности разрушения кавитационный слой превращается в деформационный слой, что указывает на деформирование матрицы по механизму сдвигового течения, который инициируется кавитацией частиц каучука. При высоких скоростях растяжения процесс деформирования становится адиабатическим и сопровождается увеличением температуры, что делает ПП более эластичным, и поэтому после освобождения от напряжений может происходить существенная релаксация, приводящая к менее вытягиванию пор. При достаточно высокой скорости нагружения наблюдается только кавитационный слой и релаксационный слой без пор, т.е. при этом отсутствует деформационный слой [18].

Таким образом, основными механизмами упрочнения смеси ПП/эластомер являются: кавитация частиц эластомера, крейзообразование и сдвиговое течение ПП матрицы. Относительная роль этих механизмов зависит от конкретных условий испытания и многих структурных факторов. Обычно, кавитация частиц эластомера и сдвиговое течение ПП матрицы являются связанными механизмами, а крейзообразование и сдвиговое течение ПП матрицы - конкурирующими. При модификации ПП эластомером необходимо улучшить характер распределения его частиц в ПП матрице по размерам и форме, регулировать межфазную структуру и обеспечить межфазную адгезию.

### **1.2.2. Модификация полипропилена совместным введением эластомера и минерального наполнителя различной природы**

Совместное сочетание ПП с эластомером и минеральным наполнителем является известным способом, позволяющим получить композиционные материалы с широким спектром механических свойств, в том числе с оптимальным балансом жесткости и ударной вязкости. Гетерогенная система ПП/эластомер/наполнитель имеет сложную структурную морфологию из-за возможности одновременно существования 3 типа поверхности раздела ПП–эластомер, ПП–наполнитель, эластомер–наполнитель [35,42]. В принципе в таких

системах могут формироваться две граничных структуры: 1 – отдельное распределение частиц эластомера и наполнителя в ПП матрице; 2 – инкапсуляция частиц наполнителя эластомером. Естественно, в реальности в композитах ПП/эластомер/наполнитель всегда существуют одновременно эти две структуры, доминирующая из которых определяется термодинамическими и кинетическими факторами [35]. Образование структуры с инкапсуляцией частиц наполнителя эластомером более выгодно с термодинамической точки зрения, поскольку при этом требуется меньше энергии для создания новых поверхностей. Однако формирование структуры с отдельным распределением частиц наполнителя и эластомера в ПП матрице, возможно, является предпочтительным при определенных условиях компаундирования и переработки в расплаве с подходящим методом модификации компонентов, чтобы напряжения сдвига и адгезия «ПП–наполнитель» превысили адгезию «эластомер–наполнитель». В свою очередь адгезия каждого полимерного компонента с наполнителем зависит от взаимодействия на границе фаз и размера частиц наполнителя (т.е. величины поверхности взаимодействия). А напряжения сдвига зависят от вязкости расплава полимерных компонентов и скорости вращения перемешивающих устройств. В случае композитов ПП/эластомер/наполнитель повышение адгезии ПП матрицы с полярной поверхностью наполнителя путем добавления функционализированного полипропилена позволяет формировать структуру с отдельным распределением компонентов в матрице. А применение функционализированного эластомера благоприятствует образованию структуры с инкапсуляцией частиц наполнителя эластомером [35,37,40,43,47,48,50-52,56,57]. Природа наполнителя и способы его обработки также играют важную роль в структурообразовании композитов.

Инкапсуляция частиц талька тонким слоем эластомера наблюдается как в системе ПП/СЭБС/тальк, так и в системе ПП/МА-СЭБС/тальк [40,41]. А в случае композита ПП/СЭБС/Стеглосфера преимущественно формируется структура с отдельным распределением компонентов, но при замене СЭБС на МА-СЭБС обнаружено образование структуры с инкапсуляцией частиц стеклосферы оболочкой эластомера [51].

В работе [43] исследовали композиты ПП/эластомер/тальк с разными эластомерами. Показано, что использование ненасыщенных эластомеров позволяет формировать морфологию с высокой степенью инкапсуляции частиц талька эластомером, что выгодно для повышения ударопрочности. А насыщенные эластомеры менее способны к покрыванию частиц талька, и более склонны к раздельному распределению в ПП матрице, что благоприятствует повышению жесткости композита.

В работах [44,45] вводили эластомеры разной полярности в смесь ПП/ $\text{CaCO}_3$  и доказали, что использование неполярного СЭО приводит к образованию структуры с раздельным распределением частиц эластомера и наполнителя в ПП матрице. В то же время использование полярного сэвилена вместо СЭО приводит к инкапсуляции частиц  $\text{CaCO}_3$  эластомером. Методом ДМА обнаружено, что температуры стеклования СЭО фазы в двойной системе ПП/СЭО и в тройной системе ПП/СЭО/ $\text{CaCO}_3$  практически одинаковые. Это свидетельствует о малом влиянии частицы  $\text{CaCO}_3$  на степень подвижности цепей СЭО, что, вероятно, связано с их раздельным распределением в ПП матрице. При этом частицы  $\text{CaCO}_3$  непосредственно контактируют с ПП матрицей, и вызывают увеличение температуры кристаллизации (метод ДСК) благодаря нуклеирующему действию. Наоборот, в случае системы ПП/сэвилен/ $\text{CaCO}_3$  частицы наполнителя ограничивают подвижность цепей сэвилена возле их поверхности, что приводит к увеличению температуры стеклования этого эластомера в тройной системе по сравнению с той в двойной системе ПП/сэвилен. При этом наблюдаются методом ДСК одинаковые температуры кристаллизации ПП матрицы в системах ПП/ $\text{CaCO}_3$  и ПП/Сэвилен/ $\text{CaCO}_3$ , что, вероятно, связано с потерей нуклеирующей способности частиц  $\text{CaCO}_3$ , покрытых оболочкой сэвилена.

Композиты ПП/эластомер/наполнитель с разными граничными структурами отличаются по механическим свойствам из-за различия распределения и концентрации напряжений вокруг частиц включений. Композиты с раздельным распределением компонентов в ПП матрице обладают более высокой жесткостью, чем композиты с инкапсуляцией частиц наполнителя эластомером [35]. В отличие

от жесткости, ударопрочность таких композитов не так однозначно зависит от степени инкапсуляции частиц наполнителя эластомером, поскольку на этот показатель могут существенно влиять и многие другие факторы [35,37]. Действительно, в обзоре работы [37] показано, что во многих исследованиях наблюдается повышение ударной вязкости с увеличением степени инкапсуляции частиц наполнителя эластомером, а в некоторых работах, наоборот, обнаружили снижение этого показателя. Также было показано в некоторых статьях, что раздельное распределение компонентов благоприятствует повышению ударопрочности при низком содержании наполнителя, а инкапсуляция частиц наполнителя эластомером более выгодна при высоком содержании наполнителя.

Ключевым фактором, влияющим на ударопрочность композита ПП/эластомер/наполнитель, является зависимость распределения напряжений возле частиц наполнителя от межфазной оболочки. Инкапсулированные эластомером частицы наполнителя могут инициировать множественное крейзообразование в ПП матрице и тем временем замедлить рост крейзов до опасных размеров, что приводит к увеличению поглощаемой ударной энергии [42]. Более того, благодаря перераспределению внутренних напряжений сдвиговое течение ПП матрицы может становиться доминирующим механизмом.

Влияние адгезии между компонентами на механические свойства композитов ПП/эластомер/наполнитель тесно связано с их структурой. При раздельном распределении включений в ПП матрице важными являются величины адгезии «ПП–наполнитель» и «ПП–эластомер», а также отношение этих величин друг к другу и по сравнению с когезией ПП матрицы. А в случае инкапсуляции частиц наполнителя эластомером более важны величины адгезии «ПП–эластомер» и «эластомер–наполнитель». В свою очередь адгезия между компонентами зависит от их природы, формы и размера дисперсных частиц, способа обработки поверхности наполнителя, природы применяемых компатибилизаторов [47].

Введение жестких минеральных наполнителей в полимерные композиты позволяет повысить жесткость, но обычно приводит к снижению ударопрочности материала [35,49]. Хотя в некоторых исследованиях обнаружено повышение и

жесткости и ударопрочности полученных наполненных композитов благодаря формированию особой структуры, но, к сожалению, предсказание и разработка композитов с такими свойствами и структурой – сложная задача [35]. Такое явление обнаружено как для двойных систем ПП/стеклосфера, так и для тройных систем ПП/СКЭПТ/стеклосфера и ПП/МА-СКЭПТ/стеклосфера при увеличении содержания стеклосферы до 30%масс [47,48]. Также наблюдается синергический эффект повышения ударной вязкости образцов с надрезом при совместном введении в ПП стеклосферы и каучука СКЭПТ. В случае использования МА-СКЭПТ формирование морфологии с инкапсуляцией частиц стеклосферы тонкой оболочкой этого каучука позволяет значительно повысить ударную вязкость полученного композита благодаря улучшению распределения напряжений вокруг частиц стеклосферы [48].

Синергический эффект повышения ударной вязкости также обнаружен в работе [93] при совместном введении в ПП эластомера СКЭПТ и коротких стекловолокон в случае испытания на образцах с надрезом. В то же время введение стекловолокна в смесь ПП/СКЭПТ позволяет значительно повысить модуль упругости и предел текучести при растяжении. Следовательно, полученные композиты обладают повышенной жесткостью и улучшенной ударной вязкостью, хотя при этом резко снижается удлинение при разрыве. В отличие от [93] было обнаружено в [94], что введение коротких стекловолокон в смесь ПП/СКЭПТ приводит к снижению ударной вязкости образцов с надрезом, несмотря на улучшение адгезии «волокно-матрица» благодаря динамическому облучению матрицы. Совместное сочетание ПП со стекловолокном и каучуком СКЭПТ также не вызывает синергического эффекта повышения ударной вязкости [91].

В работе [93] обнаружено, что как для смеси ПП/стекловолокна, так и для композита ПП/СКЭПТ/стекловолокна с увеличением содержания волокон повышается ударная вязкость образцов с надрезом. Аналогичное явление также наблюдается в некоторых работах для смесей ПП/стекловолокна [84,85,100] и ПП/базальтовые волокна [83] при обеспечении хорошей адгезии «волокно-матрица» путем добавления компатибилизатора различной природы. А в работе

[103] испытания на образцах без надреза показали снижение ударной вязкости ПП после введения рубленных базальтовых волокон. Разнообразие результатов испытаний по ударной вязкости волокнистых композитов на основе ПП связано с тем, что на этот показатель влияют многие факторы, такие как: условия и методы испытания, уровень адгезии между компонентами и в основном структура испытуемых образцов. В свою очередь последние определяются природой компонентов, способом их модификации, методами и условиями компаундирования и переработки в конечные изделия.

Таким образом, для достижения оптимального баланса механических свойств композитов ПП/эластомер/наполнитель необходимо контролировать степень диспергирования включений, фазовую морфологию и адгезию между компонентами. В случае традиционных микроразмерных наполнителей из-за низкого аспектного отношения их частиц, чтобы достичь заметного эффекта упрочнения необходимо вводить достаточно большое количество наполнителя, что приводит к ухудшению перерабатываемости и пластичности материала, а также к повышению массы конечных изделий и шероховатости их поверхностей [72]. Исследование возможности решения такой проблемы путем использования наноразмерных наполнителей с высоким аспектным отношением является актуальной и привлекательной задачей.

В последние годы было проведено огромное количество работ, посвященных нанокompозитам на основе ПП. Это обуславливается возможностью создания легких материалов с улучшенными эксплуатационными и физико-механическими характеристиками на основе такого крупнотоннажного полимера с относительно низкой стоимостью. Для получения полимерных нанокompозитов необходимо достичь равномерного распределения наноразмерных частиц наполнителя в матрице. Применяются в основном 3 способа изготовления нанокompозитов на основе термопластов, в том числе и ПП: компаундирование в расплаве, смешение в растворе и *in-situ* полимеризация, среди которых самым распространенным является метод компаундирования в расплаве благодаря его широкому внедрению в промышленности и экологической безопасности [36,73,74].

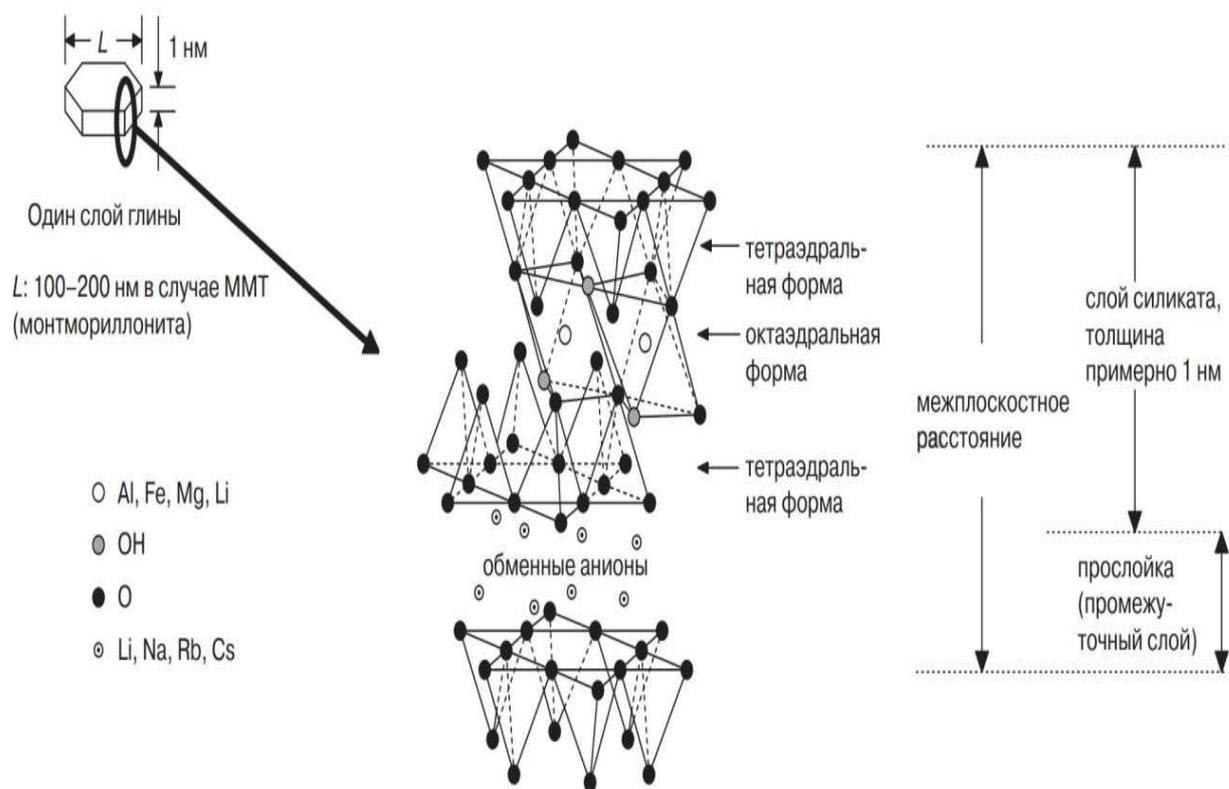


Рис. 2. Структура монтмориллонита

В большинстве работ, посвященных созданию и исследованию нанокompозитов на основе полиолефинов и глинистых наполнителей, используется монтмориллонит (ММТ), кристаллическая решетка которого состоит из слоев толщиной 1 нм, соединенных силами Ван-дер-Ваальса. А между слоями формируются так называемые прослойки. Каждый слой построен из октаэдрального пласта оксида алюминия, соединенного с двумя тетраэдральными пластами диоксида кремния (рис. 2). В результате реакции изоморфного обмена в пределах слоя (например, замена катиона  $Al^{3+}$  на катион  $Mg^{2+}$  или  $Fe^{2+}$ ) накапливается отрицательный заряд, который уравнивается катионами щелочных и щелочноземельных металлов, располагающимися между слоями (т.е. в прослойке). Эти катионы могут участвовать в реакциях ионного обмена с различными неорганическими и органическими катионами, что позволяет проводить различные химические модификации ММТ для, например, повышения его степени совместимости и взаимодействия с различной полимерной матрицей, а также для расширения межслойных расстояний в его частицах [36].

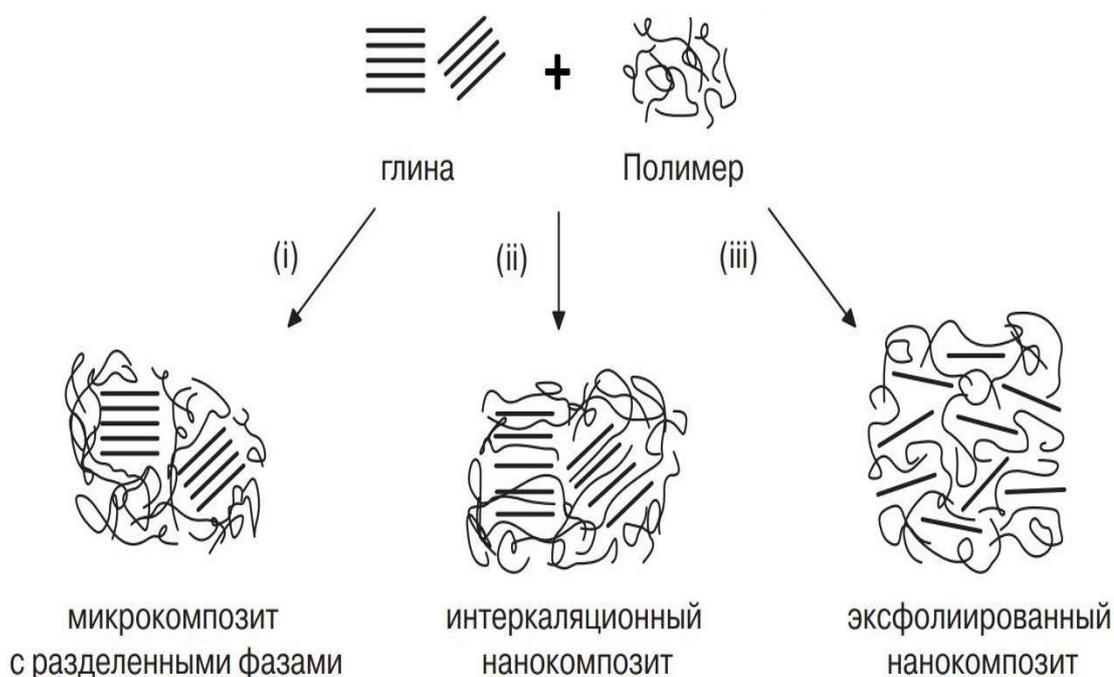


Рис. 3. Возможные структуры наполненных глиной полимерных композитов

В наполненных глиной полимерных композитах, возможно, формируются различные структуры (рис.3): микрокомпозит с разделенными фазами, интеркаляционный нанокомпозит и эксфолированный нанокомпозит. На практике в полученных нанокомпозитах, вероятно, одновременно существуют все эти структуры, доминирующая из которых определяется природой компонентов, способом их модификации, методами и условиями компаундирования и переработки композита в изделия [36,71].

Для формирования нанокомпозитов на основе ПП и глинистых частиц методом компаундирования в расплаве, необходимо [36,71]:

1- Органически модифицировать частицы глины различными поверхностно-активными веществами (ПАВ), чтобы расширить расстояние между слоями частиц для облегчения процесса интеркаляции (проникновения) цепочек ПП в прослойки между ними, а также повысить их совместимость с органической полимерной матрицей. В качестве органоглины наиболее используемым является органоимодифицированный монтмориллонит (ОММТ), полученный за счет частично замены катионов щелочных металлов в прослойке между слоями частиц монтмориллонита (ММТ) алкиламмониевыми катионами (первичными, вторичными или третичными).

2- Применить компатибилизатор, способствующий диффундировать в прослойки между слоями глинистых частиц, а также повысить взаимодействие этих полярных частиц с неполярной ПП матрицей. При этом чаще всего применяется малеинизированный полипропилен (МАПП), эффективность использования которого зависит от его молекулярной массы, молекулярной структуры, а также от содержания в нем группы малеинового ангидрида.

3- Оптимизировать процессы компаундирования и переработки в расплаве (температура, скорость вращения шнека, конфигурация шнека и экструдера).

Наличие ОММТ в кристаллизующихся термопластах, в том числе ПП, может оказывать значительное влияние на формирование кристаллической фазы. Было доказано, что частицы ОММТ выступают в качестве гетерогенных нуклеаторов, которые вызывают ускорение процесса кристаллизации. При этом существенно увеличивается скорость образования кристаллитов ПП  $\alpha$ -формы, а скорость формирования кристаллитов  $\beta$ -формы практически постоянна. В нанокompозитах ПП/ОММТ кристаллические ламели формируются, в основном, вокруг распределенных частиц ОММТ. А затем образуемые сферолиты располагаются неупорядоченно из-за наличия частичек глины в межфибрилярном пространстве. В общем, по сравнению с исходным ПП, нанокompозиты ПП/ОММТ обладают значительно улучшенной жесткостью и прочностью при относительно малом содержании ОММТ (не более 5% масс.). В то же время удлинение при разрыве уменьшается незначительно [36]. С другой стороны влияние ОММТ на ударопрочность ПП более сложно из-за слишком много факторов, от которых зависит этот показатель. В некоторых работах наблюдали улучшение ударопрочности при достижении хорошей степени диспергирования частиц ОММТ в ПП матрице, что объясняется способностью наноразмерных частиц препятствовать распространению трещин. При этом существует оптимальное содержание ОММТ, при превышении которого ухудшается ударопрочность из-за повышения вероятности образования агломератов крупного размера. Тогда как в других работах, наоборот, обнаружили снижение ударопрочности ПП после введения в ОММТ, что объясняется

деструкцией органических модификаторов в ОММТ и/или деструкцией используемого compatibilizatora МАПП в процессах компаундирования и переработки. Поэтому чтобы достичь оптимального баланса жесткости и ударопрочности в большинстве случаев приходится дополнительно вводить эластомер различной природы в систему ПП/ОММТ. Ниже рассматриваются работы, посвященные композитам ПП/эластомер/ОММТ.

В работе [56] показано, что в случае систем ПП/СЭО/ОММТ без добавления compatibilizatora частицы ОММТ предпочтительно распределяются в эластомерной фазе. По мнению авторов, одна из причин такого явления связана с тем, что при одновременной загрузке компонентов в экструдер частицы ОММТ локализуются в СЭО фазе, которая расплавляется намного раньше ПП матрицы. Инкапсуляция частиц ОММТ эластомером также наблюдается в композите ПП/СЭО/МА-СЭО/ОММТ (МА-СЭО как compatibilizator), что благоприятствует улучшению ударной вязкости. В то же время для композита ПП/СЭО/МАПП/ОММТ (МАПП как compatibilizator) обнаружили отдельное распределение частиц ОММТ и СЭО в ПП матрице, что считается причиной снижения ударной вязкости этого композита по сравнению с композитами ПП/СЭО/ОММТ и ПП/СЭО/МА-СЭО/ОММТ. С другой стороны, как сказано ранее, морфология с отдельным распределением частиц эластомера и наполнителя в ПП матрице могла бы благоприятствовать повышению модулей упругости композита при растяжении и изгибе. Однако эти показатели у композита ПП/СЭО/МАПП/ОММТ и смеси ПП/СЭО мало отличаются друг от друга, что объясняется использованием неподходящего МАПП со слишком высоким содержанием в нем групп малеинового ангидрида (8–10%).

Добавление ОММТ в смесь ПП/СЭО приводит к снижению размера частиц эластомерной фазы [56,58,59,61,62]. Это, по мнению авторов, связано с увеличением вязкости расплава матрицы и/или с «барьерным эффектом» частиц ОММТ, препятствующим слиянию капель расплава эластомера при компаундировании и переработке. Во многих случаях уменьшение размера частиц эластомера может вызвать значительное улучшение ударопрочности композита.

В отличие от [56] для изготовления композитов ПП/СЭО/ОММТ/МАПП в работах [61,62] использовали МАПП с содержанием групп малеинового ангидрида около 1%масс. Обнаружено, что введение 1–3%масс ОММТ приводит к быстрому увеличению модулей упругости при растяжении и изгибе, которые только умеренно повышаются при дальнейшем введении ОММТ до 7%масс. Последнее, вероятно, связано с уменьшением аспектного отношения частиц ОММТ (отношение длины к толщине частицы) из-за их агрегации при высоких концентрациях в композите. Кроме того, поскольку введение ОММТ в композите проводили через стадию изготовления суперконцентрата МАПП/ОММТ (с отношением 1:1), увеличение содержания ОММТ влечет за собой увеличение содержания компатибилизатора МАПП, что может отрицательно влиять на жесткость материала из-за низкого модуля у МАПП по сравнению с исходным ПП. Добавление ОММТ (до 1%масс) в смесь ПП/СЭО приводит к увеличению предела текучести при растяжении, однако при дальнейшем добавлении ОММТ до 7%масс этот показатель мало изменяется. В то же время наблюдали резкое увеличение ударной вязкости композитов ПП/СЭО/МАПП/ОММТ при высоком содержании СЭО (30–40%масс.) с введением 2–3%масс ОММТ по сравнению со смесью ПП/СЭО, что, вероятно, связано со снижением размера частиц СЭО.

Композиты ПП/СЭО/МАПП/ОММТ также были исследованы в работах [63,64,65]. Показано, что частицы эластомерной фазы в полученных методом литья под давлением образцах имеют меньшие размеры и более аспектное отношение, чем в экструзионных образцах [63]. Применение высокомолекулярного ПП позволяет увеличению степени диспергирования и эластомерной фазы и частиц ОММТ. Однако чем больше содержание ОММТ, тем слабее влияние молекулярной массы ПП матрицы на диспергирование эластомерной фазы. А чем выше содержание октеновых звеньев в СЭО, тем меньше средний размер и выше аспектное отношение его частиц в нанокompозитах. Следовательно, с увеличением молекулярной массы ПП и содержания октеновых звеньев в СЭО повышается ударная вязкость композита при комнатных температурах [64], а также снижается температура хрупко-пластичного перехода [65]. Было доказано, что по сравнению

с реакторными термоэластопластами, использование экструзионных термоэластопластов (т.е. экструзионных смесей ПП/эластомер) с близким модулем и содержанием эластомерной фазы позволяет создать наполненные ОММТ-ом нанокompозиты с более улучшенным балансом механических свойств [64].

Изготовление нанокompозитов на основе ПП и глинистых частиц двухстадийным методом компаундирования в расплаве с предварительным получением суперконцентрата (МАПП+ОММТ) позволяет достичь высокой степени диспергирования частиц ОММТ в неполярной ПП матрице. При этом важную роль играют природа выбранного МАПП, а также состав и режим изготовления суперконцентрата [36].

В работе [67] использовали реакторный полипропиленовый термоэластопласт (РТЭПП) для изготовления композитов РТЭПП/ОММТ/МАПП. Обнаружили, что с увеличением отношения МАПП к ОММТ частицы эластомерной фазы в литевых образцах более вытянуты вдоль направления течения расплава в форме, а также более диспергированы в ПП матрице. Последнее явление, по мнению авторов, связано с повышением степени эксфолиации частиц ОММТ, что усиливает «барьерный эффект», препятствующий слиянию (коалесценции) капель расплава эластомера при компаундировании и переработке. В то же время, наоборот, присутствие эластомера отрицательно влияет на процесс диспергирования (расслаивание) частиц ОММТ. С увеличением отношения МАПП к ОММТ заметно увеличиваются модуль упругости и предел текучести нанокompозитов РТЭПП/ОММТ/МАПП. Однако интересно, что в отличие от других работ [56,61,63,64,65] в этой работе с увеличением содержания ОММТ слегка снижается ударная вязкость нанокompозитов. Авторы считали, что причина такого различия заключается в использовании разных полимерных матриц ПП/эластомер. В ранее рассмотренных работах [56,61,63,64,65] использовали экструзионные смеси ПП/эластомера, в которых распределены относительно крупные частицы эластомерной фазы, которые заметно диспергированы после введения ОММТ, что приводит к повышению ударной вязкости композита. А в

работе [67] использовали реакторный полипропиленовый термоэластопласт (РТЭПП), в котором распределены достаточно маленькие частицы эластомера (т.е. дисперсность эластомерной фазы уже достаточно высока). Такой РТЭПП обладает относительно высокой ударной вязкостью, которая при введении ОММТ не улучшается, а, наоборот, слегка снижается из-за сокращения при этом пластических зон.

В работе [58] обнаружено, что в нанокompозитах ПП/СКЭП/МАПП/ОММТ частицы ОММТ предпочтительно находятся на границе между ПП матрицей и эластомерной фазой. С увеличением содержания ОММТ (до 6,7%масс) увеличивается модуль упругости. При этом ударная вязкость образцов без надреза при  $-18^{\circ}\text{C}$  мало изменяется, тогда как в случае образцов с надрезом ударная вязкость при той же температуре заметно снижается, несмотря на уменьшение среднего размера частиц эластомерной фазы СКЭП при увеличении содержания введенного ОММТ.

Органические модификаторы в ОММТ и компатибилизаторы (например, МАПП) могут играть роль поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих поверхностное натяжение, и, следовательно, облегчается процесс диспергирования эластомерной фазы [58]. Однако термическая и термоокислительная деструкция этих веществ во время компаундирования и переработки в расплаве, возможно, приводит к снижению расстояния между слоями частиц ОММТ в композите по сравнению с исходным ОММТ. Это вызывает смещение положения характерного пика на рентгенолучевых дифракционных диаграммах в сторону больших углов, что наблюдается при исследовании композитов ПП/СКЭПТ/ОММТ/МАПП в работе [59].

За последние пятнадцать лет также было проведено много исследований, посвященных созданию нанокompозитов на основе ПП и нанокуглерода различного типа. К последним относятся углеродные нанотрубки (УНТ), нановолокна (УНВ), наночешуйки (УНЧ), графен, фуллерен, наноалмаз. При этом наиболее используемыми в качестве нанопополнителя для термопластов являются УНТ, как однослойные (ОУНТ) так и многослойные (МУНТ).

Благодаря превосходным механическим свойствам и высокому аспектному отношению УНТ являются отличными наполнителями для упрочнения полимеров при обеспечении достаточно высокой степени их диспергирования и равномерного распределения в матрице. Однако из-за высокой поверхностной энергии и сильных внутренних сил Ван-дер-Ваальса, УНТ склоняются к ассоциации и запутыванию друг с другом [68,73,74]. Поэтому трудно достичь высокой степени диспергирования УНТ в неполярных термопластах, в том числе ПП, при компаундировании в расплаве из-за более вероятности образования агломератов УНТ, для диспергирования которых одних сдвиговых напряжений при смешивании в расплаве оказывается недостаточно. Хотя в [74] сказано о возможности проникновения макромолекул ПП в агломераты УНТ с последующим их расширением.

С целью повышения степени диспергирования и распределения УНТ в ПП матрице, а также улучшения взаимодействия между ними, были исследованы и разработаны следующие способы [74]: 1- химическая и/или физическая обработка поверхности УНТ, 2- применение поверхностно-активных веществ, 3- использование компатибилизатора (совместителя), 4- комбинирование этих способов. Аналогичные методы также применяются для других видов нанотрубок как УНВ, УНЧ, графен [69, 76].

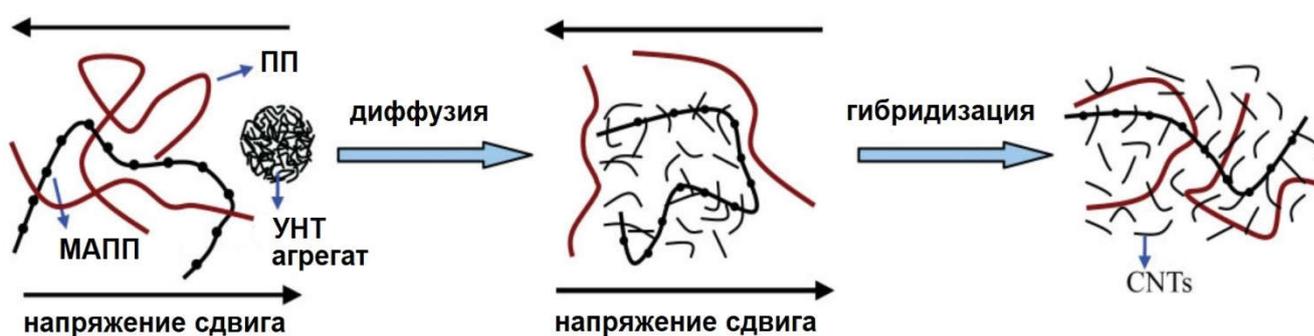


Рис. 4. Схема процесса компаундирования ПП и УНТ в расплаве с использованием МАПП как компатибилизатор [74]

Химическая обработка УНТ перед компаундированием в расплаве с ПП может приводить к образованию дефектов в этих нанотрубках, что могло бы ухудшить механические свойства полученного композита. Поэтому многие исследователи предпочитают использовать компатибилизатор, например МАПП.

Формирование водородных связей между карбоксильными и/или гидроксильными группами на поверхности УНТ и группами малеинового ангидрида в МАПП стабилизирует морфологию и улучшает взаимодействие между ПП матрицей и УНТ, и, следовательно, способствует хорошему диспергированию УНТ (рис. 4). Было сделано предположение, что в ПП/УНТ нанокompозитах многие УНТ, возможно, стали «связывающими мостиками» между кристаллическими сферолитами, а также между межламельными аморфными областями. Такие «мостики» повышают ударопрочность материала [75].

Введение малого количества наночастиц различного типа в смесь ПП/эластомер при достижении хорошей степени их диспергирования и распределения приводит к заметному повышению жесткости, но как обычно, к снижению удлинения при разрыве [68,72,77]. При этом характер изменения ударной прочности оказывается более сложным из-за ее зависимости от многих факторов, влияющих на формирование морфологии в конечных изделиях.

В последние годы также появилась тенденция создания гибридных композитов путем одновременного введения в ПП нано- и микроразмерных волокнистых наполнителей, например ПП/ММТ/Стекловолокна [78], ПП/ОММТ/БВ [79], ПП/УНВ/БВ [103], ПП/УНТ/Стекловолокна [80,81].

В заключение разделов 1.1 и 1.2 можно сказать, что создание композитов на основе ПП с оптимальным балансом механических свойств (в первую очередь, жесткости и ударной прочности) путем совместного введения эластомера и жесткого минерального наполнителя является притягивающей задачей для исследователей. Несмотря на большое количество проведенных работ, посвященных этой проблеме, остаются многие вопросы о связи между структурой и механическими свойствами таких многокомпонентных композитов. Кроме того, в последние годы появились многие новые модификаторы, такие как металлоценовые эластомеры с улучшенными структурными характеристиками, а также наноразмерные наполнители, что открывает возможность создавать легкие нанокompозиты с широким спектром механических свойств. В связи с этим часть настоящей работы посвящается этой интересной проблеме.

### **1.3. Многократная переработка полимерных материалов на основе полипропилена**

В настоящее время значительное потребление синтетических термопластов вызывает угрозу для окружающей среды, так как их отходы после эксплуатации долго разлагаются под условием простого захоронения на мусорных свалках. Чтобы решить эту проблему, многие государства поддерживают исследования в области повторного использования полимерных отходов, необходимость чего также связана с дефицитом полимерного сырья [104,105,122]. В последние годы ПП и композиты на его основе все более применяются и постепенно вытесняют многие материалы в различных областях промышленности [121], что также вызывает необходимость повышения степени их повторной переработки.

Отходы пластических масс можно разделить на 3 группы [107]: 1- технологические отходы производства; 2- отходы производственного потребления; 3- отходы общественного потребления. При подготовке к повторной переработке на последнем этапе термопластичные отходы обычно подвергаются экструзии с последующей грануляцией. Затем переработка этих отходов в изделия часто проводится методом экструзии или литья под давлением, т.е. эти материалы вновь подвергаются действию высокой температуры и механических нагрузок. Поэтому многие исследователи использовали многократную экструзию [109-111,115,118,120-122,124,131-133,135,136] или многократное литье под давлением [113,116,123,125] для симуляции (моделирования) процесса повторной переработки ПП. В некоторых работах [117,119] сочетали многократную переработку в расплаве и ускоренное старение в термошкафу для симуляции в лабораторных условиях и периода переработки и периода эксплуатации материала.

Под действием высокой температуры и напряжений сдвига при многократной переработке ПП в расплаве методом экструзии или литья под давлением происходят разрывы цепей макромолекул, что приводит к снижению молекулярной массы ПП, и, следовательно, к увеличению значения показателя текучести расплава (ПТР). Такой вывод был высказан во многих работах [109-111,113,118,120]. При этом разрывы цепей происходят преимущественно в

высокомолекулярных фракциях, к концентрации которых более чувствительна среднемассовая молекулярная масса  $M_w$ . Поэтому в [109,110,120,124] наблюдается более быстрое снижение  $M_w$  по сравнению со среднечисловой молекулярной массой  $M_n$ , и как следствие, падение полидисперсности (отношения  $M_w/M_n$ ). С увеличением циклов переработки, молекулярно-массовое распределение ПП смещается в сторону более низкой молекулярной массы.

В работах [109,113,114] методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что при повторной экструзии ПП разных промышленных марок их окисление происходило с низкой степенью благодаря тому, что, во-первых, в ПП таких марок содержатся антиоксиданты (стабилизаторы), замедляющие процесс окисления полимерной матрицы, и, во-вторых, малое количество кислорода внутри экструдера. Тогда как в работе [110] использовали в качестве объекта исследования нестабилизированный ПП (т.е. в нем нет каких-либо антиоксидантов), и после многократной экструзии обнаружили очевидное повышение интенсивности полос, характерных для карбонильных групп  $C=O$  и двойной связи  $C=C$ , что свидетельствует о значительном окислении ПП матрицы.

Окисление ПП является радикально-цепным процессом, состоящим из следующих стадий: инициирования, роста цепи реакций и обрыва цепи реакций. На рис. 5. представлена схема цикла термоокисления полиолефинов, в том числе ПП [106,110].

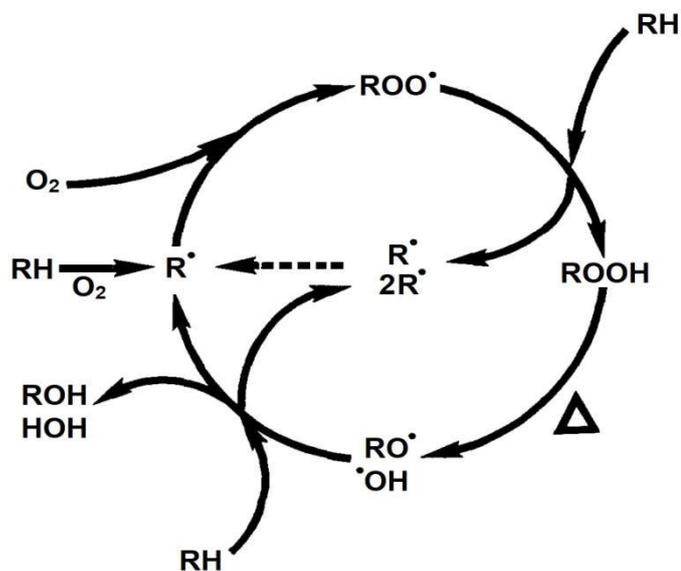
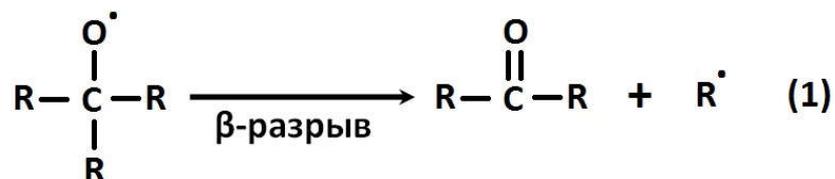
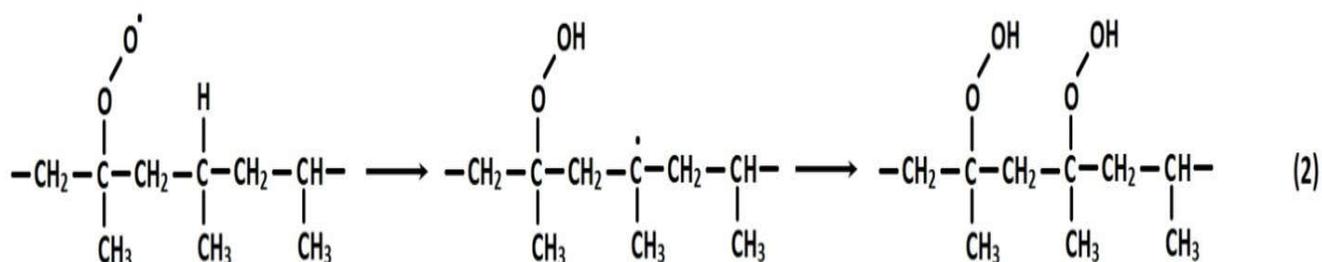


Рис. 5. Цикл термоокисления полиолефинов

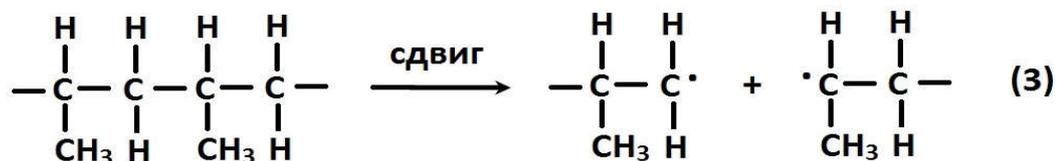
В случае ПП наиболее важной в представленном выше цикле является реакция  $\beta$ -расщепления третичных алкоксильных радикалов  $RO^*$ , приводящая к разрыву цепи макромолекулы (реакция 1).



Более того, при окислении ПП образование гидропероксидных последовательностей на основной полимерной цепи является предпочтительным из-за шестичленного переходного состояния (реакция 2), что значительно облегчает процесс окислительной деструкции [106].



При переработке ПП растворенный в его расплаве кислород быстро расходуется, а следующая порция кислорода доставляется слишком медленно из-за трудности диффузии. Поэтому концентрация алкильных радикалов  $R^*$  гораздо выше, чем пероксидных  $ROO^*$ . А фрагментация алкильных радикалов  $R^*$  также ведет к уменьшению молекулярной массы полимера. Алкильные радикалы  $R^*$  могут образовываться под действием высоких усилий сдвига во время переработки (реакция 3) [106].



Чтобы замедлить процесс деструкции при компаундировании и переработке, а также в периоде эксплуатации изделий, в промышленные полиолефины всегда вводят стабилизаторы различного типа (до 2% масс), принципы работы которых схематически представлены на рис. 6 [106].

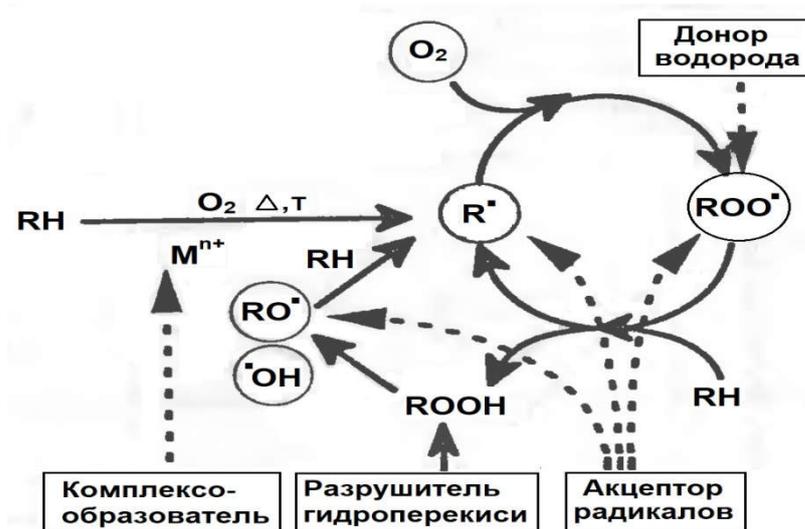


Рис. 6. Схема ингибирования термоокислительной деструкции [106]

Таким образом, в случае промышленного стабилизованного ПП доминирующим механизмом деструкции при многократной переработке в расплаве является разрыв цепи из-за термомеханических действий, а не термоокисления. А в случае нестабилизованного ПП очевидно быстро происходят и термоокислительная и термомеханическая деструкция. Помимо таких факторов как молекулярные характеристики ПП, остаток катализаторов полимеризации, условия переработки (температура, уровень механических напряжений сдвига, конструкция оборудования), важно учитывать и применяемые системы стабилизаторов (их природа и концентрация) при изучении деструкции промышленных термопластов в процессе многократной переработки.

В [108] показано, что после многократной экструзии ПП становится более чувствительным к термоокислению из-за того, что, во-первых, стабилизаторы (антиоксиданты) расходуются при каждом цикле, и, во-вторых, при этом частично образованные кислородосодержащие функциональные группы и двойные связи ускоряют процесс окисления. Авторы работы [111] считали, что необходимо вводить дополнительные стабилизаторы сразу в первом цикле повторной экструзии, чтобы поддержать стабильность материала не только в этом цикле, но и в следующих циклах. Повторная стабилизация термопластов для рециклинга является необходимой, особенно в случае, когда отходные материалы, полученные из изделий короткого срока эксплуатации (например, упаковки), вновь перерабатываются в изделия долгосрочной эксплуатации [112].

Уменьшение молекулярной массы ПП при многократной переработке в расплаве, с одной стороны вызывает ослабление связей между кристаллическими областями из-за повышения легкости распутывания цепей в аморфных областях между ними, а также из-за уменьшения числа «проходных» макромолекул, которые входят в состав многих кристаллических областей. Это приводит к снижению удлинения и прочности при разрыве, что обнаружили и обсудили в ряде работ [113,115,123]. С другой стороны, увеличение подвижности макромолекул при этом благоприятствует кристаллизации ПП и вызывает увеличение степени кристалличности [111,113,115,121], что поддерживает (или даже увеличивает) модуль упругости и предел текучести ПП при первых циклах многократной переработки. Естественно, после достаточно числа циклов переработки из-за серьезной деструкции ПП все механические свойства ухудшаются.

Как ранее сказано, на практике ПП более применяется в виде композитов с различными модификаторами, например: ПП/эластомер, ПП/наполнитель, ПП/эластомер/наполнитель и т.д. В качестве эластомера обычно используют каучуки СКЭП, СКЭПТ, СБС, СЭБС, СЭО. А в качестве жестких включений применяются не только традиционные микроразмерные наполнители (например, тальк, мел), но и наноразмерные наполнители, которые в последние годы все более распространяются. Проблема повторной переработки таких систем также привлекает внимание многих исследователей.

Нет общей закономерности влияния повторной переработки на теплофизические и механические свойства композитов на основе ПП из-за их зависимости от многих факторов, таких как природа и состав композита, условия повторной переработки (напряжения сдвига, температура, число циклов переработки), природа примесей и т.д. При многократной переработке в расплаве этих композитов под действием высоких напряжений сдвига при высокой температуре, возможно, одновременно происходят термическая, термоокислительная и термомеханическая деструкции полимерной матрицы, а также изменение морфологии включений (изменение размера и формы частиц, характер их распределения в матрице) [122].

Многokратная экструзия композитов на основе ПП приводит к деструкции полимерной матрицы по механизму разрыва цепей без значительного окисления, что отрицательно влияет на многие свойства после достаточно числа циклов повторной переработки [121-125,131,134,136]. Однако с увеличением числа циклов повторной переработки улучшается характер распределения и диспергирования включений (эластомера и/или наполнителя) в ПП матрице, что может компенсировать снижение механических свойств из-за деструкции. В [124] обнаружено, что при многokратной переработке смесей ПП/эластомер и композитов ПП/эластомер/наполнитель, в отличие от ПП матрицы молекулярная масса эластомера мало изменена.

Как известно, в последние годы все более распространяются нанокompозиты на основе ПП и глинистых частиц, для создания которых методом компаундирования в расплаве часто приходится использовать не только органически модифицированные глины, но и компатибилизаторы (например, МАПП). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в органоглине и МАПП могут ускорить процессы окисления и деструкции ПП матрицы при повторной переработке, что наблюдается в работах [137,138]. Тогда как, наоборот, в [132,133] сказано, что частицы органоглины при высокой степени диспергирования в ПП матрице могут замедлить термоокислительную деструкцию нанокompозитов. В связи с этим, учитывая разнообразные выпускаемые марки органоглины и компатибилизатора, часть настоящей работы посвящена исследованию влияния многokратной экструзии на структуру и свойства ПП и наполненных органоглиной композитов на его основе.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристики исходных материалов

#### 2.1.1. Полипропилен

В работе в основном использовали полипропилен марки PPG1035-08 «Ставролен» (обозначается ПП), в котором содержатся термостабилизатор и стабилизатор процесса (антиоксиданты), а также антикоррозионная добавка. Эту марку можно использовать для изготовления изделий методом экструзии, литья под давлением и термоформования. В табл. 1 приведены основные свойства ПП этой марки.

Табл. 1. Характеристики ПП марки PPG1035-08

№	Наименование показателей	Единица измерения	Норма	Результат анализа
1	Показатель текучести расплава при P=2,16 кг, T=230°C	г/10 мин	3,0 – 4,0	3,2
2	Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, не более	%	± 10	5,0
3	Предел текучести при растяжении, не менее	МПа	32	33,0
4	Относительное удлинение при пределе текучести, не менее	%	7	15
5	Массовая доля летучих, не более	%	0,09	0,04
6	Массовая доля изотактической фракции	%	Не норм.	Не норм.
7	Запах и прикус водной вытяжки, не более	Балл	1	0,0

При изготовлении композитов для сравнения также использовали полипропилен марки PPG1250-20 «Ставролен» (обозначается ПП<sub>1</sub>), характеристики которого представлены на табл. 2

Табл. 2. Характеристики ПП марки PPG1250-20

№	Наименование показателей	Единица измерения	Норма	Результат анализа
1	Показатель текучести расплава при P=2,16 кг, T=230°C	г/10 мин	22 – 25	25
2	Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, не более	%	± 10	5
3	Предел текучести при растяжении, не менее	МПа	Не норм.	32
4	Относительное удлинение при пределе текучести, не менее	%	Не норм.	12
5	Массовая доля летучих, не более	%	0,09	0,04
6	Массовая доля изотактической фракции, не менее	%	97	98

### 2.1.2. Металлоценовые этиленпропиленовые эластомеры

В качестве модификатора ударной прочности использовали в основном металлоценовый этиленпропиленовый эластомер марки Vistamaxx 6102 «ExxonMobil» (обозначается мЭПЭ), макромолекулы которого состоят в основном из изотактических пропиленовых цепей (84%масс) со случайным распределением этиленовых звеньев (16%масс). Этот эластомер обладает отличной эластичностью, ударопрочностью в сочетании с высокой прочностью расплава и хорошей адгезией

с традиционными и металлоценовыми ПП и ПЭ. По рекомендации производителя эластомер мЭПЭ отлично подходит для компаундирования с полиолефинами при создании материалов с балансом механических свойств. Основные характеристики этого эластомера представлены в табл. 3.

Табл. 3. Характеристики металлоценового этиленпропиленового эластомера марки Vistamaxx 6102 «ExxonMobil»

№	Наименование показателей	Единица измерения	Значение
1	Плотность	г/см <sup>3</sup>	0,862
2	Показатель текучести расплава при 230 <sup>0</sup> С и нагрузке 2,16 кг	г/10мин.	2,8 – 3
3	Содержание этиленовых звеньев	%масс.	16
4	Прочность при разрыве	МПа	> 6,89
5	Удлинение при разрыве	%	> 2000
6	Температура размягчения по Вика	<sup>0</sup> С	52,2

При изготовлении смесей с ПП для сравнения также использовали металлоценовый этиленпропиленовый эластомер марки Vistamaxx 6202 «ExxonMobil» (обозначается мЭПЭ<sub>1</sub>), который является аналогом марки Vistamaxx 6102 по структуре. Эти марки отличаются друг от друга молекулярной массой. Основные характеристики эластомера мЭПЭ<sub>1</sub> приведены в табл. 4.

Табл. 4. Характеристики металлоценового этиленпропиленового эластомера марки Vistamaxx 6202 «ExxonMobil»

№	Наименование показателей	Единица измерения	Значение
1	Плотность	г/см <sup>3</sup>	0,863
2	Показатель текучести расплава при 230 <sup>0</sup> С и нагрузке 2,16 кг	г/10мин.	20
3	Содержание этиленовых звеньев	%масс.	15
4	Прочность при разрыве	МПа	> 5,50
5	Удлинение при разрыве	%	> 2000
6	Температура размягчения по Вика	<sup>0</sup> С	47,2

### 2.1.3. Этиленпропилендиеновый каучук

В работе также был использован этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ) марки Vistalon 1703P «ExxonMobil» при изготовлении смеси ПП/СКЭПТ для сравнения со смесями ПП/мЭПЭ и ПП/мЭПЭ<sub>1</sub>. Этот каучук содержит 77% масс этиленовых звеньев и выпускается в виде гранула со значением ПТР=2,6 г/10мин.

### 2.1.4. Малеинизированный полипропилен

В качестве компатибилизатора использовали малеинизированный полипропилен (МАПП) марки Exxelor PO 1020 «ExxonMobil». Этот МАПП представляет собой гомополипропилен с привитым малеиновым ангидридом. Основные характеристики МАПП представлены в табл. 5.

Табл. 5. Характеристики малеинизированного полипропилена марки Exxelor PO 1020 «ExxonMobil»

№	Показатели	Единица измерения	Значение
1	Плотность	г/см <sup>3</sup>	0,900
2	Показатель текучести расплава (ПТР) при 230 <sup>0</sup> С и 2,16 кг	г/10 мин	430
3	Степень прививки МА (в пределах 0,5 – 1% масс.)		Высокое
4	Массовая доля летучих, не более	%	0,3
5	Пиковая температура плавления (на ДСК диаграмме)	<sup>0</sup> С	162

### 2.1.5. Органоглина

При разработке нанокompозитов в качестве наполнителя использована органофильная глина марки МОНАМЕТ 101 «Метаклэй», которая представляет собой органомодифицированный монтмориллонит (ОММТ) в виде порошка от серо-белого до бело-желтого цвета. По рекомендации производителя эта марка органоглины может применяться в качестве добавки для полимеров с целью придания комплекса новых свойств материалам на основе широко известных

полимеров, а также для усиления многих свойств (физико-механических, барьерных и мн. др.). Основные характеристики этой органоглины представлены в табл. 6.

Табл. 6. Показатели качества органоглины марки МОНАМЕТ 101

№	Показатель	Единица измерения	Значение	Примечание
1	Влагосодержание (массовая доля влаги)	%	0 – 4	
2	Потери при прокаливании (Массовая доля)	%	35 – 45	
3	Насыпная плотность	г/см <sup>3</sup>	0,40–0,55	
4	Коэффициент седиментации в о-ксилоле		0,90–1,00	
5	Пластическая вязкость 6% суспензии в о-ксилоле	сПуаз	> 4,0	
6	Динамическая вязкость 6% суспензия в о-ксилоле	сПуаз	> 6,0	
7	Расстояние между отдельными слоями органоглины (межплоскостное расстояние)	нм	3,6–4,2	
8	Размер частиц в порошке (крупность помола)	мкм	< 125	
9	Массовая доля монтмориллонита	%	> 60	В очищенной глине до проведения органо- обработки
10	Емкость катионного обмена (ЕКО) глины	Мг-экв/100 г алюмосиликат		
11	Количество песка	%	< 1	

## 2.1.6. Базальтовое волокно

В качестве армирующего волокнистого наполнителя использовали рубленые базальтовые волокна (БВ) марки KB02 «Каменный век», которые по рекомендации производителя могут применяться для создания композиционных материалов с различными полимерными матрицами, в том числе и полипропиленом. Основные технические характеристики базальтовых волокон этой марки представлены в табл. 7.

Табл. 7. Технические характеристики рубленого базальтового волокна KB02

№	Показатель	Значение
1	Диаметр монофиламента, мкм	13–14
2	Длина отрезка, мм	3,2
3	Непрорубы	< 3%
4	Тип и содержание замасливателя, %масс.	Силановый, $\geq 0,4$
5	Влажность, %масс.	< 0,1

## 2.2. Способы изготовления композитов и образцов для исследования

### 2.2.1. Способы изготовления смесей и композитов

Исследуемые смеси и композиты на основе ПП в настоящей работе получали двухстадийным методом компаундирования в расплаве в лабораторном двухшнековом экструдере. При этом на первой стадии изготавливали концентраты и/или суперконцентраты, которые затем смешивали с исходными компонентами и нужными добавками на второй стадии для получения конечных смесей и композитов с заданными составами.

Суперконцентраты (МАПП+30%масс.ОММТ), (МАПП+20%масс.ОММТ) и (ПП+20%масс.ОММТ) получали в двухшнековом экструдере ALLOY MACHINERY PSM30 завода COMPOLY (диаметр шнека 31,2 мм, отношение L/D=40) при скорости вращения шнека 150 об/мин и температурах по зонам 80/130/180/220/220/220/220/220/220/220/230<sup>0</sup>С.

Суперконцентрат (ПП+50%масс.мЭПЭ) изготавливали в лабораторном двухшнековом экструдере (диаметр шнека 30 мм, отношение L/D=15) при

температурах по зонам 210-220-210<sup>0</sup>С (2 зоны нагрева и головки, соответственно) и скорости вращения шнека 85–90 об/мин. Конечные исследуемые смеси ПП/мЭПЭ и наполненные композиты были изготовлены на том же лабораторном двухшнековом экструдере при таком же режиме.

Цикл изготовления смесей, концентратов, суперконцентратов и композитов включает следующие стадии:

- Смешивание сухих компонентов в емкости для получения предварительной механической смеси со следующим ее экструдированием через двухшнековый экструдер;
- Вытягивание выходящего экструдата (стренги) из головки экструдера через водную ванну для охлаждения.
- Грануляция стренг и сушка полученных гранул.

## **2.2.2. Способы изготовления образцов для испытаний**

### **2.2.2.1. Метод литья под давлением**

В работе большинство образцов для физико-механических испытаний получается методом литья под давлением на термопластавтомате KuASY при следующем режиме:

- Температура цилиндра по зонам: 190-210-235<sup>0</sup>С;
- Температура формы: 40<sup>0</sup>С;
- Давление впрыска: 1110 бар;
- Время выдержки под давлением: 10 с;
- Время охлаждения: 30 с.

При этом получали лопатки для испытания на растяжение, бруски с надрезом и без надреза для определения ударной вязкости.

### **2.2.2.2. Метод горячего прессования**

В работе методом горячего прессования изготавливали образцы в виде пластины для механических испытаний материалов после многократной экструзии. Таким методом также получали пленки для исследования ИК спектра материалов. Прессование таких образцов проводили на лабораторном прессе марки МПП-20. Конкретные режимы прессования описываются ниже:

#### а) Изготовление пластины для механических испытаний

- Пресс-форма размером 100x100x0,5 мм (рамка) с навеской материала внутри помещается между двумя полиимидными пленками, затем устанавливается в пресс при температуре 200<sup>0</sup>С. Плиты пресса сближаются до смыкания и нагреваются до температуры прессования 220<sup>0</sup>С.

- Пресс-форма выдерживается в прессе 10 минут под удельным давлением 40 кгс/см<sup>2</sup> (4 МПа). Затем увеличивается удельное давление до 120 кгс/см<sup>2</sup> (12 МПа) и выдерживается в течение 5 минут под этим давлением. После этого, не снижая давления, пресс-форма охлаждается до 45<sup>0</sup>С со скоростью (20 ± 5) <sup>0</sup>С/мин.

#### б) Изготовление пленки для исследования инфракрасного спектра

Метод изготовления пленки для исследования ИК спектра аналогичен методу изготовления пластины. Но во избежание дополнительного окисления, выбирали температуру прессования 200<sup>0</sup>С и общее время выдержки под давлением только 5 минут (3 минут – под 40 кгс/см<sup>2</sup> и 2 минут – под 120 кгс/см<sup>2</sup>).

### **2.3. Методы исследования**

#### **2.3.1. Метод определения показателя текучести расплава**

Определение показателя текучести расплава (ПТР) полипропилена и исследуемых материалов на его основе проводили на капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-М при температуре 230<sup>0</sup>С и нагрузке 2,16 кг в соответствии с ГОСТ 11645-73.

#### **2.3.2. Метод изучения термостабильности расплава**

Изучение термостабильности расплава ПП и исследуемых материалов на его основе также проводили на капиллярном вискозиметре ИИРТ-М. При этом определяли ПТР материалов после разного времени выдержки в цилиндре вискозиметра при 230<sup>0</sup>С. По изменению значения ПТР оценивали термостабильность расплава материала при данных условиях.

### 2.3.3. Метод испытания на растяжение

В работе основные механические показатели при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 на разрывной машине Р-5 «Точприбор», которая имеет широкий набор скоростей раздвижения зажимов, а также соединяется с компьютером для автоматической записи данных измерения. Были определены следующие показатели:

- Предел текучести при растяжении ( $\sigma_T$ ), МПа;
- Относительное удлинение при пределе текучести ( $\epsilon_T$ ), %;
- Прочность при разрыве ( $\sigma_p$ ), МПа;
- Относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ), %;
- Модуль упругости при растяжении (E), МПа.

В основном испытание проводили на больших образцах в виде лопатки толщиной 4 мм, шириной 10 мм и рабочей длиной 60 мм (а габаритной длиной – 150 мм). Эти образцы получали методом литья под давлением. При этом модуль упругости определяли при медленной скорости раздвижения зажимов, равной 2 мм/мин, а остальные показатели – при скорости 50 мм/мин.

При исследовании изменения механических свойств материала после многократной экструзии испытание на растяжение проводили на маленьких образцах в виде лопатки толщиной 0,5-0,7 мм, которые отрезали специальным фигурным ножом из изготовленной пластины методом горячего прессования. При этом модуль упругости определяли при скорости раздвижения зажимов, равной 0,5 мм/мин, а остальные показатели – при скорости 10 мм/мин.

### 2.3.4. Метод определения ударной вязкости

В работе для исследуемых материалов проводили определение ударной вязкости по Шарпи на образцах с надрезом и без надреза в соответствии с ГОСТ 4647-80 с помощью маятникового копра. Сущность метода заключается в испытании, при котором образец, лежащий на двух опорах, подвергается удару маятника, причем линия удара находится посередине между опорами и непосредственно напротив надреза у образцов с надрезом.

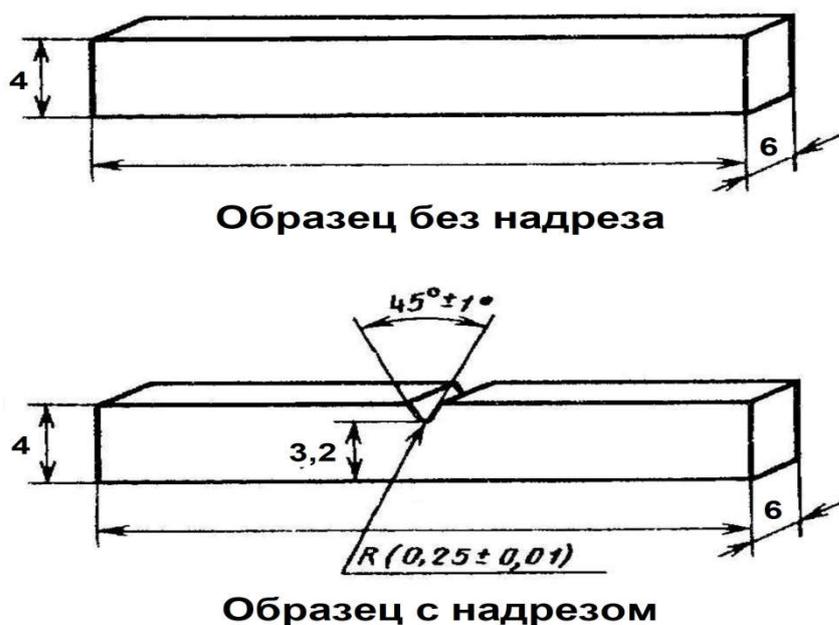


Рис. 7. Образцы для испытания на ударную вязкость по Шарпи

Образцы в виде бруска с надрезом и без надреза (рис. 7) получали методом литья под давлением. В работе определение ударной вязкости проводили при различных температурах (+23<sup>0</sup>С, -10<sup>0</sup>С и -30<sup>0</sup>С). При этом ударная вязкость при низких температурах (морозостойкость) определяли после выдержки образцов 20 суток в морозилке.

### 2.3.5. Метод инфракрасной спектроскопии

Химическое изменение в исследуемых материалах при многократной экструзии изучали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) как в режиме пропускания, так и в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

ИК спектры в режиме пропускания снимали с помощью спектрофотометра Nicolet 360 FTIR в диапазоне волновых чисел 400-4000 см<sup>-1</sup> при разрешении 4 см<sup>-1</sup>. При этом использовали образцы в виде пленки толщиной 0,07-0,09 мм (70-90 мкм), полученные методом горячего прессования.

ИК спектры в режиме НПВО снимали на гранулах исследуемых материалов с помощью спектрофотометра Nicolet iS50 FTIR в диапазоне волновых чисел 400-4000 см<sup>-1</sup> при разрешении 2 см<sup>-1</sup>.

### 2.3.6. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Теплофизические характеристики исследуемых материалов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 204F1 Phoenix. При этом пробы исследуемых материалов массой 15–20 мг испытывали в режиме «нагревание–охлаждение–нагревание» в диапазоне температур 25–220<sup>0</sup>С со скоростью изменения температуры 10<sup>0</sup>С/мин в атмосфере азота.

Пиковая температура кристаллизации ( $T_{кр}$ ) и экстраполированная температура начала кристаллизации ( $T_{кр. \text{ начал}}$ ) определялись по ДСК диаграмме при охлаждении.

Пиковая температура плавления ( $T_{пл}$ ), энтальпия плавления ( $\Delta H_{пл}$ ) определялись при втором цикле нагревания.

Степень кристалличности ПП матрицы ( $\chi_{ПП}$ ) в композите (по методу ДСК) рассчитывается по формуле:

$$\chi_{ПП} = \frac{\Delta H_{пл. \text{ ком}}}{\varphi \cdot \Delta H_{пл. 100\%кр. ПП}}$$

Где  $\chi_{ПП}$  – степень кристалличности ПП матрицы в композите;

$\varphi$  – массовая доля ПП в композите.

$\Delta H_{пл. \text{ ком}}$  – удельная энтальпия плавления композита, Дж/г;

$\Delta H_{пл. 100\%кр. ПП}$  – теоретическая удельная энтальпия плавления полностью (100%) кристаллического изотактического полипропилена, равная 209 Дж/г [108].

### 2.3.7. Метод динамического механического анализа

В работе для исследуемых материалов также проводили испытание методом динамического механического анализа (ДМА) с помощью прибора DMA 8000 PerkinElmer на образцах в виде бруска толщиной 1 мм и шириной 6 мм. При этом использовали режим двухконсольного изгиба с частотой нагружения 1 Гц и амплитудой прогиба 0,05 мм при одновременном нагревании образца от –50<sup>0</sup>С до +40<sup>0</sup>С со скоростью 2<sup>0</sup>С/мин.

Результаты анализа получали в виде температурной зависимости динамического модуля упругости (модуля накопления), модуля потерь и тангенса угла механических потерь.

Динамический модуль упругости  $E'$  пропорционален максимальной энергии, запасенной во время цикла нагружения, и является мерой жесткости материала.

Модуль потерь  $E''$  пропорционален энергии, рассеивающейся во время одного цикла нагружения, и определяет вязкостные характеристики материала.

Тангенс угла механических потерь  $tg\delta$  равен отношению модуля потерь к динамическому модулю упругости  $tg\delta = E''/E'$ , и характеризует демпфирующие свойства вязкоупругого материала.

В данной работе температуры стеклования эластомерной фазы и аморфной области полипропиленовой матрицы определяли по максимумам на кривой температурной зависимости тангенса угла механических потерь « $tg\delta - T$ ».

### **2.3.8. Метод термогравиметрического анализа**

В работе термическая стабильность исследуемых материалов оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью прибора Mettler Toledo SW8.10. При этом образец (массой 10-15 мг) нагревается от 25<sup>0</sup>С до 600<sup>0</sup>С со скоростью 10<sup>0</sup>С/мин в атмосфере азота. Были определены температуры, при которых произошла потеря 2%, 5% и 10% начальной массы образца.

### **2.3.9. Метод сканирующей электронной микроскопии**

В работе морфологию исследуемых материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JEOL 1610LV. При этом проводили сканирование поверхностей разрушения образцов, изготовленных для испытания на ударную вязкость (в виде бруска). Причем образцы были разрушены и обработаны различным образом в зависимости от конкретной цели изучения.

В случае изучения морфологии эластомерной фазы в исследуемых смесях и композитах, сначала проводили хрупкое разрушение образцов после их

погружения на 2 часа в жидком азоте (причем плоскость разрушения перпендикулярна направлению течения расплава). Затем поверхности полученных сколов обрабатывали о-ксилолом при 50<sup>0</sup>С в течение 15 минут для того, чтобы растворить частицы эластомера, находящиеся на поверхности разрушения, и таким образом образованные полости вместо этих частиц можно было увидеть на фоне ПП матрицы. Измерение размера частиц проводили на СЭМ микрофотографиях с помощью программы обеспечения ImageJ. Из полученных данных анализа микрофотографий построили гистограммы распределения частиц эластомерной фазы по размерам.

В случае изучения ориентации волокон в различных слоях литевых образцов наполненных базальтовыми волокнами композитов на основе смеси ПП/мЭПЭ, образцы были разрушены при комнатной температуре (+23<sup>0</sup>С) как параллельно, так и перпендикулярно направлению течения расплава. Затем сканировали поверхности разрушения с фокусированием на приповерхностных и центральных слоях образцов. Также проводили фокусирование на самих волокнах для изучения адгезии между их поверхностью и полимерной матрицей.

### **2.3.10. Метод определения длины базальтовых волокон в композитах**

Для наполненных базальтовыми волокнами композитов, также изучали изменение длины волокон в процессах компаундирования и переработки следующим образом:

- Сначала образцы подвергались экстракции о-ксилолом при температуре 140<sup>0</sup>С в аппарате Сокслета для удаления полимерных компонентов;
- Полученные остатки после экстракции (в виде пачки волокон) погружали в воду для отделения волокон друг от друга, и в результате чего получали суспензию коротких волокон в воде. После этого полученную суспензию разливали на белой фильтровальной бумаге с последующим просушиванием на воздухе;
- Волокна на фоне белой бумаги снимали оптическим микроскопом марки ПОЛАМ Р112, снабженным цифровой камерой;
- Измерение длины волокон проводили на полученных фотографиях с помощью программы обеспечения ImageJ.

### 2.3.11. Метод рентгеноструктурного анализа

В работе структуру материалов также исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке D8 ADVANCE Bruker с анодом  $\text{CuK}_\alpha$  (длина волны рентгеновского излучения  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Сканирование проводили в диапазоне углов рассеяния  $2\theta$ :  $1-10^\circ$  или  $10-30^\circ$  с шагом  $0,01^\circ$ .

Сканирование в диапазоне углов  $1-10^\circ$  применяли при изучении степени расширения расстояния между слоями в частицах органоимодицированного монтмориллонита (ОММТ) как в исходном виде, так и в суперконцентрате (МАПП+30%масс ОММТ) и наполненных ОММТ-ом композитах. При этом зная значение дифракционного угла  $2\theta$ , соответствующего характерному пику (рефлексу) для ОММТ на дифрактограмме можно рассчитать межслойное расстояние  $d_{001}$  по формуле:  $d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ , которая получается из уравнения закона Брэгга-Вульфа:  $n\lambda = 2d \sin \theta$  при  $n=1$  (где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения). Таким образом, чем меньше угол  $\theta$ , тем больше расстояние  $d_{001}$ . На рис. 8 приведена иллюстрация к закону Брэгга-Вульфа.

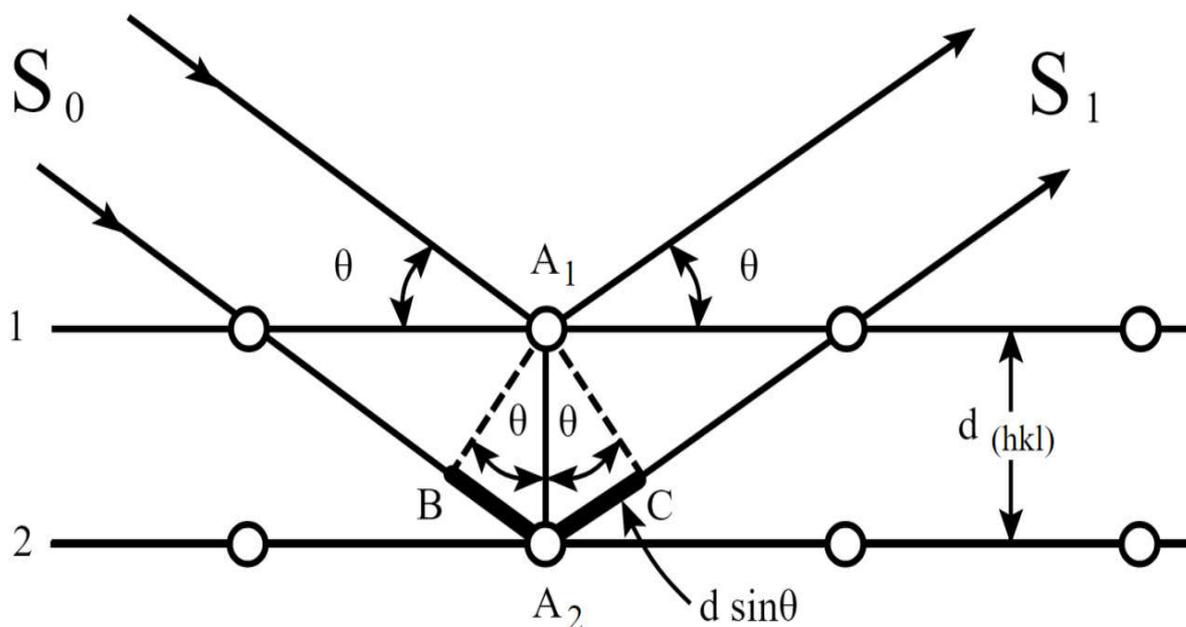


Рис. 8. Иллюстрация к закону Брэгга-Вульфа:  $S_0$  и  $S_1$  – падающая и отраженная волны, соответственно; 1,2 – кристаллографические плоскости.

Для изучения кристаллической структуры ПП матрицы в исследуемых материалах проводили сканирование в диапазоне углов рассеяния  $2\theta$ :  $10\text{--}30^\circ$  на образцах в виде бруска, полученных методом литья под давлением. При этом исследовали как приповерхностные слои, так и центральные слои образцов (рис. 9).

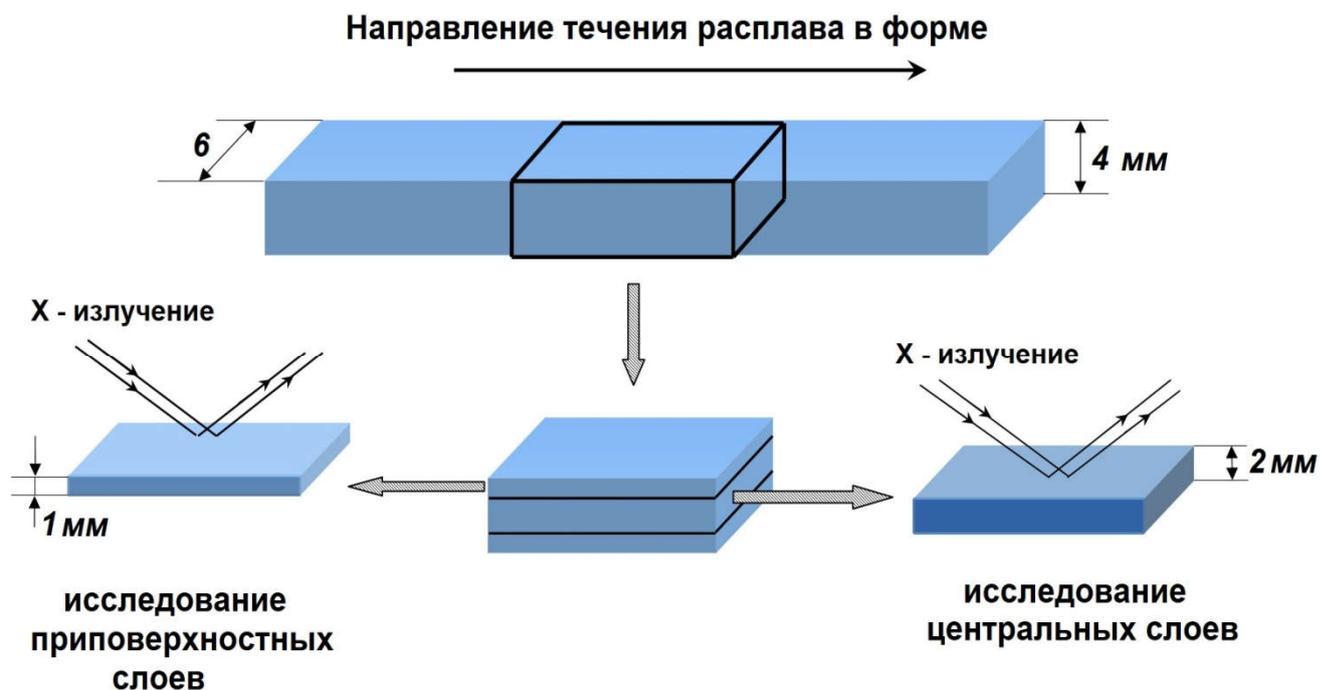


Рис. 9. Схематическое описание способа подготовки образцов для исследования структуры методом РСА

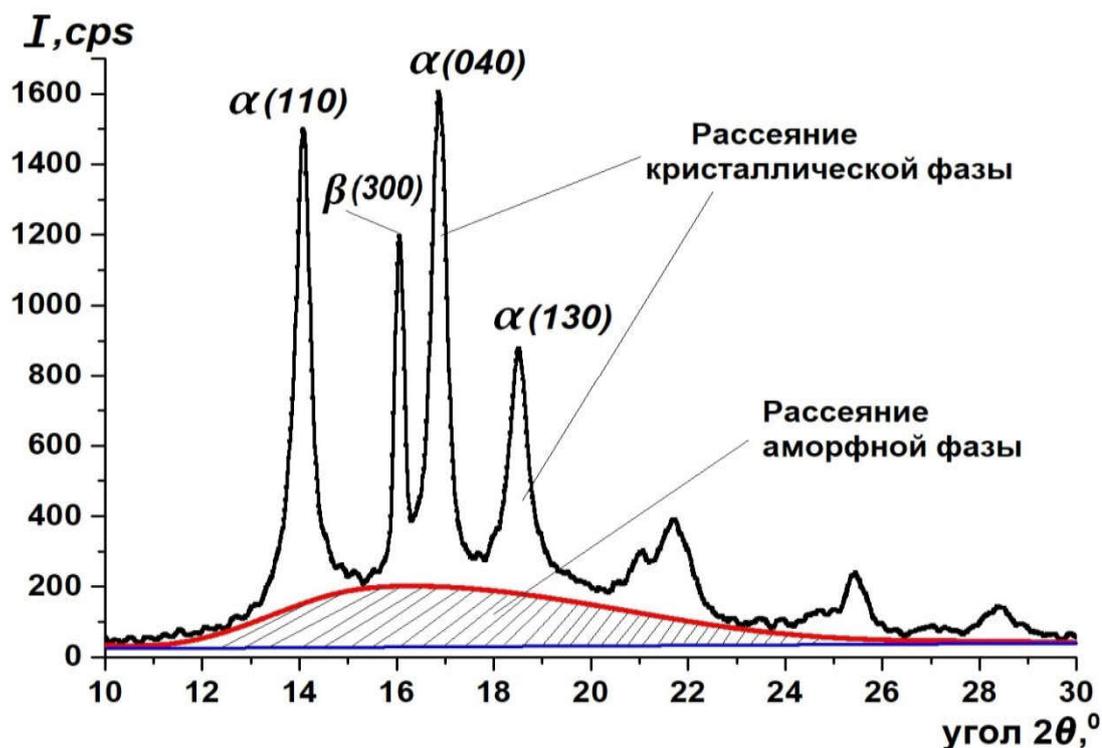


Рис. 10. Рентгенолучевой дифракционный спектр ПП матрицы

Из полученных дифракционных спектров долю кристаллитов ПП  $\beta$ -формы рассчитывали по следующему методу:

- На полученном дифракционном спектре построили фоновую линию по способу, предложенному в статье [140]. Область спектра с пиками (рефлексами) выше фоновой линии характеризует кристаллическую фазу. А область спектра, ограничиваемая фоновой линией и базисной прямой, связана с аморфной фазой (рис. 10). Построение фоновой линии и базисной прямой проводили с помощью программы OriginLab.

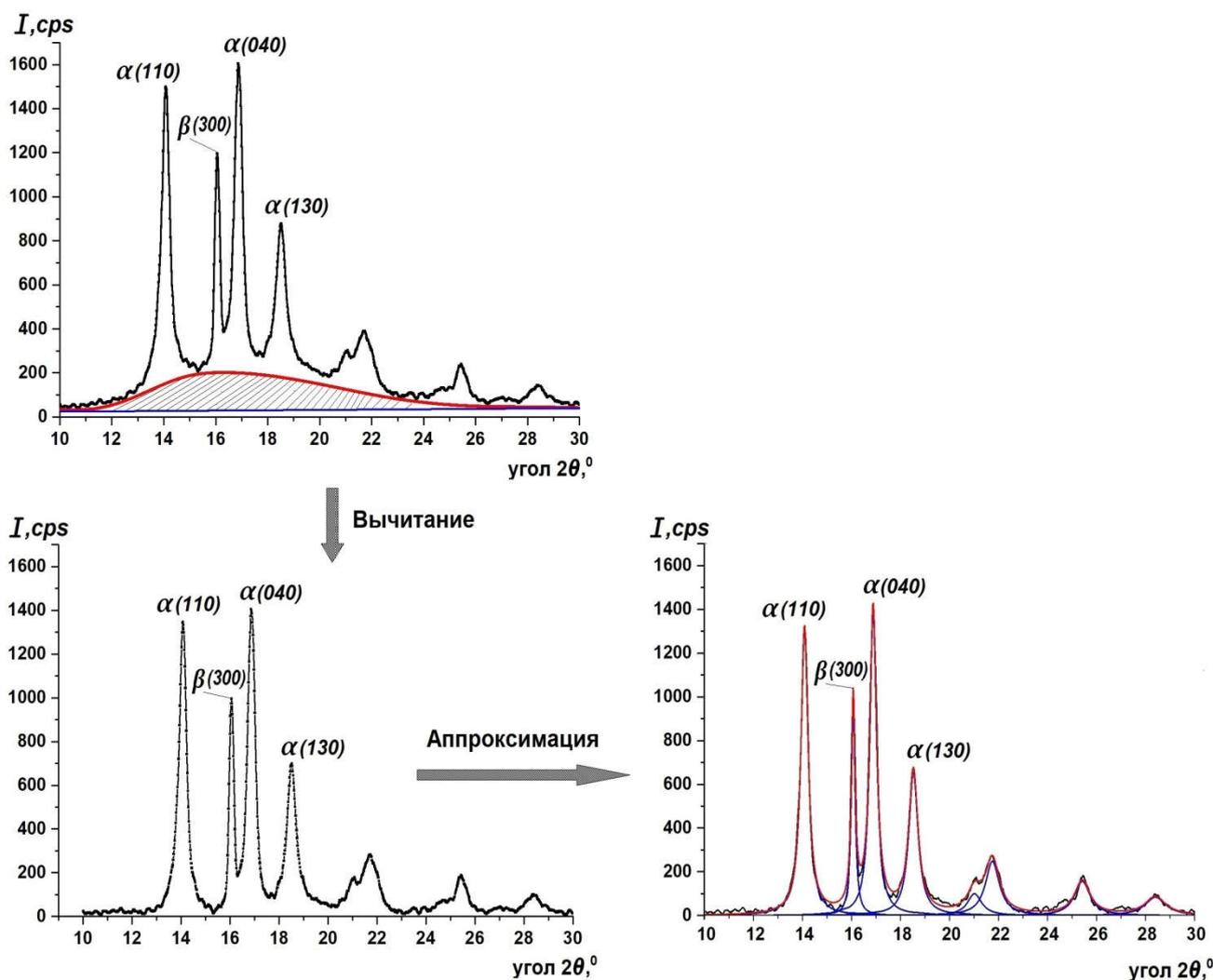


Рис. 11. Иллюстрация стадий обработки данных в программе OriginLab

- В этой же программе проводили вычитание характерной области для аморфной фазы. В результате чего получали спектр кристаллической фазы ПП, который дальше проходил аппроксимацию и интеграцию для расчета площадей кристаллических пиков (рефлексов) (рис. 11).

- Доля кристаллитов ПП  $\beta$ -формы рассчитывается по формуле, предложенной в статье [141]:

$$\chi_{\beta\text{-формы}} = \frac{A_{\beta(300)}}{A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)} + A_{\beta(300)}} \cdot 100 (\%)$$

где

$A_{\beta(300)}$  – площадь пика, соответствующего кристаллографической плоскости индексом (300) для кристаллитов  $\beta$ -формы при угле  $2\theta=16,1^{\circ}$ ;

$A_{\alpha(110)}$  - площадь пика, соответствующего кристаллографической плоскости индексом (110) для кристаллитов  $\alpha$ -формы при угле  $2\theta = 14,1^{\circ}$ ;

$A_{\alpha(040)}$  - площадь пика, соответствующего кристаллографической плоскости индексом (040) для кристаллитов  $\alpha$ -формы при угле  $2\theta = 16,9^{\circ}$ ;

$A_{\alpha(130)}$  – площадь пика, соответствующего кристаллографической плоскости индексом (130) для кристаллитов  $\alpha$ -формы при угле  $2\theta = 18,6^{\circ}$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Влияние металлоценового этиленпропиленового эластомера на структуру и свойства полипропилена

Как известно, в качестве модификатора для повышения ударопрочности и морозостойкости ПП широко применяют этиленпропиленовые каучуки как двойной СКЭП, так и тройной СКЭПТ, которые получают полимеризацией с использованием традиционных катализаторов Циглера-Натта. В последние годы благодаря развитию технологии синтеза полимеров с помощью металлоценовых катализаторов производятся в промышленном масштабе многообразные полиолефиновые эластомеры (каучуки) с улучшенными структурными характеристиками. Кроме того, если традиционные каучуки СКЭП и СКЭПТ выпускаются в виде брикета большого размера и требуется их измельчение для получения крошек перед компаундированием с ПП, то металлоценовые эластомеры обычно выпускаются уже в виде гранула, что делает их более удобными и выгодными для применения. Поэтому большой интерес вызывает исследование возможности замены традиционных каучуков металлоценовыми полиолефиновыми эластомерами в качестве модификатора ударопрочности для ПП.

В литературе [39,139] сказано, что хорошая степень диспергирования эластомерной фазы в термопластичной матрице достигается при отношении вязкостей расплава матрица/эластомер, близком к единице. Поэтому в данной работе сначала для модификации ПП (с ПТР 3,2 г/10мин) использовали металлоценовый этиленпропиленовый эластомер (мЭПЭ) с близким значением ПТР (2,8 г/10мин). Особенность структуры мЭПЭ заключается в том, что его макромолекулы состоят в основном из изотактических полипропиленовых цепей (84%масс) со случайным распределением этиленовых звеньев (только 16%масс).

На рис. 12 представлены результаты определения ударной вязкости по Шарпи на образцах с надрезом для смесей ПП/мЭПЭ при различных температурах в сравнении с исходным ПП. Видно, что введение 20–30%масс мЭПЭ в ПП приводит к значительному повышению ударной вязкости при всех трех температурах испытания (+23, -10<sup>0</sup>, -30<sup>0</sup>С). Хотя для исследуемых смесей

ПП/мЭПЭ ударная вязкость довольно быстро снижается по мере понижения температуры от комнатной  $+23^{\circ}\text{C}$  до  $-30^{\circ}\text{C}$ .

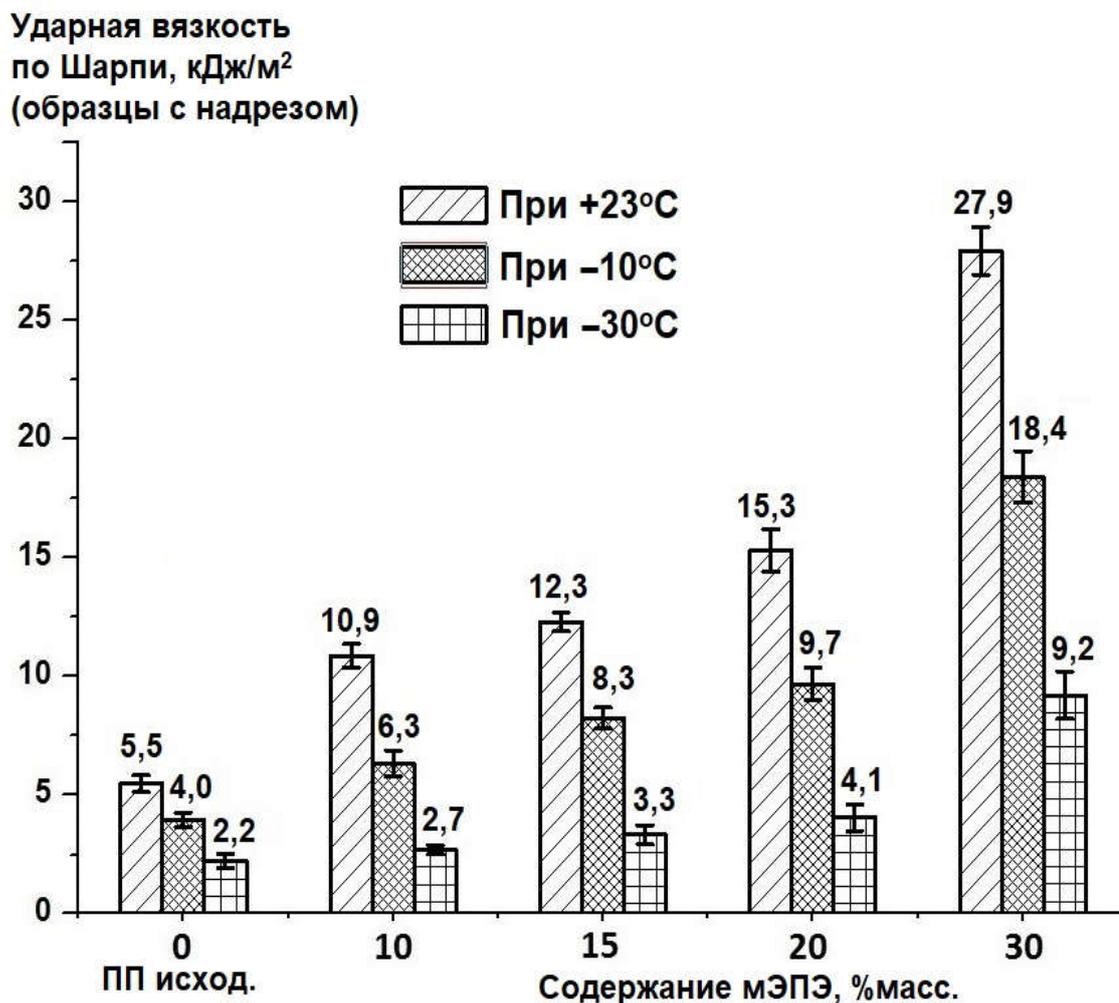


Рис. 12. Ударная вязкость образцов исходного ПП и исследуемых смесей ПП/мЭПЭ при разных температурах

Введение 15–30% масс мЭПЭ в ПП вызывает значительное повышение удлинения при разрыве, определенного при комнатной температуре и скорости растяжения 50 мм/мин (рис. 13 и табл. 8). При этом также заметно повышается удлинение при пределе текучести (табл. 8). В случаях растяжения при более медленных скоростях (10 и 20 мм/мин), образцы как исходного ПП, так и смесей ПП/мЭПЭ способны деформироваться до высоких значений (образцы не разрушались даже когда достигали предела определения деформации самой разрывной машины, т.е. более 1000%). Это свидетельствует о зависимости механизма деформирования ПП матрицы от скорости растяжения.



Рис. 13. Относительное удлинение при разрыве образцов ПП и смесей ПП/мЭПЭ при растяжении со скоростью 50 мм/мин.

Однако добавление мЭПЭ в ПП вызывает уменьшение модуля упругости (жесткости) и предела текучести при растяжении (табл. 8), что является известной тенденцией при модификации ПП эластомерами.

Табл. 8. Значения ПТР и механические показатели при растяжении образцов исходного ПП и исследуемых смесей ПП/мЭПЭ

	ПТР, г/10мин	Е, МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_T$ , %	$\epsilon_p$ , %
ПП исходный	3,2	900 ( $\pm 60$ )	33,0 ( $\pm 1,1$ )	15 ( $\pm 1$ )	90 ( $\pm 30$ )
ПП+10%мЭПЭ	3,3	750 ( $\pm 40$ )	27,4 ( $\pm 0,8$ )	17 ( $\pm 1$ )	150 ( $\pm 30$ )
ПП+15%мЭПЭ	3,4	630 ( $\pm 40$ )	25,0 ( $\pm 0,7$ )	18 ( $\pm 1$ )	280 ( $\pm 40$ )
ПП+20%мЭПЭ	3,3	520 ( $\pm 40$ )	23,0 ( $\pm 0,7$ )	20 ( $\pm 1$ )	400 ( $\pm 40$ )
ПП+30%мЭПЭ	3,4	420 ( $\pm 40$ )	19,2 ( $\pm 0,6$ )	23 ( $\pm 1$ )	550 ( $\pm 50$ )

Е – модуль упругости при растяжении;  
 $\sigma_T$  – предел текучести при растяжении;  
 $\epsilon_T$  – относительное удлинение при пределе текучести;  
 $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве.

Для сравнения со смесью ПП/мЭПЭ, были изготовлены смеси ПП/мЭПЭ<sub>1</sub> и ПП<sub>1</sub>/мЭПЭ<sub>1</sub> с 20%масс эластомера. Используемые ПП<sub>1</sub> и мЭПЭ<sub>1</sub> имеют более высокие значения ПТР (т.е. с более низкой средней молекулярной массой), чем у ПП и мЭПЭ, соответственно. В то же время эластомер мЭПЭ<sub>1</sub> является аналогом эластомера мЭПЭ по структуре и содержанию этиленовых звеньев.

Из табл. 9 и рис. 14 видно, что для исследуемых смесей ПП/эластомер уменьшение молекулярной массы ПП матрицы приводит к заметному снижению ударной вязкости при  $+23^{\circ}\text{C}$  и  $-10^{\circ}\text{C}$ , а также к падению величины удлинения при разрыве, но слабо влияет на модуль упругости и предел текучести при растяжении. В то же время эти механические показатели оказываются независимыми от молекулярной массы эластомера. С другой стороны снижение молекулярной массы эластомера приводит к повышению значения ПТР полученных смесей, что выгодно с технологической точки зрения (табл. 9).

Табл. 9. Значения ПТР и механические показатели при растяжении исходных ПП, исходных эластомеров и их смесей с 20%масс. эластомера

	ПТР, г/10мин	$\varepsilon_p$ , %	E, МПа	$\sigma_T$ , МПа
ПП	3,2	90 ( $\pm 30$ )	900 ( $\pm 60$ )	33 ( $\pm 1,1$ )
ПП <sub>1</sub>	25	70 ( $\pm 30$ )	900 ( $\pm 60$ )	32 ( $\pm 1,0$ )
мЭПЭ	2,8	-	-	-
мЭПЭ <sub>1</sub>	20	-	-	-
ПП/мЭПЭ (80/20)	3,3	400 ( $\pm 40$ )	520 ( $\pm 40$ )	23 ( $\pm 0,7$ )
ПП/мЭПЭ <sub>1</sub> (80/20)	7,5	380 ( $\pm 40$ )	530 ( $\pm 40$ )	22,4 ( $\pm 0,6$ )
ПП <sub>1</sub> /мЭПЭ <sub>1</sub> (80/20)	22,8	300 ( $\pm 40$ )	530 ( $\pm 40$ )	22,2 ( $\pm 0,6$ )

E – модуль упругости при растяжении;  
 $\sigma_T$  – предел текучести при растяжении;  
 $\varepsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве.

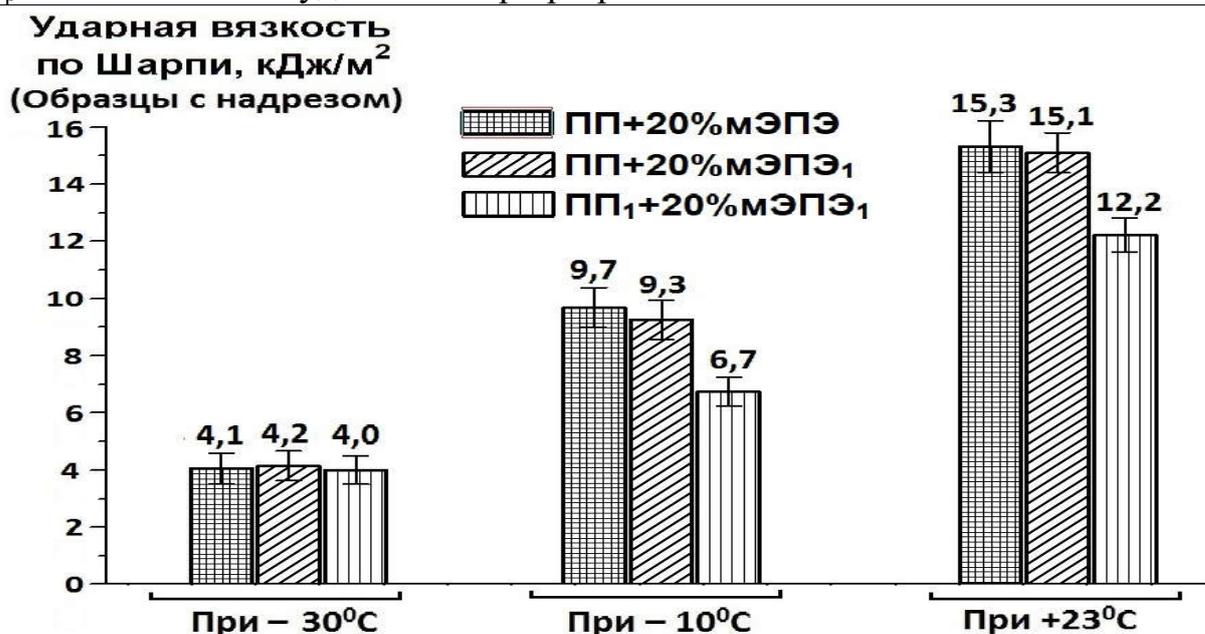


Рис. 14. Ударная вязкость образцов смесей ПП/мЭПЭ, ПП/мЭПЭ<sub>1</sub>, ПП<sub>1</sub>/мЭПЭ<sub>1</sub> с 20%масс эластомера при различных температурах

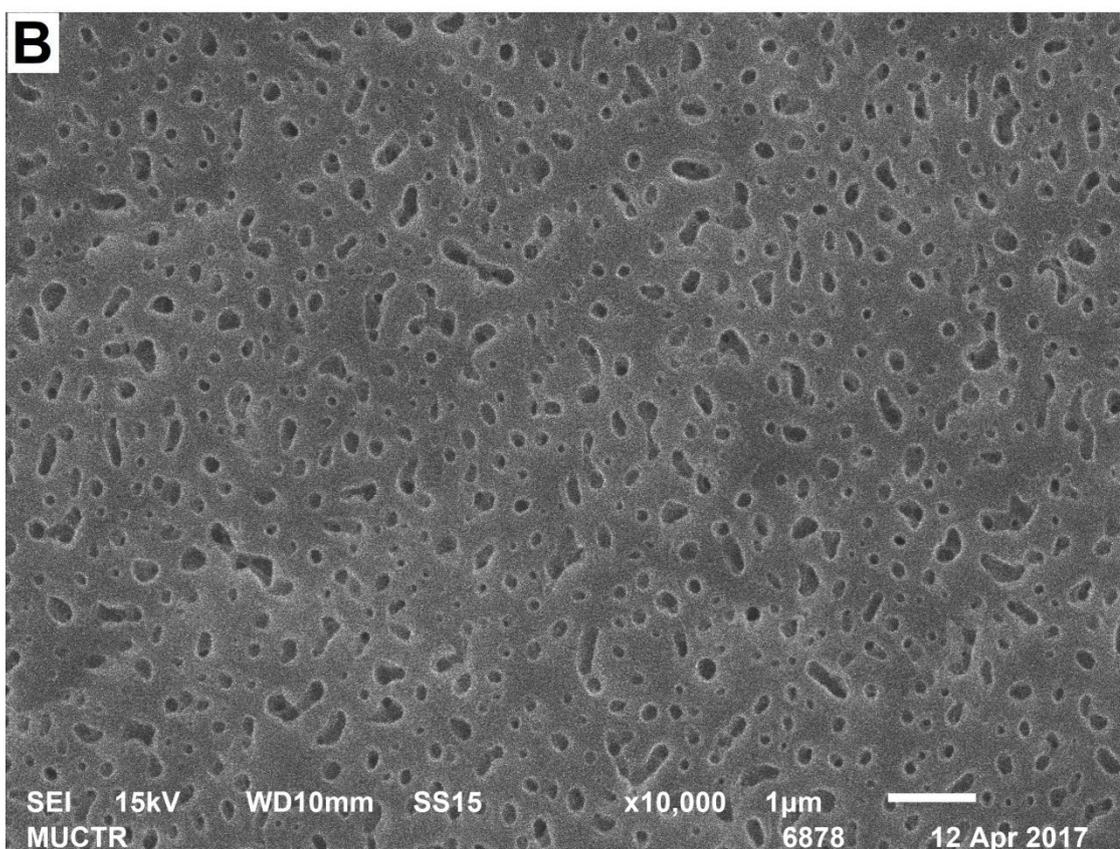
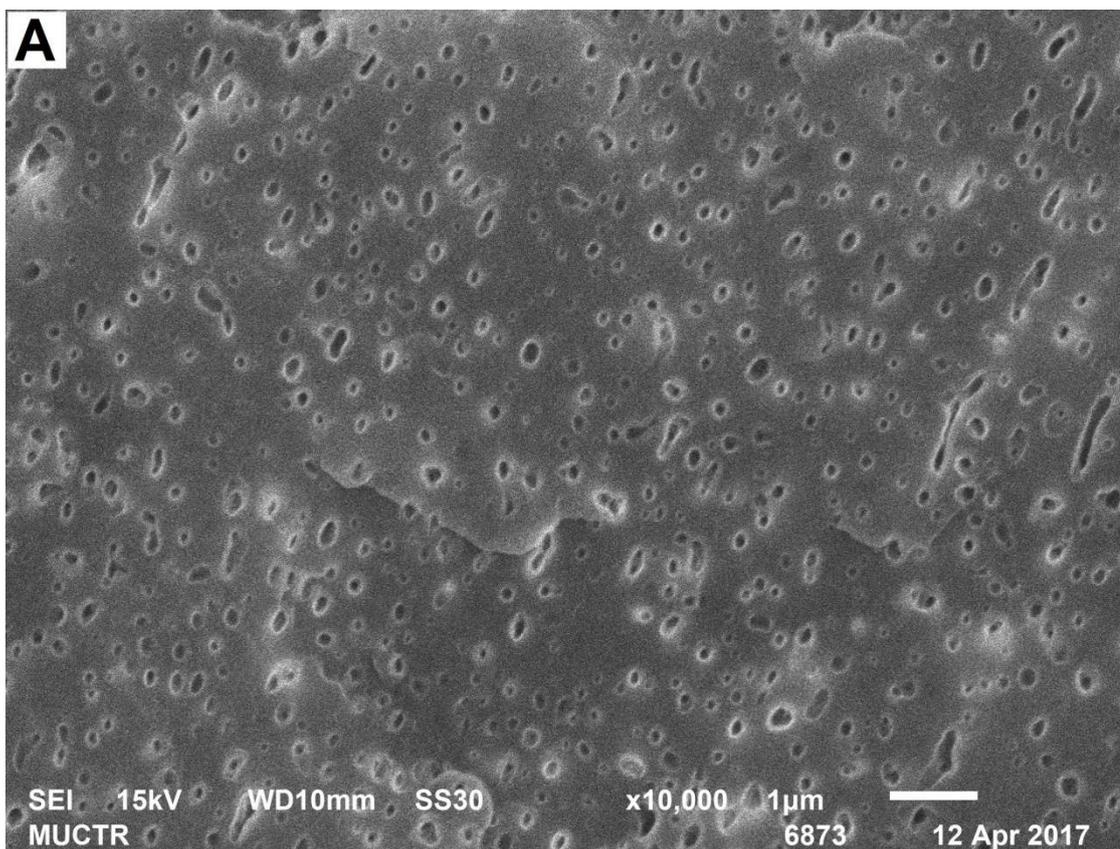


Рис. 15. СЭМ микрофотографии поверхностей сколов образцов ПП+20%мЭПЭ (рис. А) и ПП+30%мЭПЭ (рис. В)

(Образцы были хрупко разрушены после погружения 2 часа в жидком азоте, и затем обработали о-ксилолом при 50<sup>0</sup>С в течение 15 минут)

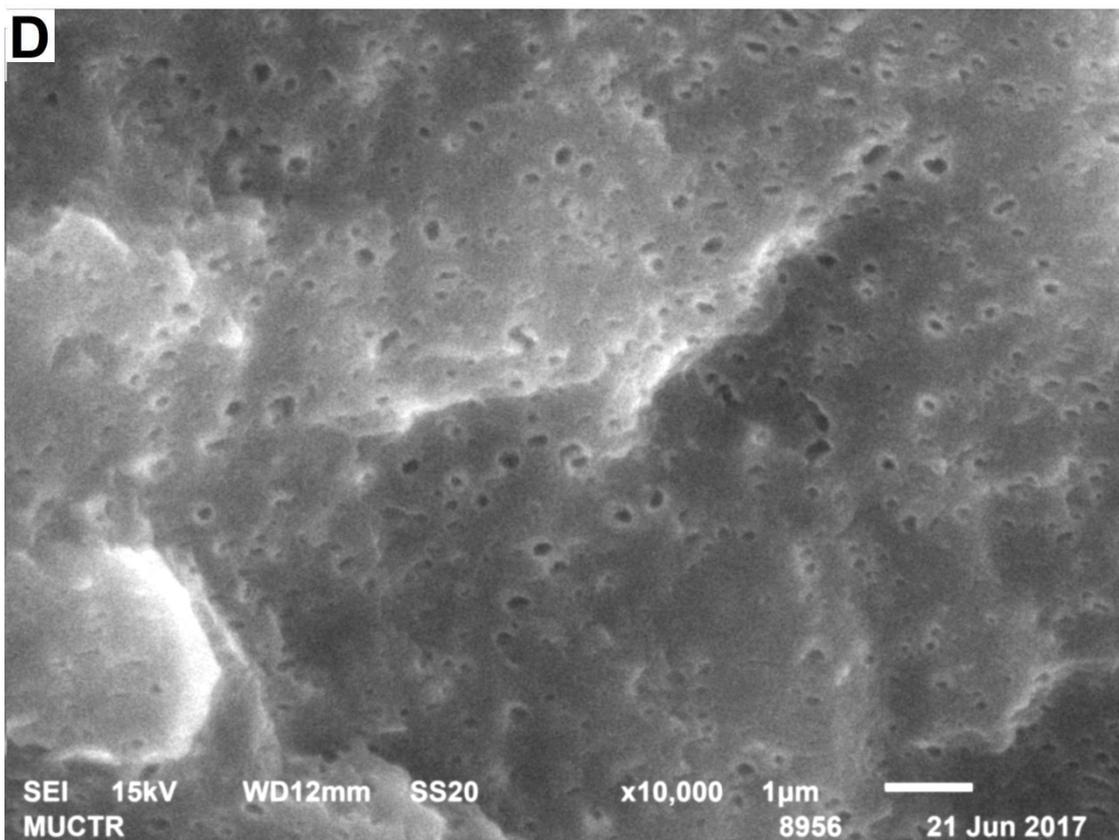
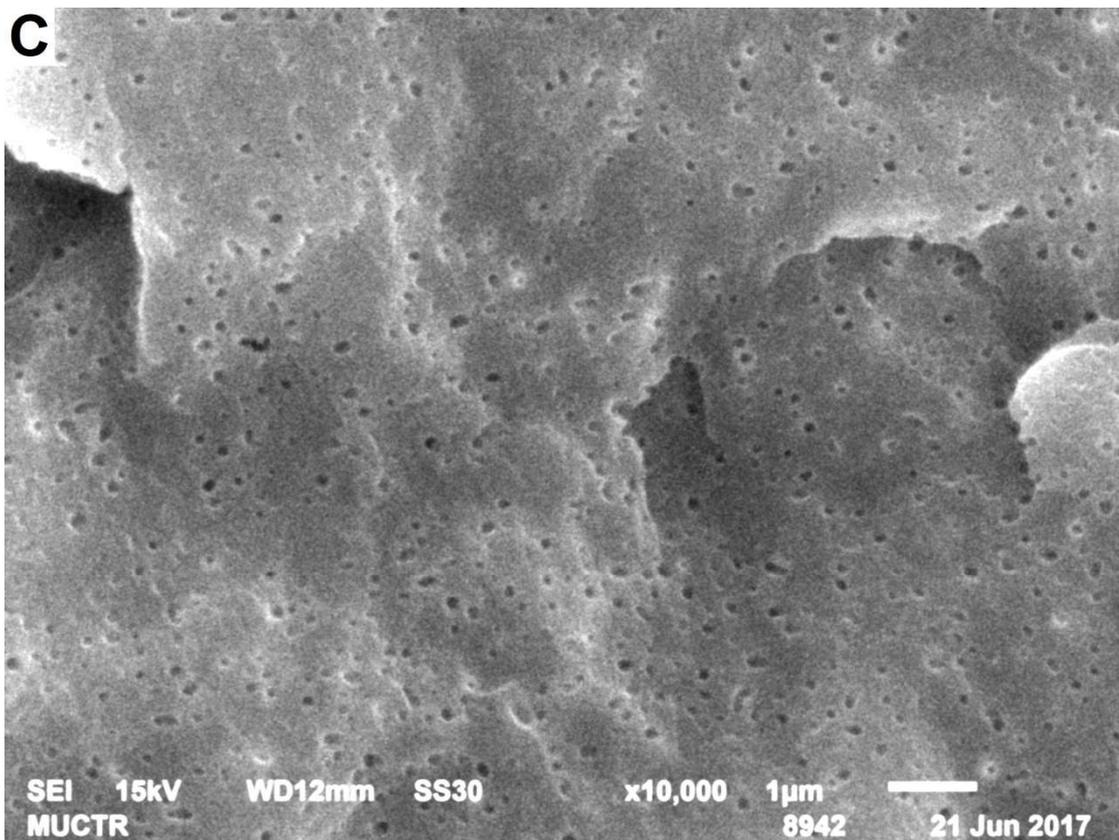


Рис. 16. СЭМ микрофотографии поверхностей сколов образцов  
ПП+20%МЭПЭ<sub>1</sub> (рис. С) и ПП<sub>1</sub>+20%МЭПЭ<sub>1</sub> (рис. D)  
(Образцы были хрупко разрушены после погружения 2 часа в жидком азоте, и  
затем обработали о-ксилолом при 50<sup>0</sup>С в течение 15 минут)

Размер, форма и характер распределения частиц эластомера в ПП матрице являются решающими факторами, влияющими на механизм деформирования ПП матрицы, и, следовательно, на механические свойства смесей [13,39,139]. Результаты морфологических исследований методом СЭМ для смесей ПП/мЭПЭ с разными ПП матрицами и эластомерами, отличающимися молекулярной массой, представлены на рис. 15 и 16, из которых видно, что частицы эластомера равномерно распределены в ПП матрице.

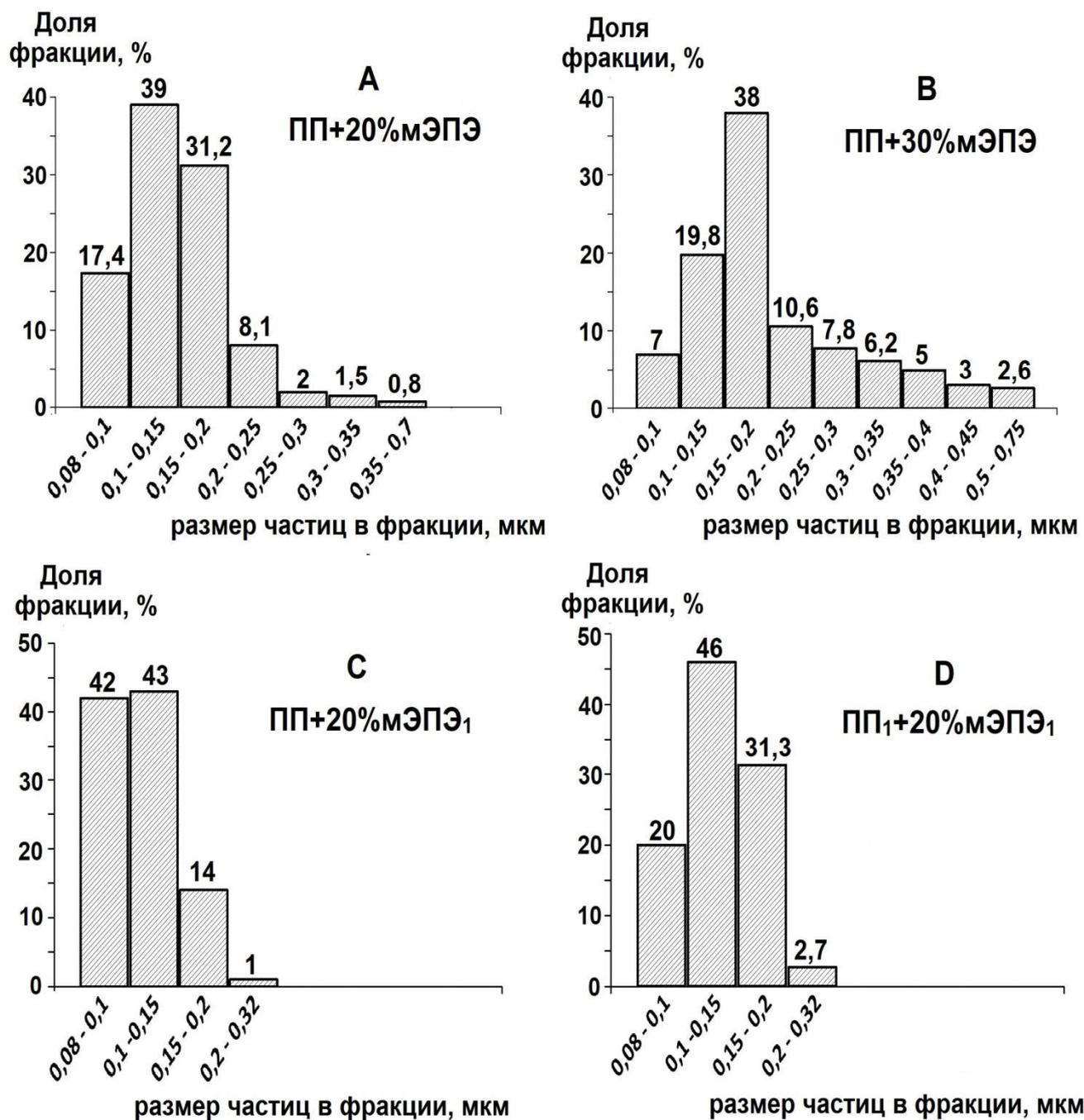


Рис. 17. Гистограммы распределения частиц эластомерной фазы по размерам в исследуемых смесях ПП/мЭПЭ, ПП/мЭПЭ<sub>1</sub> и ПП<sub>1</sub>/мЭПЭ<sub>1</sub> с 20%масс эластомера

На рис. 17 представлены гистограммы распределения частиц эластомерной фазы по размерам, построенные после анализа СЭМ микрофотографий смесей ПП+20%мЭПЭ, ПП+30%мЭПЭ, ПП+20%мЭПЭ<sub>1</sub> и ПП<sub>1</sub>+20%мЭПЭ<sub>1</sub> с помощью программы обеспечения ImageJ. Видно, что для всех представленных смесей размер частиц эластомерной фазы в ПП матрице преимущественно находится в диапазоне достаточно маленьких значений 0,08–0,3 мкм. Это свидетельствует о хорошей смешиваемости ПП матрицы с эластомерами мЭПЭ в расплавленном состоянии при используемых условиях компаундирования и переработки, что, вероятно, связано с особенностью структуры их макромолекул, которые состоят в основном из изотактических полипропиленовых цепей (84–85%масс) со случайным распределением этиленовых звеньев (только 15–16%масс). В работе [24] для смесей ПП+20%СКЭП было обнаружено, что с понижением содержания этиленовых звеньев в каучуке от 82 до 17%масс, средний размер его частиц в ПП матрице существенно снижается: от 4,5 до 0,2 мкм.

Для смесей ПП/мЭПЭ наблюдали смещение распределения частиц эластомерной фазы по размерам в сторону больших значений с увеличением содержания эластомера мЭПЭ от 20 до 30%масс. (рис. 17-А и В), что связано с повышением вероятности слияния (коалесценции) капель его расплава в процессах компаундирования и переработки.

При одинаковых условиях компаундирования и переработки, сохраняя матрицу ПП, замена эластомера мЭПЭ (с ПТР 2,8 г/10мин) на мЭПЭ<sub>1</sub> (с ПТР 20 г/10мин) приводит к смещению распределению частиц эластомерной фазы по размерам в сторону меньших значений (рис. 17-А и С), вероятно, из-за повышения отношения вязкостей расплава ПП матрицы и эластомера. В то же время сохраняя эластомер мЭПЭ<sub>1</sub>, при замене матрицы ПП (с ПТР 3,2 г/10мин) на ПП<sub>1</sub> (с ПТР 25 г/10мин), распределение частиц мЭПЭ<sub>1</sub> по размерам слегка перемещается в сторону больших значений (рис. 17-С и D). Таким образом, можно сказать, что с увеличением молекулярной массы ПП матрицы и уменьшением молекулярной массы эластомера мЭПЭ снижается размер частиц последнего в их смесях.

Как сказано в литературном обзоре, что под действием внешних механических нагрузок для смеси ПП/эластомер широко приняты следующие основные механизмы диссипации энергии [9,11]:

1- Образование полостей (пор) в эластомерной фазе – это так называемая кавитация частиц эластомера;

2- Образование в ПП матрице сетки волосных микротрещин (крейзов), перпендикулярных направлению приложения нагрузки. Размер этих крейзов ниже критического. Такое явление получило название «крейзообразование» или «множественное крейзообразование»;

3- Сдвиговое течение ПП матрицы (пластическое течение)

В работе [13] доказано, что для исследуемых смесей ПП/СКЭПТ частицы каучука размером менее 0,5 мкм не способны вызывать крейзообразование в ПП матрице, но облегчает ее сдвиговое течение, которое, по мнению авторов, является доминирующим механизмом при комнатной температуре. В случае исследуемых нами смесей ПП/мЭПЭ, в которых размер частиц эластомерной фазы преимущественно находится в диапазоне 0,08–0,3 мкм, значительное повышение их ударной вязкости при +23<sup>0</sup>С и удлинения при разрыве по сравнению с ПП, вероятно, связано со способностью таких маленьких частиц мЭПЭ к облегчению сдвигового течения ПП матрицы.

По мере понижения температуры испытания от комнатной до –30<sup>0</sup>С, ударная вязкость смесей ПП/мЭПЭ довольно быстро падает, что можно объяснить переходом механизма деформирования ПП матрицы от сдвигового течения к крейзообразованию, которое является доминирующим механизмом при низких температурах. А образованию крейзов благоприятствует увеличение размера частиц эластомера, т.е. при пониженных температурах маленькие частицы эластомера оказываются невыгодными для обеспечения ударопрочности [17]. При температурах ближе к температуре стеклования эластомера его модуль упругости (жесткость) становится сопоставимым с модулем упругости ПП матрицы, что значительно снижает концентрацию напряжений, от которой зависит способность частиц эластомера к инициации крейзов в ПП матрице [19].

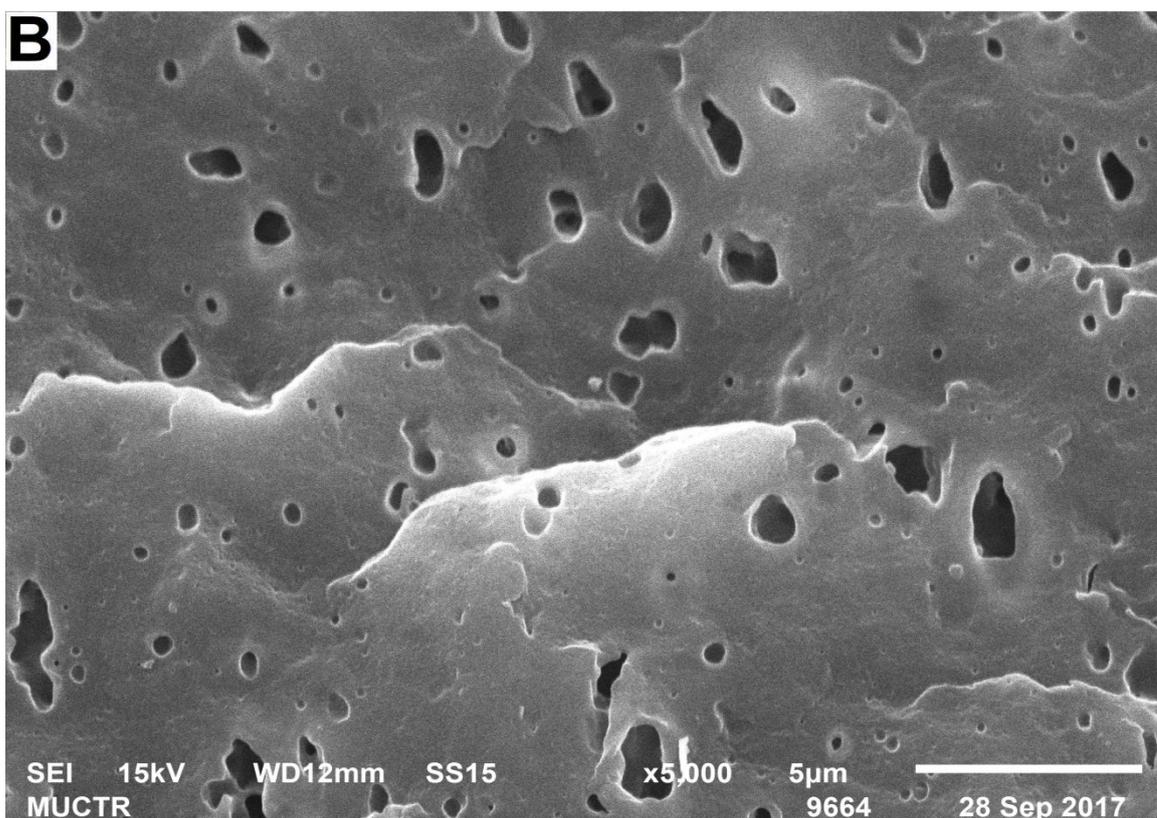
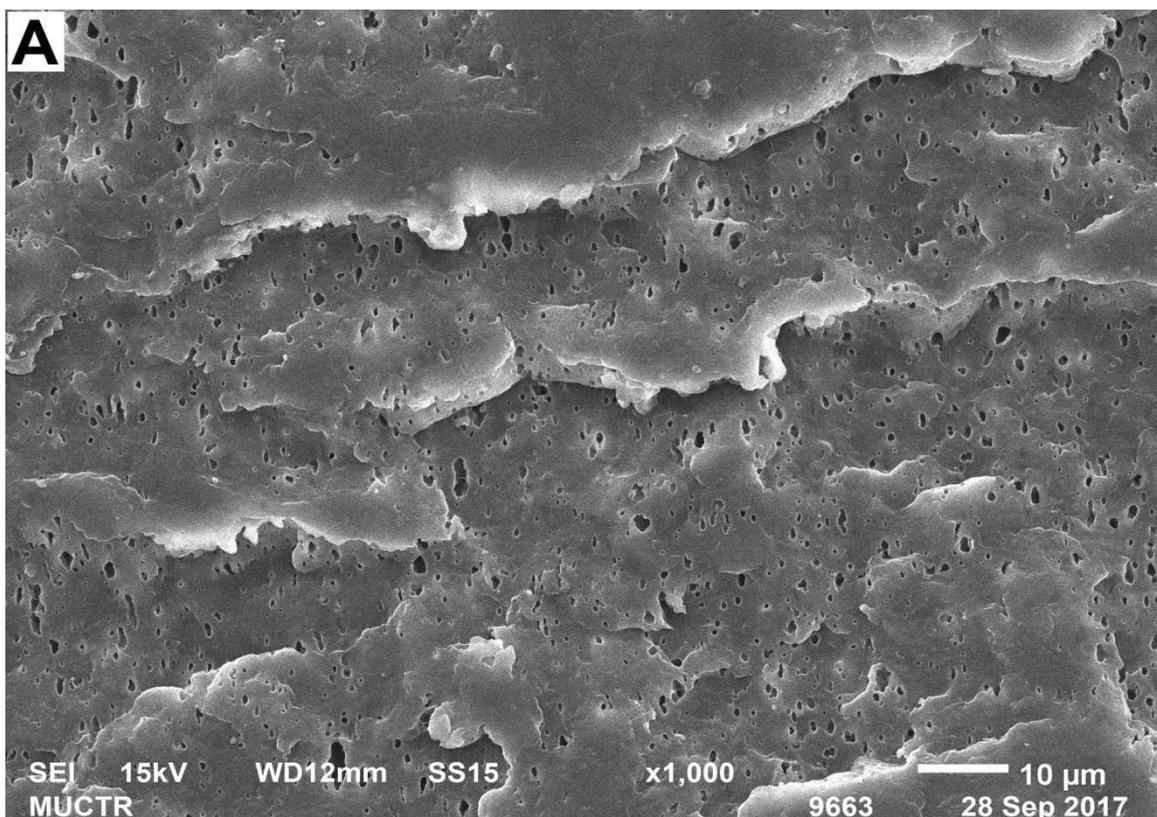


Рис. 18. СЭМ микрофотографии поверхностей сколов образца ПП+20%СКЭПТ (Образец был хрупко разрушен после погружения 2 часа в жидком азоте, и затем обработали о-ксилолом при 50<sup>0</sup>С в течение 15 минут):

А- кратность увеличения – 1000 раз; В- кратность увеличения – 5000 раз

Для сравнения со смесями ПП+20%мЭПЭ и ПП+20%мЭПЭ<sub>1</sub> была изготовлена смесь ПП+20%СКЭПТ, в которой использовали каучук СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев (77%масс.). Введение СКЭПТ в ПП дает менее эффективное повышение ударной вязкости при +23 и -10<sup>0</sup>С, чем введение эластомеров мЭПЭ и мЭПЭ<sub>1</sub> (табл. 10). Вероятно, это связано с формированием морфологии с более крупными частицами каучука в смеси ПП/СКЭПТ, что видно на СЭМ микрофотографиях (рис. 18) и гистограмме распределения частиц СКЭПТ по размерам в ПП матрице (рис. 19) (в сравнении с гистограммами для смесей ПП+20%мЭПЭ и ПП+20%мЭПЭ<sub>1</sub> на рис 17).

Табл. 10. Ударная вязкость образцов смесей ПП/мЭПЭ, ПП/мЭПЭ<sub>1</sub> и ПП/СКЭПТ с 20%масс эластомер.

	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>		
	При -30 <sup>0</sup> С	При -10 <sup>0</sup> С	При +23 <sup>0</sup> С
ПП+20%мЭПЭ	4,1	9,7	15,3
ПП+20%мЭПЭ <sub>1</sub>	4,2	9,3	15,1
ПП+20%СКЭПТ	4,3	7,1	11,7

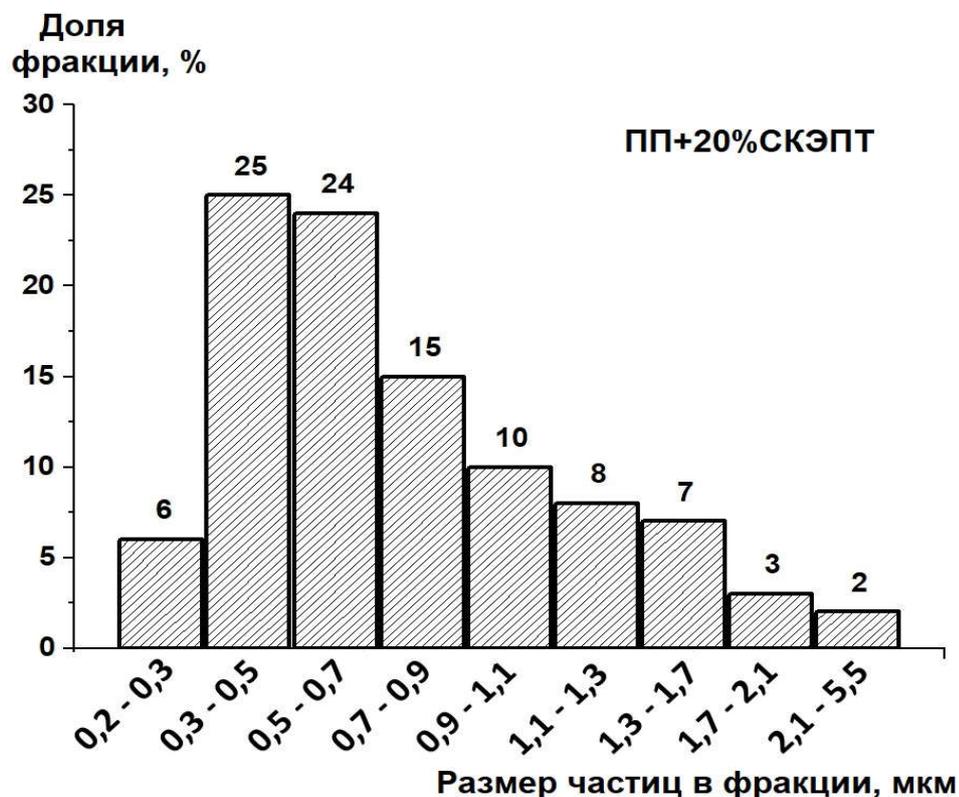


Рис. 19. Гистограмма распределения частиц каучук СКЭПТ по размерам в смеси ПП+20%СКЭПТ (результат анализа микрофотографии 18-А)

В работе релаксационные переходы в исходном ПП, эластомере мЭПЭ и их смесях в области температур от  $-50$  до  $+40^{\circ}\text{C}$  были исследованы методом ДМА со скоростью нагревания  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и частотой нагружения  $1$  Гц (режим двухконсольного изгиба). Результаты испытания в виде кривых зависимости тангенса угла механических потерь от температуры « $\text{tg}\delta - T$ » представлены на рис. 20. Температуры стеклования ПП и мЭПЭ как в исходном виде (чистые), так и в их смесях определяются по положению максимума на этих кривых (табл. 11). Необходимо отметить, что в случае ПП температура стеклования характерна для аморфной области между кристаллическими структурами.

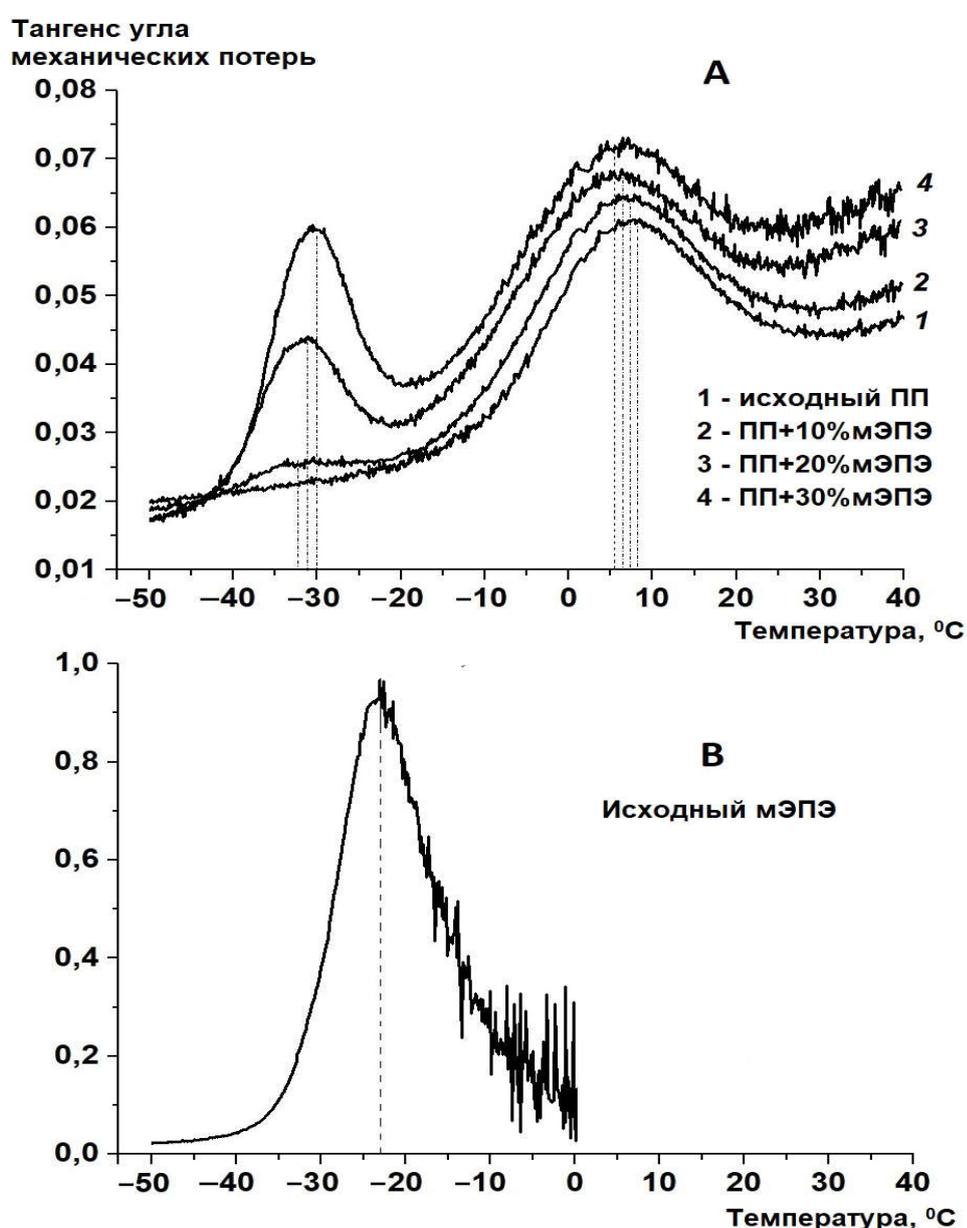


Рис. 20. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь исходного ПП, эластомера мЭПЭ и их смесей.

На рис. 20-А видно, что для смеси ПП/мЭПЭ с увеличением содержания мЭПЭ в пределах 10–30% масс наблюдается малое перемещение температур стеклования компонентов навстречу друг другу, т.е. слегка увеличивается температура стеклования мЭПЭ и слегка уменьшается температура стеклования ПП матрицы (табл. 11). Вероятно, это связано с усилением эффекта растворения полипропиленовых сегментов эластомера мЭПЭ в аморфных областях ПП матрицы (сегментальное растворение). Свидетельством такого явления также служит тот факт, что с увеличением содержания мЭПЭ в смеси увеличивается интенсивность пика, характерного для ПП матрицы на кривой « $tg\delta - T$ » (рис. 20-А).

Табл. 11. Температуры стеклования ПП и мЭПЭ в исходном виде и в их смесях.

	Температура стеклования, °С	
	ПП	мЭПЭ
Исходный 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

Интересно, что температура стеклования эластомерной фазы во всех исследуемых смесях ПП/мЭПЭ заметно меньше, чем у исходного (чистого) эластомера мЭПЭ (рис. 20 и табл. 11). Это, возможно, объясняется следующим образом: как доказано выше, использование эластомера мЭПЭ с низким содержанием этиленовых звеньев (высоким содержанием пропиленовых звеньев) позволило получить смеси ПП/мЭПЭ с высокой дисперсностью эластомерной фазы, т.е. с высокой поверхностью раздела. При этом благодаря улучшению сегментальной совместимости между ПП и мЭПЭ увеличивается и толщина граничных слоев. Таким образом, в исследуемых смесях ПП/мЭПЭ объем граничных слоев достаточно велик. В [39, 139] сказано, что граничный раздел в смеси двух полимеров состоит из слоя взаимодиффузии сегментов (сегментальной растворимости) и слоя взаимодиффузии макромолекул, в которых, возможно, наблюдается уменьшение плотности (т.е. увеличение свободного объема) как результат ослабления межмолекулярного взаимодействия. Вследствие этого подвижность сегментов макромолекул эластомера в этих граничных слоях выше, чем в объеме частиц эластомера, что приводит к снижению температуры стеклования.

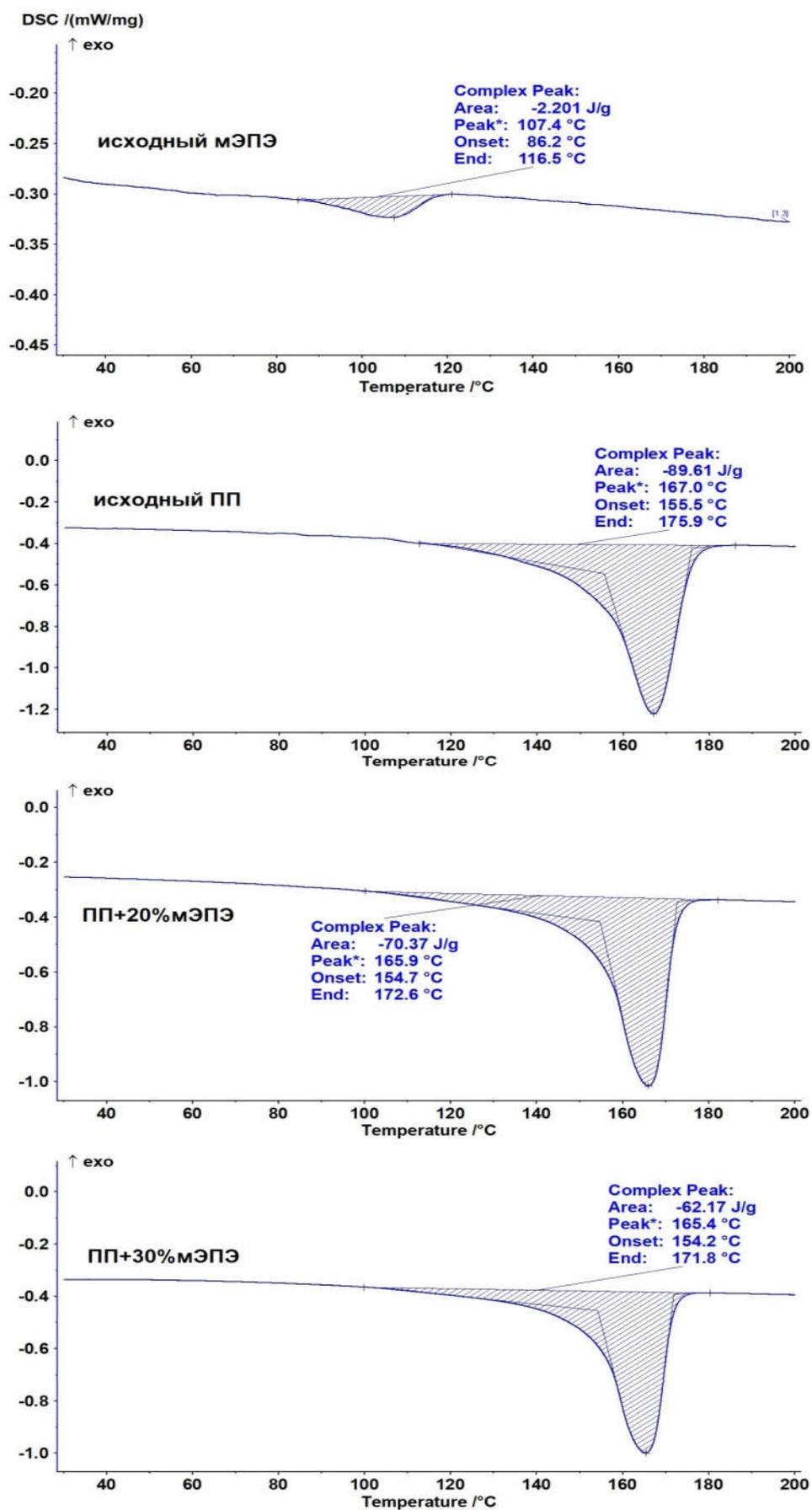


Рис. 21. ДСК диаграммы при втором нагревании исходного ПП, эластомера МЭПЭ и смесей ПП/МЭПЭ с 20 и 30% масс эластомера

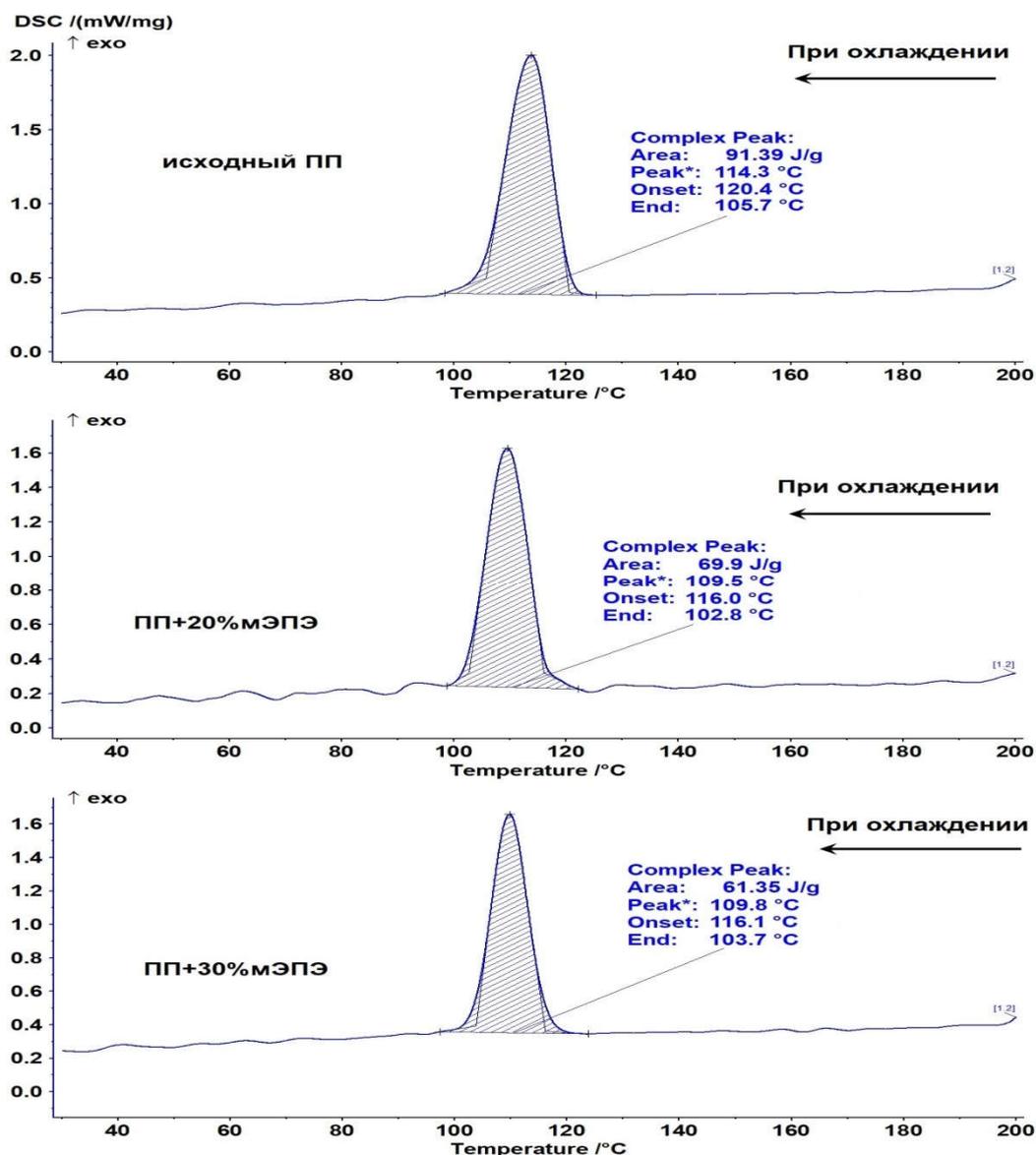


Рис. 22. ДСК диаграммы при охлаждении исходного ПП и смесей ПП/мЭПЭ с 20 и 30%масс эластомера

Табл. 12. Теплофизические характеристики ПП и смесей ПП/мЭПЭ, определенные методом ДСК

	$T_{\text{пл}}$ °C	$T_{\text{кр}}$ °C	$T_{\text{кр. начал}}$ °C	$\Delta T_{\text{пл-кр}}$ °C	$\Delta H_{\text{пл. смеси}}$ Дж/г	$\Delta H_{\text{пл. ПП}}$ Дж/г	$\chi_{\text{ПП}}$ %
ПП	167	114,3	120,5	52,7	89,6	89,6	42,9
ПП+20%МЭПЭ	165,9	109,5	116	56,4	70,4	88,0	42,1
ПП+30%МЭПЭ	165,4	109,8	116,1	55,6	62,2	88,8	42,5

$T_{\text{пл}}$  – пиковая температура плавления;  $T_{\text{кр}}$  – пиковая температура кристаллизации;  
 $T_{\text{кр. начал}}$  – экстраполированная температура начала кристаллизации;  
 $\Delta T_{\text{пл-кр}}$  – разность между пиковыми температурами плавления и кристаллизации;  
 $\Delta H_{\text{пл. смеси}}$  – энтальпия плавления смеси;  $\Delta H_{\text{пл. ПП}}$  – энтальпия плавления ПП матрицы  
 $\chi_{\text{ПП}}$  – степень кристалличности ПП матрицы.

В работе теплофизические характеристики исходного ПП, эластомера мЭПЭ и их смесей исследовали методом ДСК при режиме «нагревание-охлаждение-нагревание» в диапазоне температур от 25 до 220<sup>0</sup>С со скоростью изменения температуры 10<sup>0</sup>С/мин (рис. 21, 22 и табл. 12). На ДСК диаграмме чистого эластомера мЭПЭ при нагревании наблюдали эндотермический пик при 107,4<sup>0</sup>С с малой удельной энтальпией плавления – только 2,2 Дж/г. Вероятно, это связано с наличием тонких микрокристаллических доменов в аморфной фазе эластомера, поскольку, как уже сказано, макромолекулы эластомера мЭПЭ состоят во основном из изотактических полипропиленовых цепей (84%масс) со случайным распределением этиленовых звеньев (только 16%масс). А эти изотактические цепи также способны кристаллизоваться.

Для исходного ПП и смесей ПП/мЭПЭ с 20–30%масс мЭПЭ обнаружили на ДСК диаграммах при нагревании только выраженный эндотермический пик плавления ПП матрицы (рис. 21). При этом отсутствие эндотермического пика при 107,4<sup>0</sup>С в случае смесей ПП/мЭПЭ может служить свидетельством о растворении полипропиленовых цепей эластомера мЭПЭ в аморфной области ПП матрицы.

С увеличением содержания эластомера мЭПЭ снижается удельная энтальпия плавления смеси ПП/мЭПЭ из-за понижения содержания ПП матрицы (табл. 12). Однако если рассчитать удельную энтальпию плавления ПП матрицы с учетом содержания ПП в смеси, то можно сказать, что добавление мЭПЭ в ПП мало влияет на энтальпию плавления, и, следовательно, степень кристалличности ПП матрицы практически постоянна. При этом пиковая температура плавления слегка снижается, что, возможно, связано с уменьшением размера сферолитов ПП матрицы из-за введения эластомера.

Из рис. 22 и табл. 12 видно, что введение мЭПЭ (20–30%масс.) в ПП приводит к заметному снижению экстраполированной температуры начала кристаллизации и пиковой температуры кристаллизации. В то же время разница  $\Delta T_{\text{пл-кр}}$  между пиковыми температурами плавления и кристаллизации заметно повышается. Наблюдаемые явления свидетельствуют о замедлении процесса неизотермической кристаллизации ПП. Предполагаем, что, возможно, это связано

с эффектом разбавления при введении достаточно большого количества эластомера

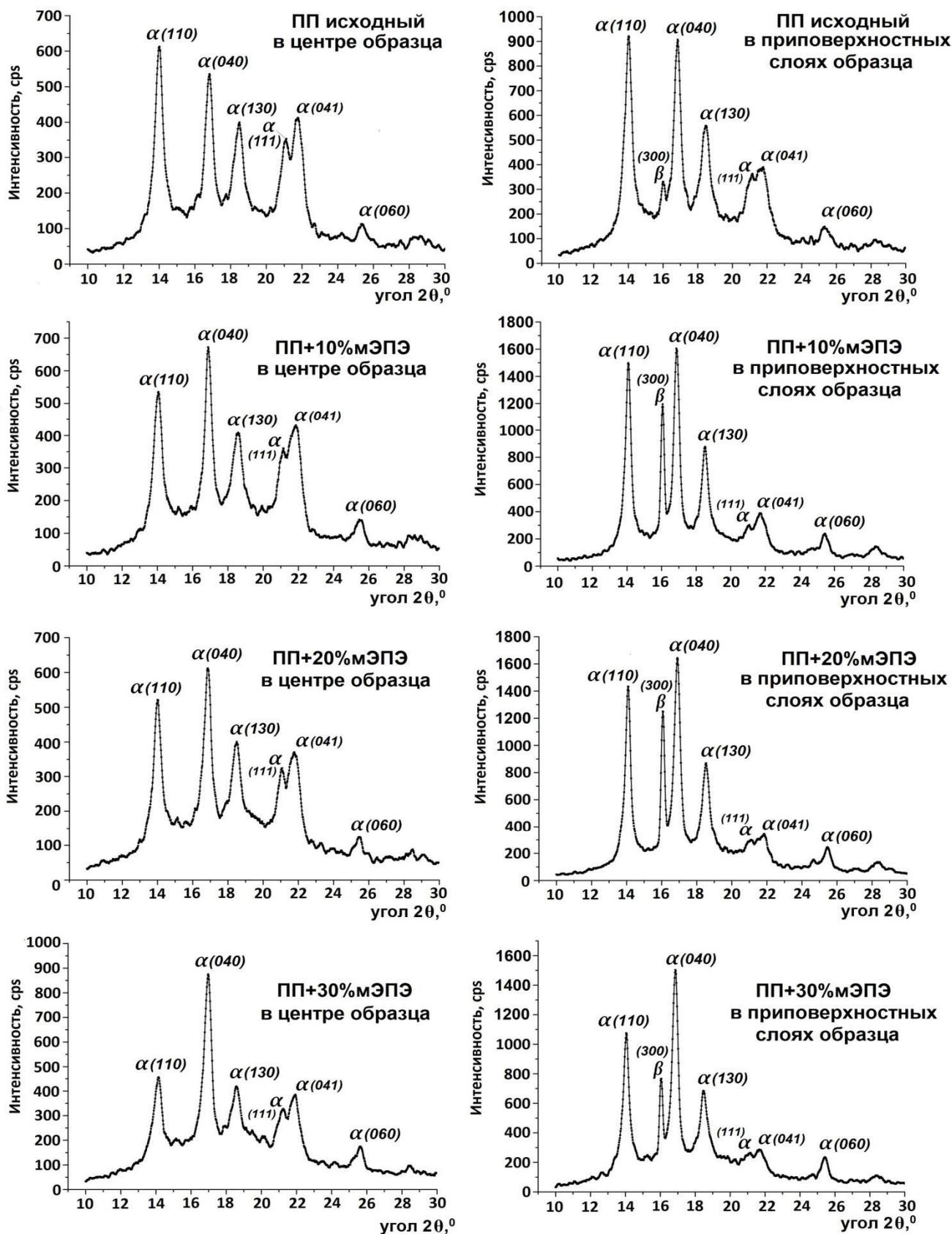


Рис. 23. Рентгенолучевые дифрактограммы получаемых методом литья под давлением образцов исходного ПП и смесей ПП/мЭПЭ

В работе методом рентгеноструктурного анализа (РСА) исследовали кристаллическую структуру образцов исходного ПП и смесей ПП/мЭПЭ с разным содержанием эластомера. При этом проводили изучение как слоев, близких к поверхности (приповерхностных слоев), так и центральных слоев образцов, полученных методом литья под давлением. Результаты исследования представлены в виде рентгенолучевых дифрактограмм (рис. 23). Видно, что в образцах как исходного ПП, так и смесей ПП/мЭПЭ доминирующими являются кристаллиты ПП моноклинной формы ( $\alpha$ -формы), которые характеризуются пиками при углах рассеяния  $2\theta$  –  $14,1^{\circ}$ ,  $16,8^{\circ}$ ,  $18,5^{\circ}$ ,  $21,2^{\circ}$ ,  $21,9^{\circ}$  и  $25,5^{\circ}$ , соответствующих кристаллографическим плоскостям с индексами (110), (040), (130), (111), (041) и (060) [142]. В то же время кристаллиты ПП  $\beta$ -формы обнаружены только в приповерхностных слоях литьевых образцов с характерным пиком при угле рассеяния  $2\theta$  –  $16,1^{\circ}$ , соответствующим кристаллографической плоскости с индексом (300), что известно как результат динамической кристаллизации под действием высоких сдвиговых напряжений в слоях, близких к стенкам формы при переработке методом литья под давлением.

Табл. 13. Результаты изучения кристаллической структуры по РСА дифрактограммам для разных слоев литьевых образцов исходного ПП и смесей ПП/мЭПЭ

	Доля кристаллитов $\beta$ -формы в приповерхностных слоях образца, %
ПП исходный	1,9
ПП+10%мЭПЭ	12,6
ПП+20%мЭПЭ	13,2
ПП+30%мЭПЭ	7,9

Введение 10–30%масс мЭПЭ в ПП облегчает образование кристаллитов  $\beta$ -формы в приповерхностных слоях литьевых образцов, что отражается на повышении интенсивности пика при угле  $16,1^{\circ}$  на дифрактограммах (рис. 23). Предполагаем объяснить это явление следующим образом: как доказано выше

методом ДСК, введение достаточно большого количества эластомера мЭПЭ замедляет процесс кристаллизации ПП матрицы, что приводит к увеличению времени нахождения кристаллизующегося расплава смеси под действием напряжений сдвига в форме при литье под давлением, и, следовательно, к повышению вероятности формирования кристаллитов  $\beta$ -формы. Результаты расчета доли кристаллитов  $\beta$ -формы в приповерхностных слоях литьевых образцов исходного ПП и смесей ПП/мЭПЭ приведены в табл. 13, (*метод расчета доли кристаллитов  $\beta$ -формы по дифрактограмме РСА описывается в разделе методов исследования*). Необходимо отметить, что по сравнению с кристаллитами  $\alpha$ -формой, кристаллиты  $\beta$ -формы более способны к сопротивлению удару, но обладают меньшим модулем упругости.

### **Выводы к разделу 3.1**

- Введение 20–30%масс мЭПЭ в ПП приводит к значительному повышению ударной вязкости, морозостойкости и удлинения при растяжении. Однако при этом существенно снижаются модуль упругости и предел текучести при растяжении.
- Эластомер мЭПЭ легко смешивается с ПП в расплавленном состоянии с формированием смесей с высокой дисперсностью эластомерной фазы. Вероятно, это связано с особенностью структуры мЭПЭ, макромолекулы которого состоят в основном из изотактических пропиленовых цепей (84%масс.) со случайным распределением в них этиленовых звеньев (16%масс.).
- В смесях ПП/мЭПЭ с 20–30%масс мЭПЭ равномерно распределены маленькие частицы эластомера (0,08–0,3 мкм) с узким распределением по размерам (острый пик на кривой распределения при размере частиц 0,15–0,2 мкм).
- Методом ДСК показано, что введение 20–30%масс мЭПЭ мало влияет на пиковую температуру плавления, энтальпию плавления, и, следовательно, степень кристалличности ПП матрицы (при условии кристаллизации по методу ДСК, т.е. в статическом состоянии с постоянной скоростью охлаждения – 10<sup>0</sup>С/мин). Однако при этом процесс кристаллизации ПП заметно замедляется из-за, возможно, эффекта разбавления.

- Введение 10–30% масс мЭПЭ в ПП облегчает образование кристаллитов  $\beta$ -формы в приповерхностных слоях образцов, полученных методом литья под давлением. Возможно, это частично связано с замедлением процесса кристаллизации ПП матрицы, так как при этом увеличивается время нахождения кристаллизующегося расплава смеси под действием напряжений сдвига в литьевой форме, что благоприятствует формированию кристаллитов  $\beta$ -формы.

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

В предыдущем разделе показано, что введение 20–30% масс мЭПЭ в ПП приводит к значительному повышению ударной вязкости и удлинения при разрыве. Однако при этом модуль упругости (жесткость) и предел текучести при растяжении существенно падают, что можно компенсировать введением минеральных наполнителей, в том числе наноразмерных, которые в последние годы все более интенсивно распространяются.

Как сказано в литературном обзоре, за последние двадцать лет было проведено большое количество работ, посвященных созданию нанокompозитов на основе ПП и глинистых частиц, которые обладают не только улучшенными физико-механическими, но и ценными эксплуатационными характеристиками, достигающимися при малом количестве введенной глины. В итоге доказано, что формирование таких нанокompозитов методом компаундирования в расплаве – весьма сложная задача, решение которой требуется не только органически модифицировать глинистые частицы, применять компатибилизаторы, но и оптимизировать условия компаундирования и переработки. Несмотря на это, исследование в этом направлении является актуальным, учитывая относительно низкую стоимость и доступность ПП и глины, а также широкую область применения материалов на основе ПП, в том числе и наполненных композитов на основе смеси ПП/эластомер. В связи с этим, в дальнейшем, в настоящей работе изучали наполненные органоглиной композиты на основе смеси ПП/мЭПЭ.

В качестве органоглины был выбран органоимодифицированный монтмориллонит (ОММТ), полученный обработкой монтмориллонита (ММТ) четвертичной алкиламмониевой солью для расширения зазора между слоями его частиц и повышения их совместимости с полимерной матрицей. Введение ОММТ (в пределах 1–5% масс.) в композиты проводили через стадию изготовления его суперконцентрата с компатибилизатором МАПП – (МАПП+30% масс.ОММТ). Кроме композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП также изготавливали композиты ПП/мЭПЭ/ОММТ (т.е. без МАПП) и ПП/ОММТ/МАПП (т.е. без мЭПЭ) для

сравнения. В табл. 14 приведены составы, значения ПТР и механические свойства при растяжении исследуемых композитов в сравнении с ПП и смесью ПП/мЭПЭ.

Табл. 14. Составы, значения ПТР и механические свойства при растяжении образцов исходного ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и исследуемых композитов

	ПТР, г/10мин	Е, МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
ПП исходный	3,2	900 ( $\pm 60$ )	33 ( $\pm 1,1$ )	90 ( $\pm 30$ )
ПП/ОММТ/МАПП (90/ 3/ 7) (композит без эластомера)	4,6	1200 ( $\pm 50$ )	36 ( $\pm 1,1$ )	50 ( $\pm 20$ )
ПП/ мЭПЭ (80/ 20)	3,3	520 ( $\pm 50$ )	23 ( $\pm 0,9$ )	400 ( $\pm 40$ )
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (76,7/ 20/ 1/ 2,3)	4,2	650 ( $\pm 60$ )	23,5 ( $\pm 1,0$ )	350 ( $\pm 40$ )
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/ 20/ 3/ 7)	4,5	760 ( $\pm 60$ )	26 ( $\pm 1,1$ )	280 ( $\pm 40$ )
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (63,3/ 20/ 5/ 11,7)	4,5	740 ( $\pm 60$ )	26 ( $\pm 1,1$ )	250 ( $\pm 50$ )
ПП/мЭПЭ/ОММТ (77/ 20/ 3) (Композит без МАПП)	2,9	720 ( $\pm 60$ )	23 ( $\pm 1,1$ )	300 ( $\pm 40$ )
Е – модуль упругости при растяжении; $\sigma_T$ – предел текучести при растяжении; $\varepsilon_p$ – относительное удлинение при разрыве. (Модуль упругости определяли при скорости растяжения 2 мм/мин, а остальные показатели – при 50 мм/мин)				

Введение 3–5% масс. ОММТ в смесь ПП/мЭПЭ приводит к заметному увеличению модуля упругости при растяжении. В то же время предел текучести повышается незначительно (табл. 14). Хотя эти показатели у полученных композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП еще остаются ниже, чем у исходного ПП. Для этих композитов величина удлинения при разрыве снижается с увеличением содержания ОММТ по сравнению со смесью ПП/мЭПЭ (80/20), но остается намного выше по сравнению с исходным ПП. Кроме того, благодаря использованию компатибилизатора МАПП с высоким значением ПТР (430 г/10мин), полученные композиты ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП имеют большее значения ПТР по сравнению со смесью ПП/мЭПЭ и исходным ПП (табл. 14).

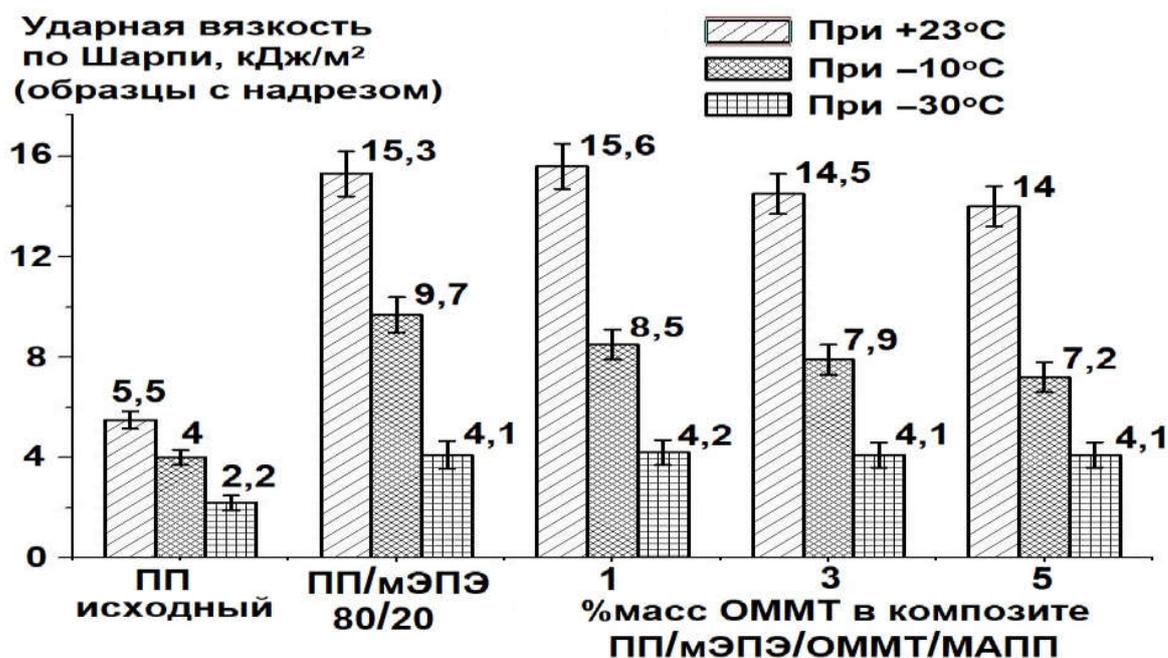


Рис. 24. Ударная вязкость по Шарпи исходного ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП при разных температурах

Результаты определения ударной вязкости на образцах с надрезом исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП при разных температурах в сравнении со смесью ПП/мЭПЭ (80/20) и исходным ПП приведены в табл. 15 и изображены на рис. 24. Видно, что совместное введение ОММТ (1–5% масс) с компатибилизатором МАПП в смесь ПП/мЭПЭ мало влияет на ударную вязкость. С увеличением содержания ОММТ ударная вязкость при +23<sup>0</sup>С только слегка снижается, чуть более заметно падает при -10<sup>0</sup>С, и практически не изменяется при -30<sup>0</sup>С. Поэтому ударная прочность и морозостойкость этих композитов остались намного выше по сравнению с исходным ПП.

Таким образом, можно сказать, что для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП оптимальное содержание введенного ОММТ лежит в пределах 3–5% масс. Действительно, механические показатели композита с 5% масс ОММТ уже начинали ухудшаться по сравнению с композитом с 3% масс ОММТ (табл. 14, 15 и рис. 24). Существование оптимального диапазона концентрации ОММТ обнаруживалось и во многих работах. Это связано с увеличением вероятности агломерации частиц ОММТ при повышенном содержании, что приводит к ухудшению степени диспергирования, которая играет ключевую роль при создании нанокompозитов.

Табл. 15. Ударная вязкость по Шарпи исходного ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и исследуемых наполненных ОММТ-ом композитов

	Ударная прочность по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup> (образец с надрезом)		
	При +23 <sup>0</sup> С	При -10 <sup>0</sup> С	При -30 <sup>0</sup> С
ПП исходный	5,5 (±0,4)	4,0 (±0,3)	2,2 (±0,3)
ПП/ОММТ/МАПП (90/ 3/ 7) (композит без эластомера мЭПЭ)	5,7 (±0,5)	3,5 (±0,3)	2,0 (±0,2)
ПП/ мЭПЭ (80/ 20)	15,3 (±0,8)	9,7 (±0,7)	4,1 (±0,5)
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (76,7/ 20/ 1/2,3)	15,6 (±0,9)	8,5 (±0,6)	4,2 (±0,4)
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/ 20/ 3/ 7)	14,5 (±0,8)	7,9 (±0,6)	4,1 (±0,4)
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (63,3/ 20/5/11,7)	14 (±0,7)	7,2 (±0,6)	4,1 (±0,5)
ПП/мЭПЭ/ОММТ (77/ 20/ 3) (Композит без МАПП)	12,2 (±0,6)	7,3 (±0,6)	4,1 (±0,4)

Если обратить внимание на сравнительные данные композитов, то из табл. 14 и 15 видно следующее:

- По сравнению с исходным ПП, композит ПП/ОММТ/МАПП (составом 90/3/7, т.е. без эластомера) обладает заметно улучшенным модулем упругости и пределом текучести при растяжении. А его ударная вязкость хорошо сохраняется при температурах испытания.

- Композит ПП/мЭПЭ/ОММТ (составом 77/20/3, т.е. без МАПП) уступает композиту ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (составом 70/20/3/7) по пределу текучести при растяжении и ударной вязкости при +23<sup>0</sup>С.

Вышеизложенные явления свидетельствуют о необходимости использования компатибилизатора МАПП, чтобы обеспечить хорошую адгезию между неполярной ПП матрицей и полярными частицами ОММТ в полученных композитах. Важная роль МАПП также заключается в облегчении формирования нанокompозитов на основе ПП и ОММТ при компаундировании и переработке в расплаве. При этом эффективность МАПП в основном зависит от его молекулярной массы и концентрации в нем групп малеинового ангидрида [36].

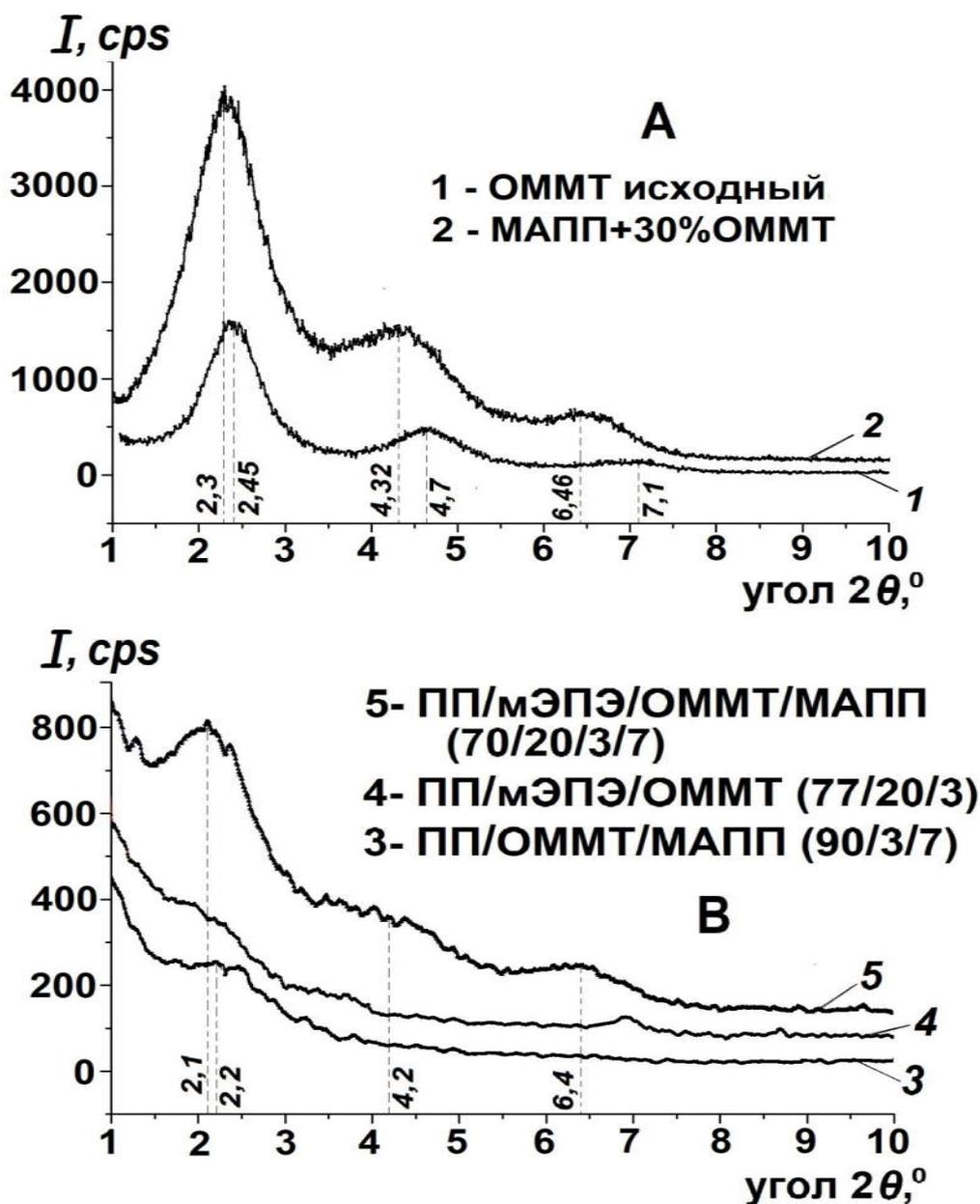


Рис. 25. Рентгенолучевые дифракционные спектры исходного ОММТ, суперконцентрата (МАПП+30%ОММТ) и наполненных ОММТ композитов в диапазоне углов рассеяния  $2\theta$  от 1 до  $10^\circ$

На рис. 25 приведены полученные методом РСА дифракционные спектры исходного ОММТ, суперконцентрата (МАПП+30%ОММТ) и исследуемых выше композитов в диапазоне углов  $2\theta$  от 1 до  $10^\circ$ . Для исходного ОММТ наблюдаются три дифракционных пика, самым интенсивным из которых является пик при  $2,45^\circ$ , соответствующий расстоянию  $d_{001}$  между слоями частиц ОММТ – 3,60 нм (рис. 25-А). Два менее интенсивных пика при углах  $4,7^\circ$  и  $7,1^\circ$  соответствуют второму и третьему порядкам отражения основного рефлекса слоистого силиката, что свидетельствует о высокой упорядоченности слоев в используемом ОММТ.

Как ранее сказано, в настоящей работе введение ОММТ в композитах проводили двухстадийным методом компаундирования в расплаве, при котором предварительно получали суперконцентрат (МАПП+30%масс.ОММТ) с последующим его разбавлением исходным ПП и/или смесью ПП/мЭПЭ. На рис. 25-А видно, что по сравнению с исходным ОММТ, для этого суперконцентрата обнаружили смещение дифракционных пиков в сторону меньших значений углов: главный пик от  $2,45^{\circ}$  к  $2,3^{\circ}$ , а пики, соответствующие второму и третьему порядкам отражения основного рефлекса – от  $4,70^{\circ}$  к  $4,32^{\circ}$  и от  $7,1^{\circ}$  к  $6,46^{\circ}$ . Вероятно, это связано с увеличением расстояний между слоями в частицах ОММТ благодаря интеркаляции (проникновению) макромолекул МАПП в межслойном пространстве. Хотя при этом достаточно высокая интенсивность главного пика при угле  $2,3^{\circ}$  свидетельствует о низкой степени эксфолиации частиц ОММТ из-за, вероятно, малой вязкости расплава используемого МАПП (с высоким значением ПТР), что не позволяет создать достаточно высокие напряжения сдвига при перемешивании внутри экструдера, чтобы расслаивать частицы ОММТ в матрице. Таким образом, использование высокотекучего МАПП лишь приводит к дополнительной интеркаляции слоистых частиц ОММТ, поскольку макромолекулы такого МАПП легче проникают в зазор между слоями частиц.

Предполагалось, что благодаря высокой степени интеркаляции частиц ОММТ в суперконцентрате (МАПП+30%ОММТ) при последующем его смешивании с исходным ПП и/или со смесью ПП/мЭПЭ можно более легко получить эксфолиационные нанокompозиты. Действительно, на рис. 25-В видно, что для композита ПП/ОММТ/МАПП (составом 90/3/7 и без эластомера мЭПЭ) наблюдается только слабый дифракционный пик (плечо) при еще меньшем угле ( $2,2^{\circ}$ ) по сравнению со суперконцентратом (МАПП+30%ОММТ) и исходным ОММТ. Более размытый пик с пониженной интенсивностью, вероятно, связан с расслаиванием (эксфолиацией) частиц ОММТ под действием сдвиговых усилий [143]. Это также подтверждается тем, что композит ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7) обладает повышенным модулем упругости и пределом текучести при растяжении по сравнению с исходным ПП, как показано ранее в табл. 14.

Для композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (составом 70/20/3/7) на дифракционном спектре снова появились главный выраженный пик при угле  $2,1^{\circ}$  и два слабых пика при углах  $4,2^{\circ}$  и  $6,4^{\circ}$  (рис. 25-В). Это указывает на то, что добавление эластомера мЭПЭ в систему ПП/ОММТ/МАПП может отрицательно влиять на процесс расслаивания частиц ОММТ. Хотя по сравнению с суперконцентратом (МАПП+30%ОММТ) у композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (составом 70/20/3/7) наблюдаются не только более размытые пики, но и смещение их положений в сторону меньших значений углов. Вероятно, это связано с формированием смешанной интеркаляционной/эксфолиационной морфологии, что приводит к улучшению модуля упругости и предела текучести при растяжении этого композита по сравнению со смесью ПП/мЭПЭ (80/20) (см. табл. 14).

Учитывая достаточно широкое межслойное расстояние ( $d_{001}=3,6$  нм) в частицах исходного ОММТ в сравнении с органоглиной многих зарубежных марок, в работе для сравнения также изготавливали композит ПП/мЭПЭ/ОММТ составом 77/20/3, т.е. без компатибилизатора МАПП. Интересно, что в случае этого композита на дифракционном спектре характерный пик, соответствующий расстоянию  $d_{001}$  между слоями частиц ОММТ, практически исчез (видно только расширенное плечо). Это, возможно, связано с более высокой степенью эксфолиации частиц ОММТ в этом композите по сравнению с другими исследуемыми композитами. Такое явление можно объяснить следующим образом: во-первых, у частиц исходного ОММТ достаточно широкое межслойное расстояние ( $d_{001}=3,6$  нм); а во-вторых, как сказано в методике, композит ПП/мЭПЭ/ОММТ получали через стадию изготовления концентрата (ПП+20%ОММТ) в двухшнековом экструдере ALLOY MACHINERY PSM30 при высокой скорости вращения шнека. Возможно, высокая вязкость расплава ПП позволяет создать высокие сдвиговые напряжения, способные расслаивать частицы ОММТ. В то же время в случае суперконцентрата (МАПП+30%ОММТ), полученного при аналогичных условиях, достигается только хорошая степень интеркаляции частиц ОММТ из-за низкой вязкости расплава МАПП по сравнению с ПП.

Несмотря на возможную более высокую степень эксфолиации частиц ОММТ, модуль упругости и предел текучести при растяжении, а также ударная вязкость композита ПП/мЭПЭ/ОММТ (77/20/3) меньше, чем у композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7), где используется компатибилизатор МАПП (см. табл. 14 и 15). Это утверждает необходимость использования этого компатибилизатора для обеспечения хорошей адгезии между неполярной ПП матрицей и полярными поверхностями частиц ОММТ, от которой сильно зависит уровень механических свойств полученных композитов.

Чтобы доказать формирование интеркаляционного/эксфолиационного состояния распределения частиц ОММТ в полимерной матрице, одни результаты исследования методом РСА недостаточны. В большинстве работ, касающихся такого вопроса, самым применяемым методом вместе с РСА является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [36]. Однако основной недостаток метода ПЭМ, помимо сложности приготовления пробы и высокой стоимости, заключается в том, что исследуемая проба имеет очень маленький размер, и, следовательно, возможно, не полностью характерна для нанокompозита в целом. Поэтому вместе с методами РСА и ПЭМ необходимо проанализировать объемные характеристики, такие как реологические и механические. Мы уверены, что на основе полученных нами результатов механических испытаний и структурных исследований методом РСА можно сказать о формировании смешанной интеркаляционной/эксфолиационной морфологии в композитах ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) и ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7).

На рис. 26 приведены СЭМ микрофотографии обработанных поверхностей сколов исследуемых выше композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП. Видно, что в этих композитах частицы эластомера мЭПЭ равномерно распределены в матрице. Анализ этих микрофотографий с помощью программы обеспечения ImageJ позволил построить гистограммы распределения частиц эластомерной фазы по размерам в исследуемых композитах, которые изображены на рис. 27, в котором также приведена гистограмма распределения частиц эластомерной фазы по размерам в смеси ПП/мЭПЭ (80/20) для сравнения.

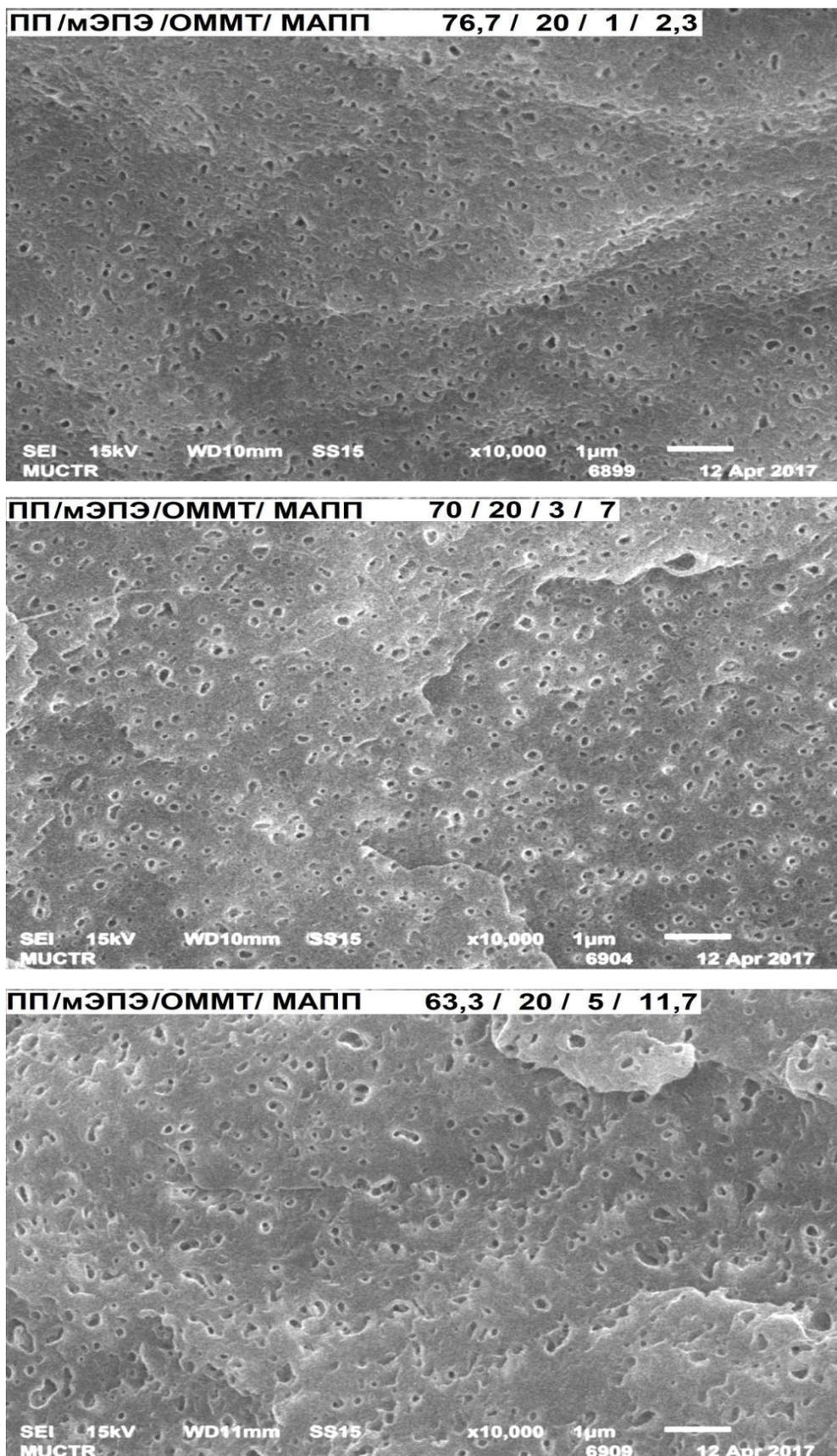


Рис. 26. СЭМ микрофотографии поверхностей сколов композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП разных составов (Образцы были хрупко разрушены после погружения 2 часа в жидком азоте, и затем обработали о-ксилолом при 50<sup>0</sup>С в течение 15 минут)

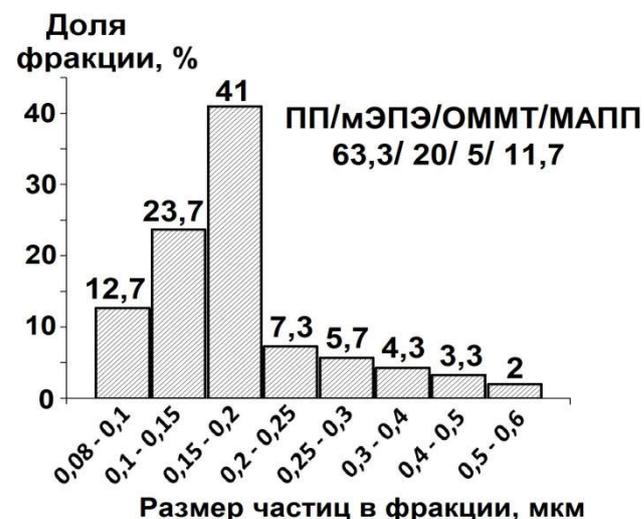
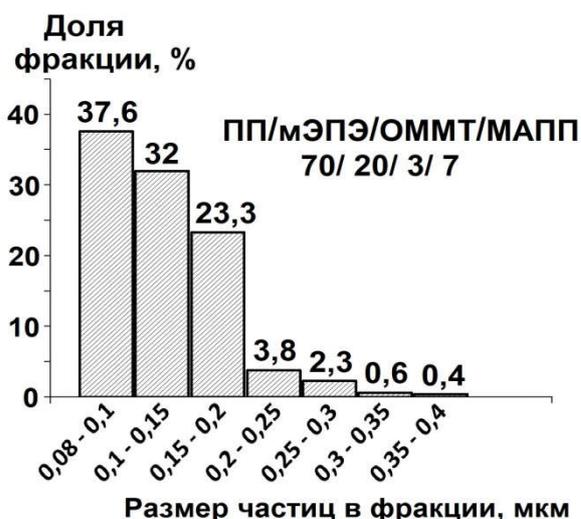
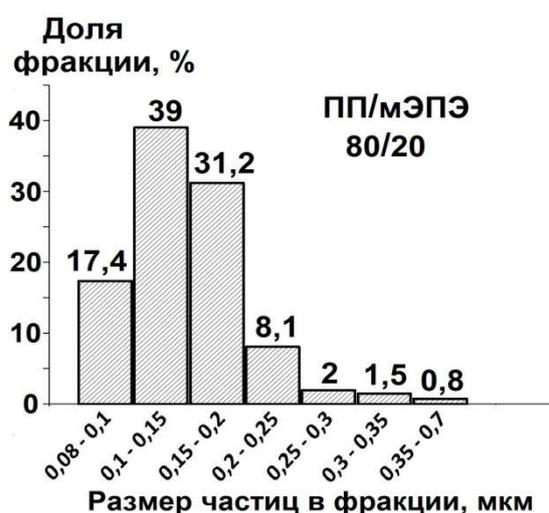


Рис. 27. Гистограммы распределения частиц эластомерной фазы по размерам в смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и исследуемых композитах ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП

На рис. 27 видно, что введение 1–3% масс. ОММТ (совместно с МАПП) в смесь ПП/мЭПЭ приводит к смещению распределения частиц эластомерной фазы по размерам в сторону меньших значений. По мнению многих исследователей [58,59,61,62], это явление, возможно, объясняется «барьерным эффектом» частиц ОММТ, препятствующих слиянию (коалесценции) капель расплава эластомера при компаундировании и переработке. Причем такой эффект тем сильнее, чем больше степень диспергирования слоистых частиц ОММТ в матрице (т.е. чем больше степень расслаивания). Другими словами можно сказать, что для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП хорошая степень диспергирования эластомерной фазы также свидетельствует о хорошей степени диспергирования частиц ОММТ в ПП матрице. Видно, что у композита с 3% масс. ОММТ самая высокая дисперсность эластомерной фазы. В то же время

увеличение концентрации введенного ОММТ до 5%масс, наоборот, приводит к смещению распределения частиц эластомерной фазы по размерам в сторону больших значений, что, возможно, связано со снижением степени расслаивания частиц ОММТ из-за увеличения вероятности их агломерации. При этом, как видно на рис. 26, форма частиц эластомера мЭПЭ также стала более нерегулярной. Таким образом, для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП лучшая степень диспергирования эластомерной фазы достигается при концентрации введенного ОММТ – 3%масс.

Несмотря на наблюдаемые изменения характера распределения частиц эластомерной фазы по размерам, во всех исследованных композитах ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП распределены достаточно маленькие частицы эластомера мЭПЭ, размер которых преимущественно находится в диапазоне 0,08–0,3 мкм. Это, в основном, связано с хорошей смешиваемостью ПП матрицы с эластомером мЭПЭ в расплавленном состоянии благодаря особенности структуры мЭПЭ, как ранее предположено в разделе 3.1. Такой диапазон размера частиц мЭПЭ считается оптимальным для повышения ударной прочности ПП по механизму сдвигового течения, особенно при комнатных температурах. Поэтому как было показано выше в табл. 15 и на рис. 24, введение 1–5%масс ОММТ в смесь ПП/мЭПЭ оказывает незначительное влияние на ударную вязкость, которая при этом только слегка снижается из-за, вероятно, снижения пластических зон. Аналогичный результат обнаружили в работе [67], авторы которой использовали реакторный полипропиленовый термоэластопласт (РТЭПП) для изготовления композитов РТЭПП/ОММТ/МАПП, и обнаружили, что с увеличением содержания ОММТ также только слегка снижается ударная вязкость материала. По их мнению, это связано с незначительным влиянием введенного ОММТ на дисперсность эластомерной фазы в РТЭПП, которая вначале уже достаточно высока. В то же время для многих экструзионных смесей ПП/эластомер, в которых распределены достаточно крупные частицы эластомера, добавление ОММТ может вызвать значительное повышение ударной вязкости благодаря дополнительному диспергированию эластомерной фазы.

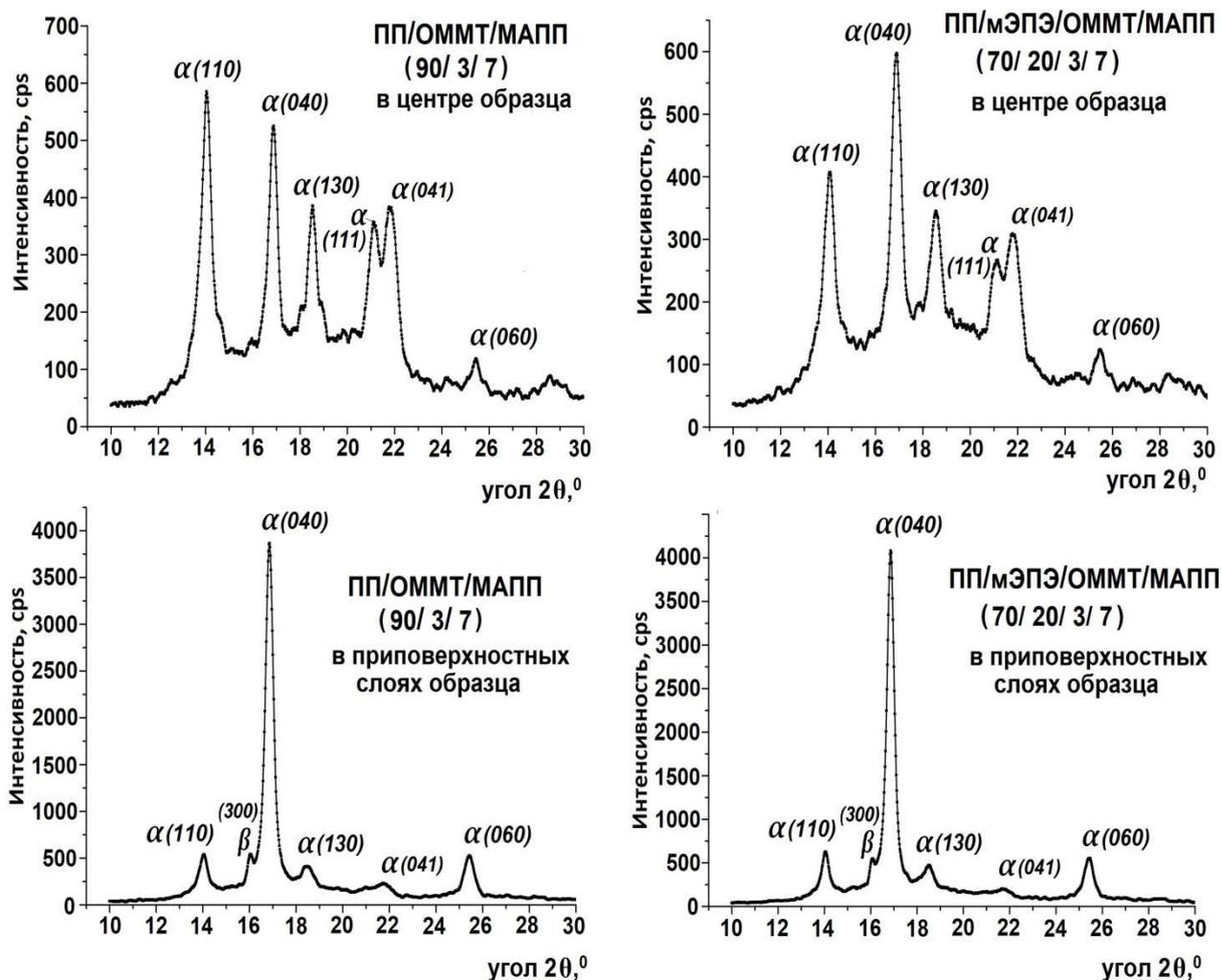


Рис. 28. Рентгенолучевые дифракционные спектры литевых образцов композитов ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7) и ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7)

На рис. 28 приведены рентгенолучевые дифракционные спектры разных слоев литевых образцов композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (составом 70/20/3/7) и ПП/ОММТ/МАПП (составом 90/3/7) в диапазоне углов рассеяния  $2\theta$  10–30°. Видно, что для обоих композитов при переходе от центра к приповерхностным слоям литевого образца резко увеличивается интенсивность характерного пика для кристаллографической плоскости (040) при  $2\theta=16,9^\circ$  по сравнению с остальными пиками. Это свидетельствует о том, что в приповерхностных слоях образца кристаллические ламели ПП предпочитают ориентироваться примерно перпендикулярно направлению течения расплава в форме (т.е. при этом складывающиеся цепи ПП в кристаллических ламелях почти параллельны направлению течения расплава) [61,144-146]. Такое явление явно связано с присутствием частиц ОММТ и их ориентацией в разных слоях

литьевого образца. Кристаллиты ПП могут эпитаксиально нарастать на силикатных поверхностях частиц ОММТ, которые играют роль гетерогенных нуклеаторов. В свою очередь, частицы ОММТ в приповерхностных слоях литьевого образца также ориентированы в направлении течения расплава, причем поверхности этих частиц параллельны поверхности образца.

Табл. 16. Результаты изучения кристаллической структуры по рентгенолучевым дифрактограммам для разных слоев литьевых образцов исследуемых нанокompозитов в сравнении с исходным ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20)

		Доля кристаллитов $\beta$ -формы в приповерхностных слоях образца, %
ПП исходный		1,9
ПП/мЭПЭ	(80/20)	13,2
ПП/ОММТ/МАПП	(90/3/7)	1,8
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП	(70/20/3/7)	1,9

В табл. 16 приведены результаты анализа рентгенолучевых дифракционных спектров литьевых образцов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) и ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7) в сравнении с ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20). Видно, что совместное введение ОММТ и МАПП в ПП мало влияет на долю формируемых кристаллитов  $\beta$ -формы в приповерхностных слоях литьевого образца. В то же время при совместном введении ОММТ и МАПП в смесь ПП/мЭПЭ существенно снижается доля кристаллитов  $\beta$ -формы в приповерхностных слоях литьевого образца. Частицы ОММТ играют роль нуклеаторов, увеличивающих скорость процесса кристаллизации ПП матрицы, что приводит к уменьшению времени нахождения кристаллизующегося расплава под действием напряжений сдвига, и, возможно, вследствие этого снижается вероятность формирования кристаллитов  $\beta$ -формы.

Теплофизические характеристики компатибилизатора МАПП и композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) и ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7) исследовали методом ДСК при режиме «нагревание–охлаждение–нагревание» в диапазоне температур 25–220<sup>0</sup>С со скоростью изменения температуры 10<sup>0</sup>С/мин (рис. 29, 30 и

табл. 17). Для сравнения в табл. 17 также приведены соответствующие показатели исходного ПП и смеси ПП/мЭПЭ (80/20). Видно, что компатибилизатор МАПП является частично-кристаллическим термопластом. Причем по сравнению с ПП, у МАПП даже выше пиковая температура плавления, но меньше степень кристалличности (рис. 29 и табл. 17). А при охлаждении обнаружили, что пиковая температура кристаллизации и температура начала кристаллизации у МАПП заметно ниже, чем у ПП (рис. 30 и табл. 17).

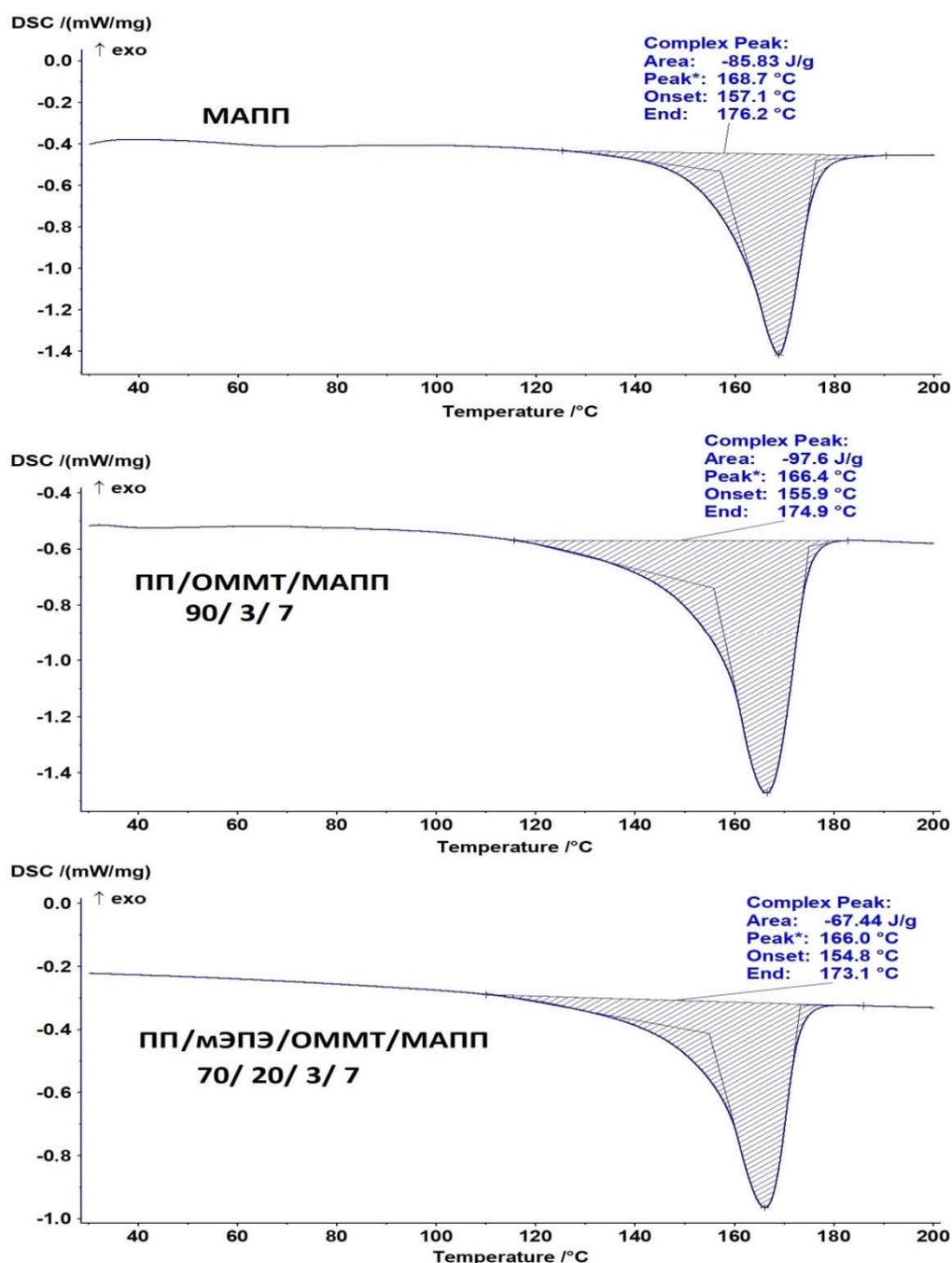


Рис. 29. ДСК диаграммы при втором нагревании образцов МАПП, композита ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7) и композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7)

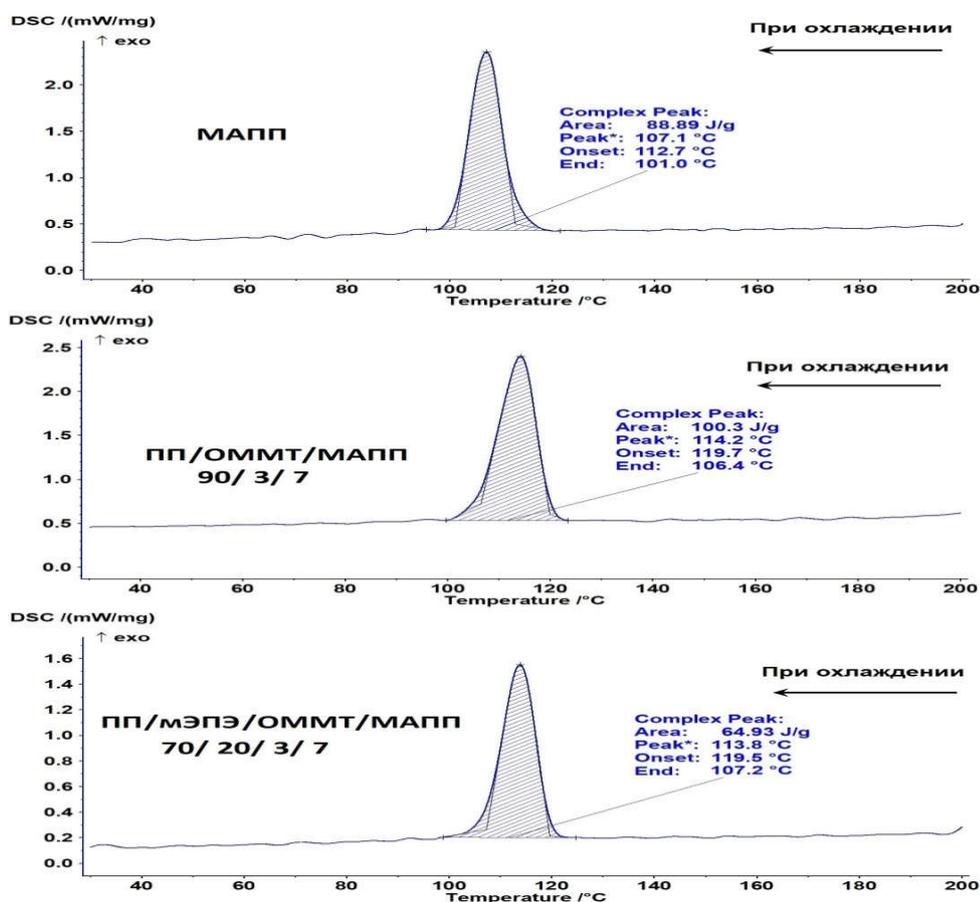


Рис. 30. ДСК диаграммы при охлаждении образцов МАПП, композита ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7) и композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7)  
 Табл. 17. Теплофизические характеристики компатибилизатора МАПП, композитов ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7) и ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) в сравнении с ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20)

	$T_{пл}$ °C	$T_{кр}$ °C	$T_{кр.начал}$ °C	$\Delta T_{пл-кр}$ °C	$\Delta H_{пл.ком}$ Дж/г	$\Delta H_{пл.ПП}$ Дж/г	$\chi_{пп}$ %
ПП	167	114,3	120,5	52,7	89,6	89,6	42,9
ПП/мЭПЭ (80/20)	165,9	109,5	116	56,4	70,4	88,0	42,1
МАПП	168,7	107,1	112,7	61,6	85,8	85,8	41,1
ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7)	166,4	114,2	119,7	52,2	97,6	100,6	48,1
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7)	166	113,8	119,5	52,2	67,4	87,5	41,9

$T_{пл}$  – пиковая температура плавления;  $T_{кр}$  – пиковая температура кристаллизации;  
 $T_{кр.начал}$  – экстраполированная температура начала кристаллизации;  
 $\Delta T_{пл-кр}$  – разность между пиковыми температурами плавления и кристаллизации;  
 $\Delta H_{пл.ком}$  – энтальпия плавления композита;  $\Delta H_{пл.ПП}$  – энтальпия плавления ПП матрицы;  
 $\chi_{пп}$  – степень кристалличности ПП матрицы.  
 В случае композитов ПП/ОММТ/МАПП и ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП при расчете энтальпии плавления и степени кристалличности принимали ПП матрицы как смесь (ПП+МАПП), так как МАПП также является частично-кристаллическим полимером.

Способность к кристаллизации и высокая текучесть расплава МАПП (с ПТР = 430 г/10мин) могут усложнить характер процесса кристаллизации ПП в композитах ПП/ОММТ/МАПП и ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП. Как уже сказано, эти композиты получали через стадию изготовления суперконцентрата (МАПП+30%ОММТ). А благодаря наличию групп малеинового ангидрида макромолекулы МАПП лучше взаимодействуют с полярными поверхностями частиц ОММТ, чем макромолекулы ПП и эластомера мЭПЭ, что приводит к покрыванию частиц ОММТ слоями МАПП. Поэтому при охлаждении расплава этих композитов в первую очередь закристаллизуется МАПП из-за нуклеирующего действия частиц ОММТ. Это подтверждается тем, что по сравнению с МАПП, у исследуемых композитов ПП/ОММТ/МАПП и ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП значительно выше температура начала кристаллизации и пиковая температура кристаллизации (рис. 30 и табл. 17). Присутствие частиц ОММТ повышает количество гетерогенных зародышей кристаллизации, что приводит к снижению среднего размера сферолитов ПП, и, следовательно, к уменьшению пиковой температуры плавления. При этом также расширяется температурная область эндотермического пика плавления в сторону более низких значений (рис. 29).

Степень кристалличности ПП матрицы (по методу ДСК) в композите ПП/ОММТ/МАПП (90/3/7) заметно больше, чем у исходного ПП (табл. 17). А в случае композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) степень кристалличности ПП матрицы мало отличается от той степени в ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и МАПП.

Для композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) также проводили исследование методом ДМА в диапазоне температур от  $-50$  до  $+40^{\circ}\text{C}$ . Результаты изучения приведены на рис. 31 и в табл. 18 в сравнении с исходным ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20). Видно, что динамический модуль упругости этого композита находится между теми модулями у ПП и смеси ПП/мЭПЭ (80/20). Это согласуется с результатами измерения модуля упругости при растяжении этих материалов.

В то же время температурные зависимости тангенса угла механических потерь у композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) и смеси ПП/мЭПЭ (80/20) в диапазоне  $-50$  до  $+40^{\circ}\text{C}$  мало отличаются друг от друга. Это указывает на одинаковую способность этих материалов к рассеиванию энергии при воздействии циклической нагрузки (демпфирование), которая намного больше по сравнению с исходным ПП. Наблюдаемое явление хорошо согласуется с ранее результатами определения ударной вязкости этих материалов при разных температурах:  $-30$ ,  $-10$  и  $+23^{\circ}\text{C}$ .

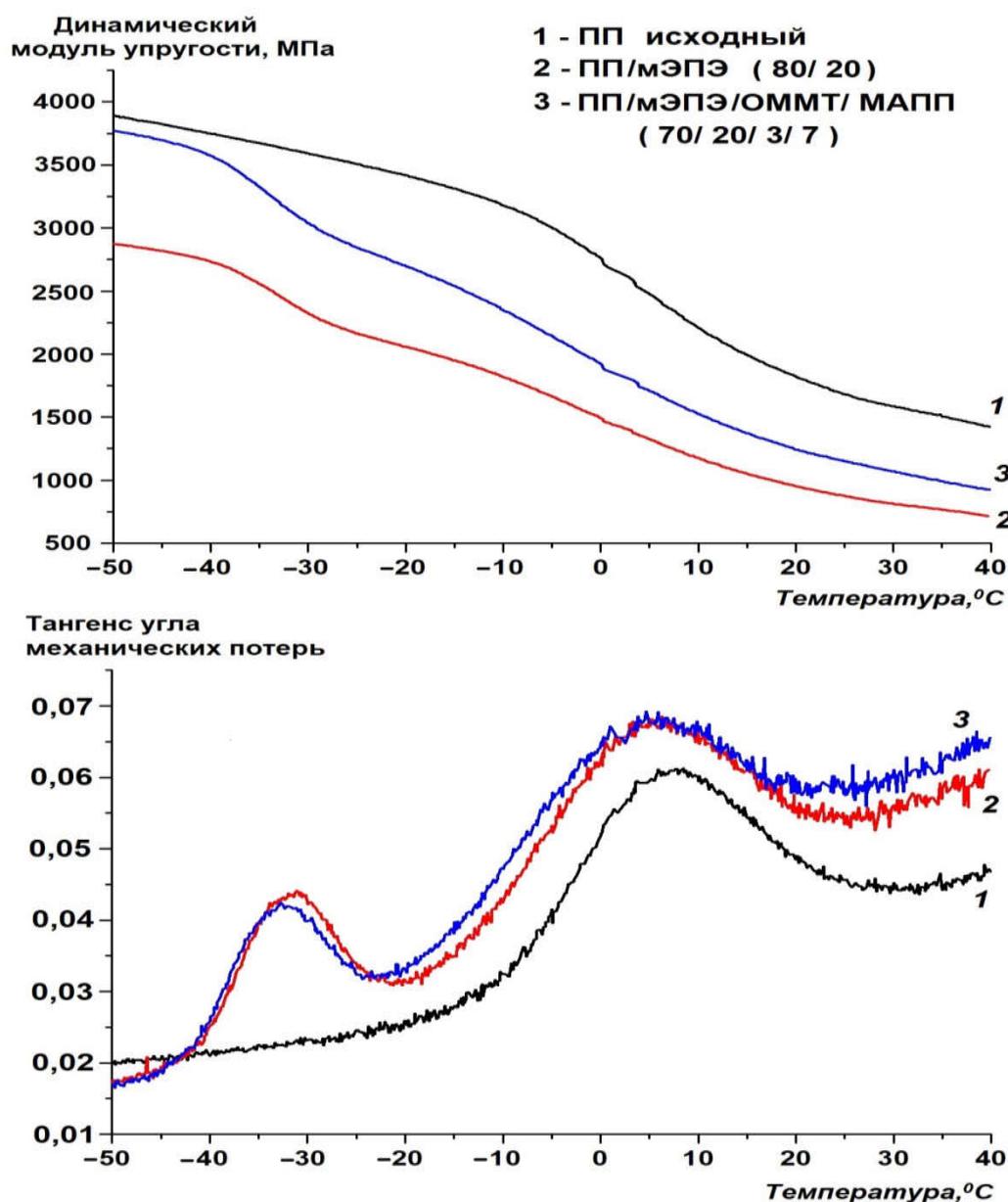


Рис. 31. Диаграммы ДМА в диапазоне температур от  $-50$  до  $+40^{\circ}\text{C}$  для исходного ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7)

Табл. 18. Динамические модули упругости ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и композита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) при разных температурах (для сравнения также приведены модули упругости при испытании на растяжение при 23<sup>0</sup>С)

	Динамический модуль упругости, МПа (метод ДМА)			Модуль упругости при растяжении, МПа (при +23 <sup>0</sup> С)
	При -50 <sup>0</sup> С	При 0 <sup>0</sup> С	При +23 <sup>0</sup> С	
ПП	3890	2760	1735	900
ПП/мЭПЭ (80/20)	2872	1490	902	520
ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7)	3770	1922	1185	760

### Вывод к разделу 3.2

- Введение 3–5%масс ОММТ в смесь ПП/мЭПЭ через стадию изготовления суперконцентрата (МАПП+30%масс.ОММТ) приводит к улучшению модуля упругости и предела текучести при растяжении, хотя эти показатели еще остались ниже, чем у исходного ПП. При этом относительное удлинение при разрыве заметно снижается, но остается намного больше по сравнению с исходным ПП.

- В исследованных композитах ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП увеличение содержания ОММТ в пределах 1–3%масс вызывает дополнительное диспергирование эластомерной фазы мЭПЭ, что, возможно, объясняется «барьерным эффектом» частиц ОММТ при достаточно хорошей степени их расслаивания в ПП матрице, препятствующим слиянию капель расплава мЭПЭ в процессах компаундирования и переработки. При этом ударная вязкость и морозостойкость этих композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП мало отличаются от тех показателей у смеси ПП/мЭПЭ (80/20), и, следовательно, намного выше по сравнению с исходным ПП.

- Установлено, что композит ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП (70/20/3/7) обладает оптимальным балансом жесткости и ударной вязкости. Доказано, что в этом композите формировалась смешанная интеркаляционная/эксфолиационная структура, т.е. морфология нанокompозита. Также обнаружено, что присутствие эластомера мЭПЭ препятствует расслаиванию частиц ОММТ при получении нанокompозита ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП.

- Показано, что использование компатибилизатора МАПП с высоким значением ПТР (т.е. с меньшей молекулярной массой) улучшает степень интеркаляции частиц ОММТ в суперконцентрате (МАПП+30%ОММТ), что, вместе с повышением взаимодействия этих частиц с ПП матрицей, облегчает процесс формирования нанокомпозитов. Также доказана необходимость вводить МАПП для обеспечения адгезии между ПП матрицей и частицами ОММТ, чтобы достичь эффективного упрочнения.

- Частицы ОММТ играют роль гетерогенных нуклеаторов, увеличивающих скорость кристаллизации ПП матрицы в композитах. При переработке методом литья под давлением такой эффект благоприятствует формированию кристаллитов  $\alpha$ -формы, и снижает вероятность образования кристаллитов  $\beta$ -формы в приповерхностных слоях образца из-за, возможно, уменьшения времени нахождения кристаллизующегося расплава под действием высоких напряжений сдвига. Также показано, что частицы ОММТ сильно влияют на ориентацию цепей ПП и его кристаллических структур при переходе от центра к приповерхностным слоям литьевых образцов.

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

В последние годы расширяется интерес к применению рубленых базальтовых волокон (БВ) для армирования термопластичных полимеров. Это обусловливается превосходными механическими свойствами БВ, что позволяет создать композиционные материалы с высокими прочностными характеристиками. Кроме того, базальтовые волокна также обладают хорошей химической стойкостью, негорючестью и нетоксичностью. Базальтовое волокно является потенциальным кандидатом для замены стекловолокна, асбеста и даже углеродных волокон в некоторых случаях при разработке полимерных композитов [82]. В литературе было найдено много исследований и обзоров, посвященных наполненным короткими стекловолокнами композитам на основе ПП [84-89,98-102] и смесей ПП/эластомера [90-96]. Однако были только некоторые работы [83,103], связанные с применением коротких (рубленых) БВ в качестве наполнителя именно для ПП, и практически нет работы, посвященной системам ПП/эластомер/коротких БВ.

Введение коротких минеральных волокон в ПП позволяет значительно повысить модуль упругости (жесткости) и прочность при растяжении, особенно при обеспечении хорошей адгезии «волокно-матрица» [83-86,88]. В то же время для этих композитов получали разнообразные результаты испытаний на ударную вязкость. Например, добавление БВ [83] и стекловолокон [84,85,100] в ПП вызывает увеличение ударной вязкости образцов с надрезом, а в работе [103] для образцов без надреза обнаружили снижение ударной вязкости после введения рубленых БВ в ПП. Разнообразные результаты испытаний на ударную вязкость наблюдали и при исследовании наполненных короткими стекловолокнами композитов на основе смеси ПП/каучук. Если в работе [93] обнаружили синергический эффект улучшения ударной вязкости ПП (образец с надрезом) при совместном добавлении в него каучука СКЭПТ и коротких стекловолокон, тогда как, наоборот, в [94] показали снижение этого показателя после введения коротких стекловолокон в смесь ПП/СКЭПТ, несмотря на хорошей адгезии

«волокну-матрица» благодаря динамическому облучению матрицы. В работе [91] не заметили синергического эффекта повышения ударной вязкости при совместном введении каучука СКЭП и стекловолокон в ПП. Наблюдаемое разнообразие результатов испытаний на ударную вязкость таких композитов связано с тем, что на этот показатель влияют многие факторы, такие как адгезия между компонентами, условия и методы испытания, морфологическая структура композитов. Последнее в свою очередь определяется природой компонентов, способами их модификации, методами и условиями компаундирования и переработки. В связи с этим, нас интересует модификация изученных выше смесей ПП/мЭПЭ путем введения рубленых базальтовых волокон с целью получения композитов, обладающих одновременно высоким модулем упругости, высокой прочностью и улучшенной ударной вязкостью.

Во многих работах доказана необходимость использовать компатибилизатор (например, МАПП) при наполнении ПП короткими стекловолокнами или БВ для обеспечения хорошей адгезии «волокну-матрица», чтобы достичь существенного эффекта упрочнения. В работе [84] для наполнения ПП использовали немодифицированные стекловолокна и модифицированные силановым замасливателем стекловолокна как совместно с МАПП, так и без него. При этом доказано, что лучшие механические свойства композитов достигаются при совместном введении МАПП и модифицированного стекловолокна. На основе этого, учитывая многое сходство между стекловолокнами и базальтовыми волокнами, в настоящей работе для изготовления композитов совместно вводили в ПП и/или смесь ПП/мЭПЭ компатибилизатор МАПП и рубленые базальтовые волокна, которые также обработаны силановым замасливателем. Кроме того, был выбран МАПП с высоким значением ПТР, чтобы предотвратить падение ПТР композитов при введении достаточно большого количества волокон. Таким образом, значения ПТР таких композитов поддерживались на выгодном уровне для переработки методом литья под давлением.

Как ранее показано в раздел 3.1, существенное повышение ударной вязкости ПП достигается при введении более 20%масс эластомера мЭПЭ. Поэтому в исследуемых композитах ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП либо зафиксировано содержание мЭПЭ – 20%масс, либо зафиксировано отношение ПП к мЭПЭ, равное 4: 1. Причем в этих композитах также зафиксировано отношение БВ к МАПП, равное 5:2. Для сравнения были изготовлены композиты ПП/мЭПЭ/БВ (т.е. без МАПП) и композит ПП/БВ/МАПП (т.е. без эластомера мЭПЭ). Составы исследуемых материалов и их значения ПТР приведены в табл. 19.

Табл. 19. Составы и значения ПТР исследуемых материалов

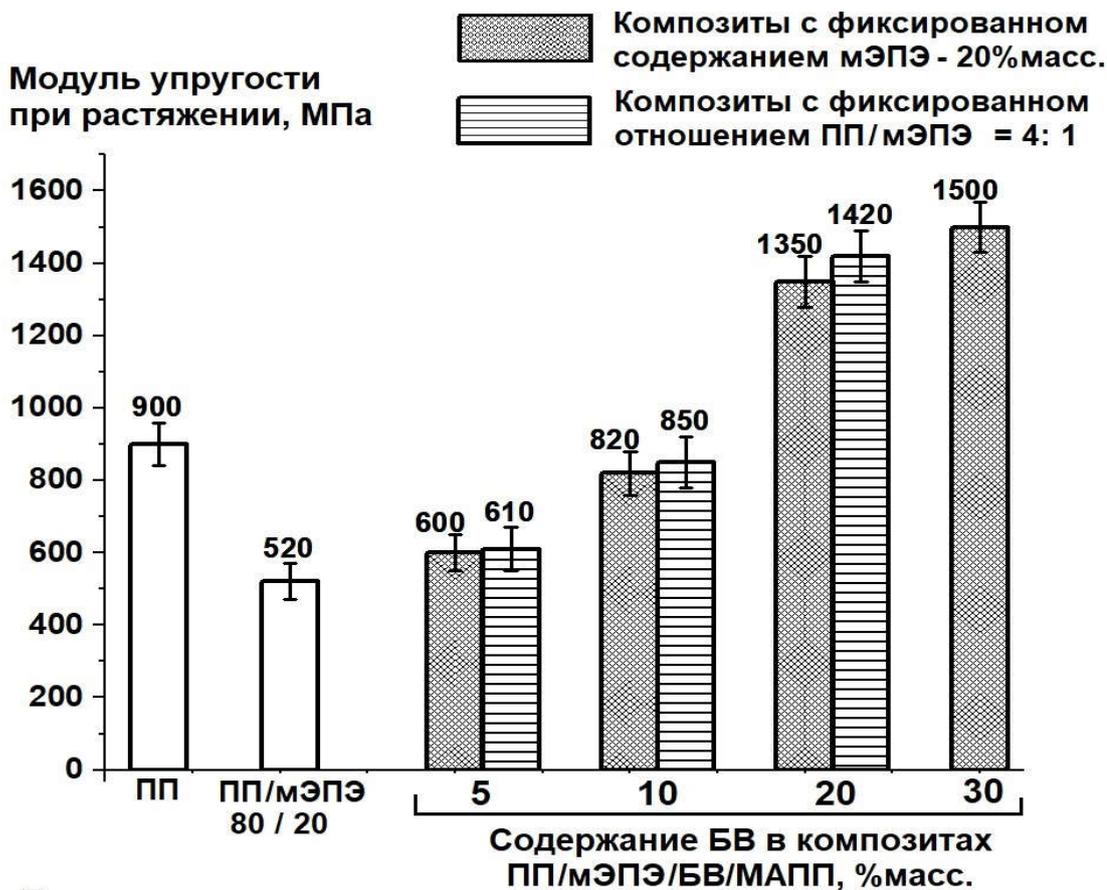
Состав				ПТР, г/10мин	Примечание
ПП %масс	мЭПЭ %масс	Базальтовое волокно (БВ) %масс	МАПП %масс		
100	-	-	-	3,2	Исходный ПП
80	20	-	-	3,4	Смесь ПП/мЭПЭ с отношением 4: 1
73	20	5	2	3,2	В этих композитах зафиксировано содержание мЭПЭ – 20%масс и отношение БВ/ МАПП = 5: 2
66	20	10	4	3,2	
52	20	20	8	3,9	
38	20	30	12	5,0	
74,4	18,6	5	2	3,2	В этих композитах зафиксировано отношение ПП/мЭПЭ = 4: 1 и отношение БВ/ МАПП = 5: 2
68,8	17,2	10	4	3,3	
57,6	14,4	20	8	3,9	
64	16	20	-	2,5	Композит с отношением ПП/мЭПЭ=4: 1 и без МАПП
72	-	20	8	3,5	Композит без эластомера мЭПЭ

Механические свойства исследуемых композитов при испытании на растяжение приведены в табл. 20. и изображены на рис. 32. Видно, что введение коротких (рубленых) БВ (5–30%масс.) в смесь ПП/мЭПЭ вызывает существенное повышение модуля упругости и предела текучести при растяжении. По сравнению с исходным ПП, эти показатели у исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с 20 и 30%масс БВ даже больше примерно в 1,5 раза, несмотря на наличие в них достаточно большого количества эластомера мЭПЭ в пределах 14,4–20%масс.

Табл. 20. Механические показатели при растяжении образцов исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП в сравнении с ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20)

	Е, МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_T$ , %	$\epsilon_p$ , %
ПП	900 ( $\pm 60$ )	33 ( $\pm 1,1$ )	15 ( $\pm 0,8$ )	90 ( $\pm 30$ )
ПП/мЭПЭ (80/20)	520 ( $\pm 50$ )	23 ( $\pm 0,7$ )	20 ( $\pm 0,5$ )	400 ( $\pm 40$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (73/20/5/2)	600 ( $\pm 50$ )	29 ( $\pm 1,0$ )	15 ( $\pm 0,5$ )	25 ( $\pm 3$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (66/20/10/4)	820 ( $\pm 60$ )	32,5 ( $\pm 1,1$ )	13 ( $\pm 0,5$ )	17 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8)	1350 ( $\pm 70$ )	45 ( $\pm 1,5$ )	11 ( $\pm 0,5$ )	14 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (38/20/30/12)	1500 ( $\pm 70$ )	49 ( $\pm 1,5$ )	10 ( $\pm 0,5$ )	12 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (74,4/18,6/5/2)	610 ( $\pm 50$ )	30 ( $\pm 1,1$ )	15 ( $\pm 0,5$ )	25 ( $\pm 3$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (68,8/17,2/10/4)	850 ( $\pm 60$ )	34 ( $\pm 1,1$ )	12 ( $\pm 0,5$ )	15 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (57,6/14,4/20/8)	1420 ( $\pm 70$ )	49 ( $\pm 1,5$ )	10 ( $\pm 0,5$ )	11 ( $\pm 1$ )
<p>Е – модуль упругости при растяжении;  <math>\sigma_T</math> – предел текучести при растяжении;  <math>\epsilon_T</math> – относительное удлинение при пределе текучести;  <math>\epsilon_p</math> – относительное удлинение при разрыве.                      Модуль упругости определен при скорости растяжения 2 мм/мин, а остальные характеристики – при 50 мм/мин.</p>				

Однако после добавления коротких БВ в смеси ПП/мЭПЭ (даже только 5% масс.) резко падает удлинение при разрыве. При этом также заметно снижается удлинение при пределе текучести (табл. 20). Для всех исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП, содержащих более 10% масс БВ, величины удлинения при пределе текучести и при разрыве очень близки, т.е. образцы разрывались сразу в начале стадии образования «шейки» на них, что свидетельствует о хрупком разрушении при растяжении.



Предел текучести при растяжении, МПа

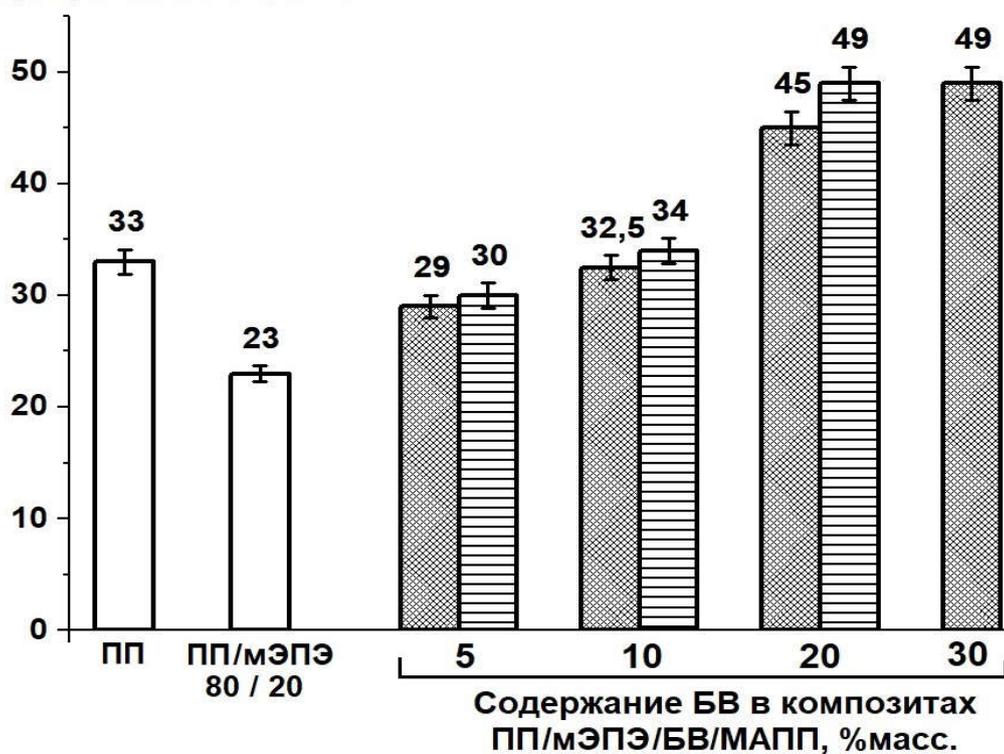


Рис. 32. Механические свойства при растяжении исходного ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с разными составами (в этих композитах зафиксировано отношение БВ к МАПП = 5: 2)

Табл. 21. Ударная вязкость по Шарпи исследуемых материалов при испытании на образцах с надрезом при разных температурах

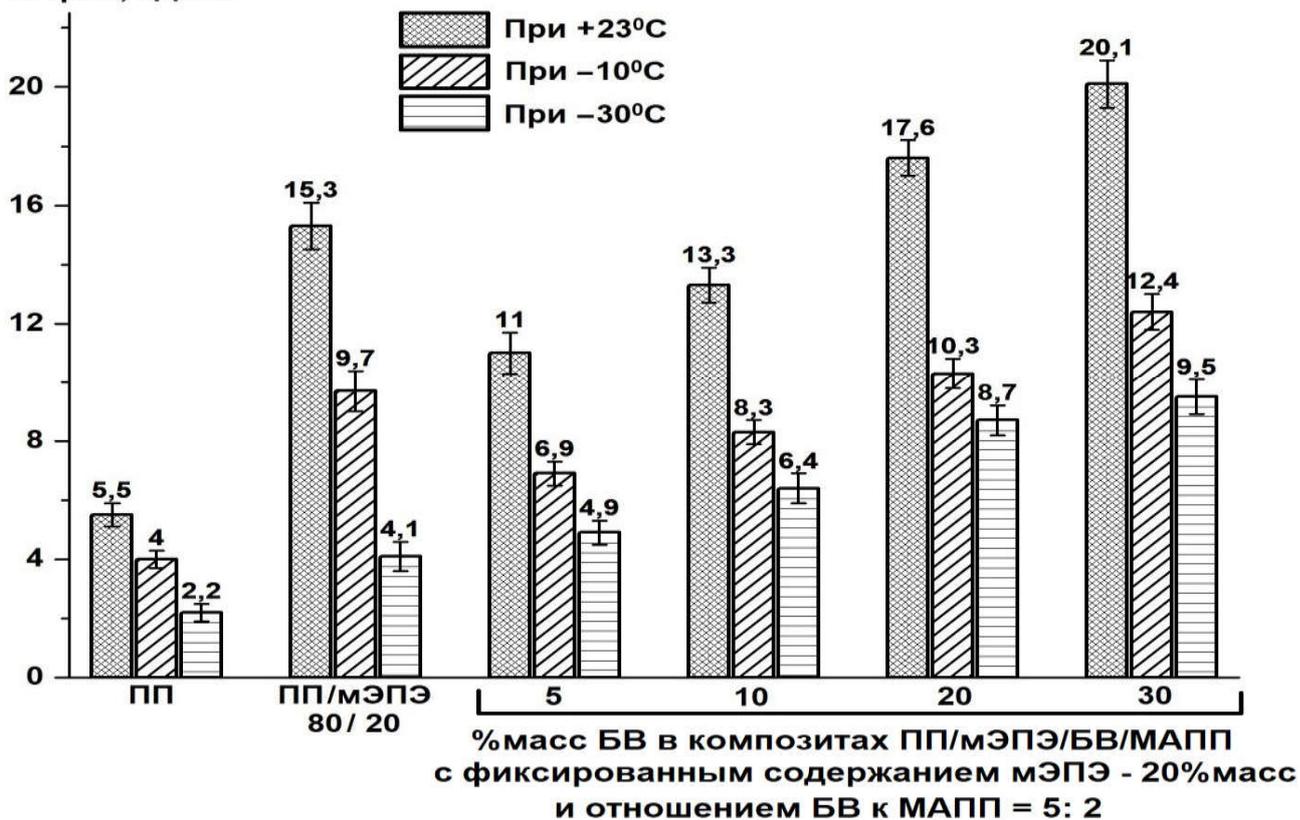
	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup> (образцы с надрезом)		
	При +23 <sup>0</sup> С	При –10 <sup>0</sup> С	При –30 <sup>0</sup> С
ПП	5,5 (±0,4)	4 (±0,3)	2,2 (±0,3)
ПП/мЭПЭ (80/ 20)	15,3 (±0,8)	9,7 (±0,7)	4,1 (±0,5)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (73/ 20/ 5/ 2)	11 (±0,7)	6,9 (±0,4)	4,9 (±0,4)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (66/ 20/ 10/ 4)	13,3 (±0,6)	8,3 (±0,4)	6,4 (±0,5)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52 / 20/ 20/ 8)	17,6 (±0,6)	10,3 (±0,5)	8,7 (±0,5)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (38 /20/ 30/ 12)	20,1 (±0,8)	12,4 (±0,6)	9,5 (±0,6)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (74,4/ 18,6/ 5/ 2)	10 (±0,6)	6,2 (±0,5)	4,2 (±0,5)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (68,8/ 17,2 / 10/ 4)	13,1 (±0,6)	7,6 (±0,5)	5,5 (±0,5)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (57,6/ 14,4/ 20/ 8)	15,0 (±0,7)	8,3 (±0,6)	6,7 (±0,4)

В табл. 21 приведены результаты определения ударной вязкости по Шарпи исследуемых материалов на образцах с надрезом при разных температурах. В случае композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП при фиксированном в них содержании эластомера мЭПЭ – 20%масс, с увеличением содержания БВ в пределе 5–30%масс увеличивается ударная вязкость при всех трех температурах испытания в данной работе (табл. 21 и рис. 33-А). Причем этот показатель у композитов с 20–30%масс БВ даже выше, чем у смеси ПП/мЭПЭ (80/20). Наблюдаемое явление, возможно, частично связано с тем, что при фиксированном содержании эластомера, с увеличением содержания БВ снижается содержание ПП в композитах, т.е. увеличивается отношение эластомера мЭПЭ к ПП. Однако тенденция повышения ударной вязкости образцов с надрезом при увеличении содержания БВ была также обнаружена в случае композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП при фиксированном отношении ПП/мЭПЭ = 4:1 (табл. 21 и рис. 33-В). Таким образом, для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП базальтовые волокна играют важную роль в поведении под действием ударной нагрузки.

Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м<sup>2</sup>

Образцы с надрезом

**A**



Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м<sup>2</sup>

Образцы с надрезом

**B**

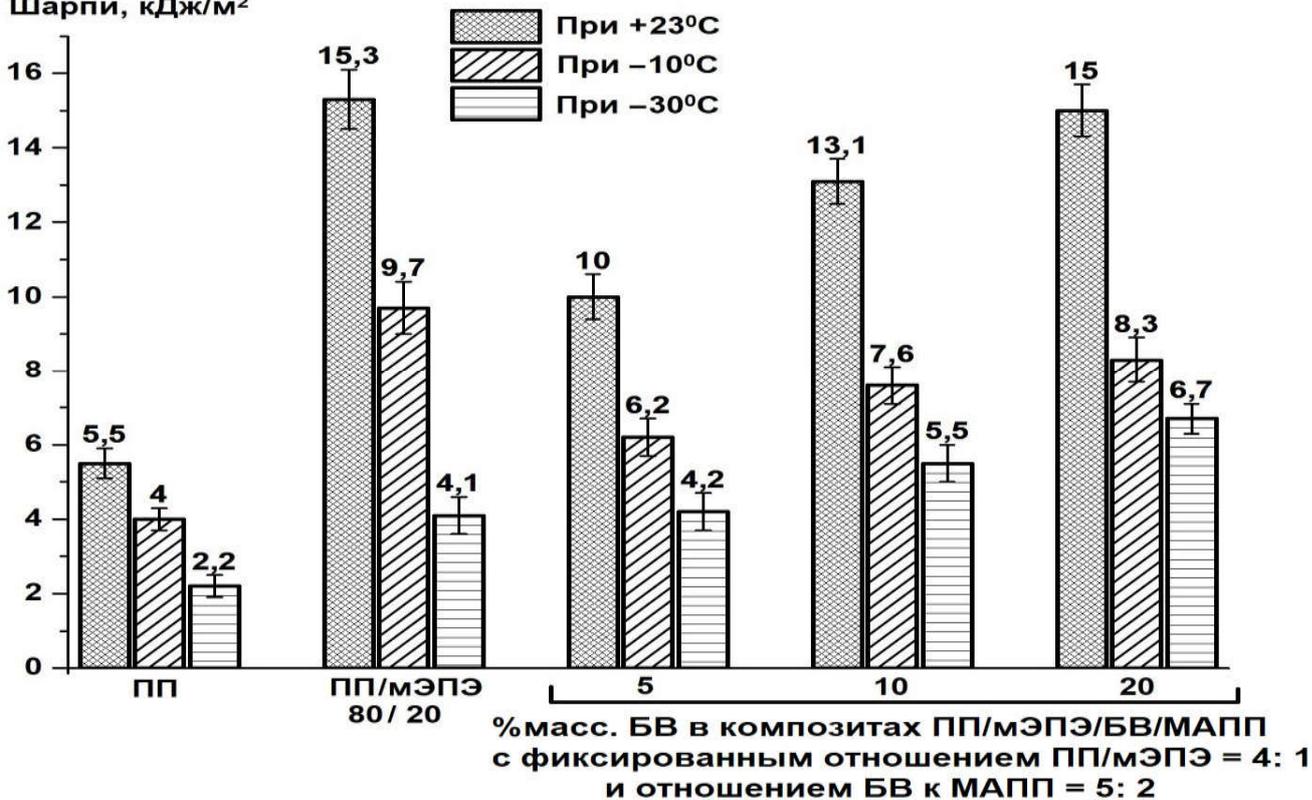


Рис. 33. Ударная вязкость образцов с надрезом при разных температурах у ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП

Повышение ударной вязкости композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с увеличением содержания коротких БВ в случае испытания на образцах с надрезом 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. Когда растущая трещина встречается с границей раздела «волокно-матрица», если адгезия между ними достаточно высока, то происходит изгибание волокна с возможным его разрушением. А в случае слабой адгезии «волокно-матрица», вероятно, происходит разрушение их связи, и трещина продолжает развиваться вдоль границы «волокно-матрица» до кончика волокна и дальше в матрицу. Разрушение связей «волокно-матрица» влечет за собой скольжение волокон и их вырывание из матрицы, которые также поглощают ударную энергию. Подобное рассуждение было высказано в некоторых работах [97-100,102], посвященных наполненным короткими стекловолокнами полиолефинам. В настоящей работе в композиты вводили МАПП для обеспечения адгезии между волокнами и ПП матрицей, но из-за трудности достижения одинаковой степени адгезии во всех точках, вероятно, реализуются все эти механизмы поглощения энергии ударного воздействия. Введение коротких БВ в смесь ПП/мЭПЭ снижает пластичность полимерной матрицы и, как следствие, снижает вклад деформирования матрицы в поглощаемую энергию, но с увеличением содержания волокон, удлиняется путь развития трещин, который сопровождается такими процессами как разрушение связи «волокно-матрица», вырывание волокон из матрицы, изгибание и даже разрушение самих волокон. Эти последние процессы особенно важны при низких температурах, когда полимерная матрица ПП/мЭПЭ становится более хрупкой. По сравнению со смесью ПП/мЭПЭ (80/20), у всех исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП больше ударная вязкость образцов с надрезом при  $-30^{\circ}\text{C}$ , причем, чем больше содержание БВ, тем больше этот показатель (рис. 33 и табл. 21).

В данной работе для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП также проводили испытание на образцах без надреза (табл. 22 и рис. 34). Видно, что введение коротких БВ в смесь ПП/мЭПЭ (даже только 5%масс.) сразу приводит к резкому падению ударной вязкости образцов без надреза. 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 +23<sup>0</sup>С только слегка снижается, тогда как, наоборот, при –30<sup>0</sup>С – увеличивается. А при –10<sup>0</sup>С этот показатель практически не зависит от содержания введенных волокон (табл. 22 и рис. 34). Следовательно, чем больше содержание волокон, тем меньше разница ударной вязкости образцов без надреза при –10<sup>0</sup>С и –30<sup>0</sup>С, т.е. этот показатель лучше сохраняется в этом диапазоне температур. Несмотря на резкое снижение ударной вязкости по сравнению со смесью ПП/мЭПЭ (80/20) в случае образцов без надреза, этот показатель у исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП при низких температурах (–10 и –30<sup>0</sup>С) больше, чем у исходного ПП.

Табл. 22. Ударная вязкость по Шарпи исследуемых материалов при испытании на образцах без надреза при разных температурах

	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup> (образцы без надреза)		
	При +23 <sup>0</sup> С	При –10 <sup>0</sup> С	При –30 <sup>0</sup> С
ПП	Не разрушены (> 60)	25 (±2)	15 (±1)
ПП/мЭПЭ (80/ 20)	Не разрушены (> 90)	Не разрушены (> 70)	50 (±3)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (73/ 20/ 5/ 2)	39 (±2)	27 (±2)	15 (±1)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (66/ 20/ 10/ 4)	36 (±2)	26 (±2)	20 (±1)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52 / 20/ 20/ 8)	33 (±2)	27 (±2)	25 (±1)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (38 /20/ 30/ 12)	37 (±2)	31 (±2)	29 (±2)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (74,4/ 18,6/ 5/ 2)	38 (±2)	27 (±2)	14 (±1,5)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (68,8/ 17,2 / 10/ 4)	34 (±2)	25 (±2)	19 (±2)
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (57,6/ 14,4/ 20/ 8)	31 (±1,5)	26 (±2)	25 (±1,5)

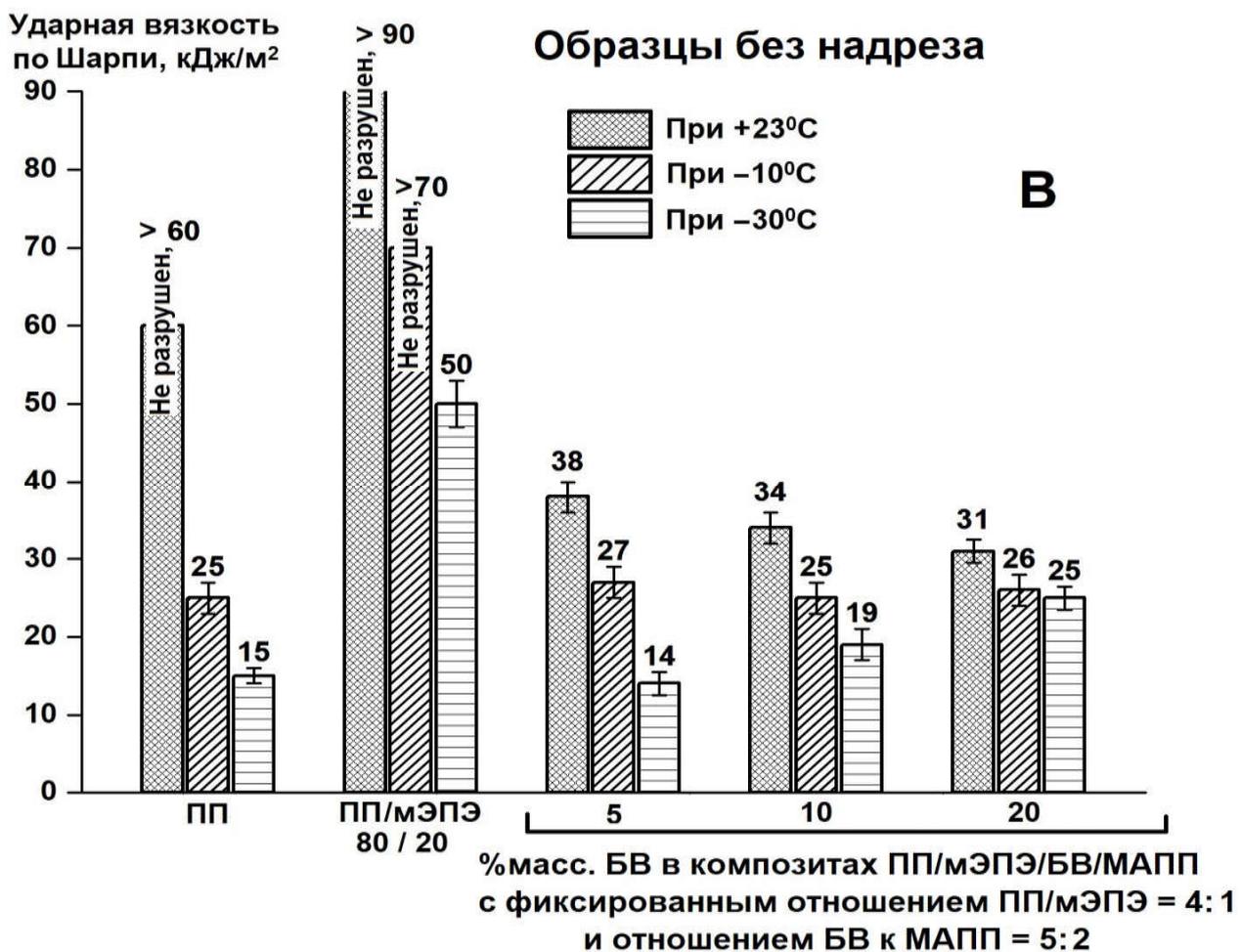
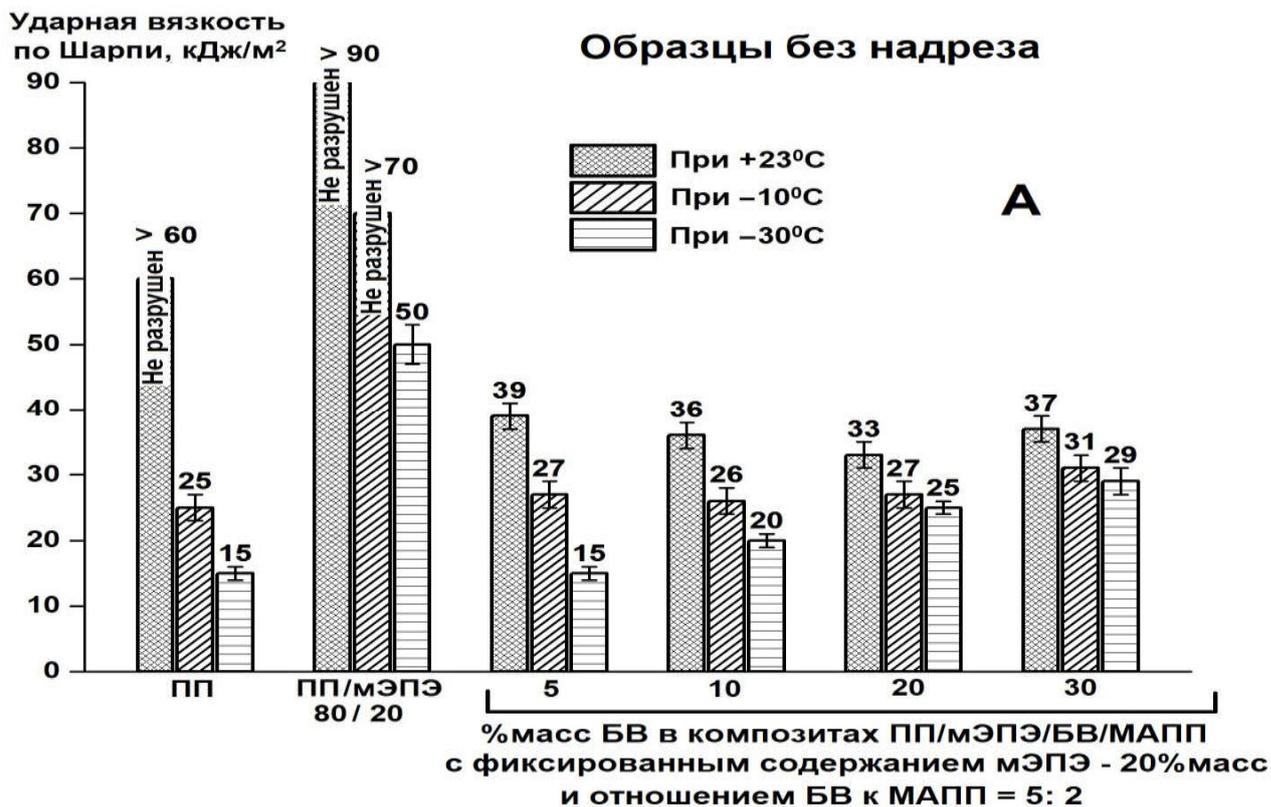


Рис. 34. Ударная вязкость образцов без надреза при различных температурах у ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП

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. Эти кончики волокон также могут вызывать деформирование ПП матрицы по механизму крейзообразования (образование сетки микротрещин размером меньше критического), которое поглощает меньшую энергию по сравнению с пластическим течением ПП матрицы, являющимся доминирующим механизмом поглощения энергии удара при комнатной температуре. Поэтому введение коротких БВ в ПП и смесь ПП/мЭПЭ приводит к резкому снижению ударной вязкости образцов без надреза при  $+23^{\circ}\text{C}$ . Однако по мере понижения температуры до минусовых ( $-10$  и  $-30^{\circ}\text{C}$ ), когда полимерная матрица хрупко разрушается с меньшей поглощаемой энергией, то решающую роль играют процессы разрушения связи «волоконно-матрица», вырывания волокон из матрицы, изгибания и разрушения самих волокон. Вероятность таких процессов тем выше, чем больше содержание введенных волокон. При  $-30^{\circ}\text{C}$  ударная вязкость образцов без надреза композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП увеличивается с увеличением содержания введенных коротких БВ (табл. 22 и рис. 34).

Из приведенных выше табл. 20, 21, 22 и рис. 32, 33, 34 хорошо видно, что для композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с одинаковым содержанием БВ при фиксированном отношении БВ к МАПП = 5: 2, изменение отношения ПП к мЭПЭ в рамках исследуемых составов оказывает малое влияние на величины измеряемых механических показателей.

Необходимо отметить, что компатибилизатор МАПП также является частично-кристаллическим полимером, и может оказать заметное влияние на механические свойства при достаточно большом его количестве в композите. С другой стороны, как ранее сказано, использование в данной работе МАПП с высоким значением ПТР обеспечивает не только адгезию «волоконно-матрица», но и предотвращает падение ПТР композитов при высоком содержании введенных БВ.

Табл. 23. Значение ПТР и механические свойства при растяжении композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с 20%масс коротких БВ и разным содержанием МАПП

		ПТР г/10 мин	Е, МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
ПП/мЭПЭ/БВ	64/ 16/ 20	2,5	1450 ( $\pm 70$ )	32 ( $\pm 1,5$ )	17 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП	56/ 20/ 20/ 4	2,8	1360 ( $\pm 60$ )	44 ( $\pm 1,5$ )	12 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП	52/ 20/ 20/ 8	3,9	1350 ( $\pm 70$ )	45 ( $\pm 1,5$ )	14 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП	57,6/ 14,4/ 20/ 8	3,9	1420 ( $\pm 70$ )	49 ( $\pm 1,5$ )	11 ( $\pm 1$ )

Е – модуль упругости при растяжении;  $\sigma_T$  – предел текучести при растяжении;  
 $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве.

Табл. 24. Ударная вязкость по Шарпи композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с 20%масс коротких БВ и разным содержанием МАПП

	Ударная вязкость образца с надрезом, кДж/м <sup>2</sup>			Ударная вязкость образца без надреза, кДж/м <sup>2</sup>		
	При +23 <sup>0</sup> С	При -10 <sup>0</sup> С	При -30 <sup>0</sup> С	При +23 <sup>0</sup> С	При -10 <sup>0</sup> С	При -30 <sup>0</sup> С
ПП/мЭПЭ/БВ 64/ 16/ 20	9,2 ( $\pm 0,6$ )	5,0 ( $\pm 0,3$ )	3,8 ( $\pm 0,3$ )	28 ( $\pm 2$ )	15 ( $\pm 2$ )	10 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП 56/ 20 / 20 / 4	17,4 ( $\pm 0,6$ )	9,1 ( $\pm 0,5$ )	6,2 ( $\pm 0,4$ )	32 ( $\pm 2$ )	27 ( $\pm 2$ )	25 ( $\pm 1,5$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП 52/ 20 / 20 / 8	17,6 ( $\pm 0,6$ )	10,3 ( $\pm 0,5$ )	8,7 ( $\pm 0,5$ )	33 ( $\pm 2$ )	27 ( $\pm 2$ )	25 ( $\pm 1$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП 57,6/ 14,4/ 20 / 8	15,0 ( $\pm 0,7$ )	8,3 ( $\pm 0,6$ )	6,7 ( $\pm 0,4$ )	31 ( $\pm 1,5$ )	26 ( $\pm 2$ )	25 ( $\pm 1,5$ )

В работе также были изготовлены композиты ПП/мЭПЭ/БВ (составом 64/16/20, т.е. без МАПП) и ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (составом 56/20/20/4) для сравнения с исследуемыми выше композитами ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП, содержащими 20%масс коротких БВ. Механические показатели этих композитов приведены в табл. 23 и 24. Видно, что у композита ПП/мЭПЭ/БВ составом 64/16/20 (т.е. без МАПП) предел текучести при растяжении и ударная вязкость намного ниже, чем у остальных композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с таким же содержанием БВ и близким отношением ПП к мЭПЭ. Это свидетельствует о необходимости добавления МАПП, чтобы достичь высокого эффекта упрочнения благодаря обеспечению нужного уровня адгезии «волокно-матрица».

Интересно, что для представленных выше композитов с 20%масс волокон, добавление МАПП мало влияет на модуль упругости при растяжении (точнее при этом даже слегка снижается модуль упругости (табл. 23)). Возможно, это объясняется тем, что, как известно, этот показатель определяется в диапазоне малых значений деформации в начале процесса растяжения образца с низкой скоростью (2 мм/мин), поэтому при этом кристаллическая структура и степень кристалличности ПП матрицы, а также модуль самих волокон являются ключевыми факторами, а не адгезия «волокно-матрица». А из-за того, что модуль упругости МАПП меньше, чем у ПП, то добавление МАПП может отрицательно влиять на этот показатель у полученных композитов.

Табл. 25. Механические показатели при растяжении исходного ПП и композитов ПП/БВ/МАПП, ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с одинаковым содержанием БВ (20%масс) при отношении БВ к МАПП = 5: 2

	Е, МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
ПП	900 ( $\pm 60$ )	33 ( $\pm 1,1$ )	90 ( $\pm 30$ )
ПП/БВ/МАПП 72/ 20/ 8	1550 ( $\pm 70$ )	64 ( $\pm 2,0$ )	10 ( $\pm 1$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП 52/ 20/ 20/ 8	1350 ( $\pm 70$ )	45 ( $\pm 1,5$ )	14 ( $\pm 2$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП 57,6/ 14,4/ 20/ 8	1420 ( $\pm 70$ )	49 ( $\pm 1,5$ )	11 ( $\pm 1$ )
Е – модуль упругости при растяжении; $\sigma_T$ – предел текучести при растяжении; $\epsilon_p$ – относительное удлинение при разрыве.			

Табл. 26. Ударная вязкость по Шарпи исходного ПП и композитов ПП/БВ/МАПП, ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с одинаковым содержанием БВ (20%масс) и отношением БВ к МАПП = 5: 2

	Ударная вязкость образца с надрезом, кДж/м <sup>2</sup>			Ударная вязкость образца без надреза, кДж/м <sup>2</sup>		
	При +23 <sup>0</sup> С	При -10 <sup>0</sup> С	При -30 <sup>0</sup> С	При +23 <sup>0</sup> С	При -10 <sup>0</sup> С	При -30 <sup>0</sup> С
ПП	5,5 ( $\pm 0,4$ )	4 ( $\pm 0,3$ )	2,2 ( $\pm 0,3$ )	не разруш. ( $> 60$ )	25 ( $\pm 2$ )	15 ( $\pm 1$ )
ПП/БВ/МАПП 72/ 20/ 8	8,4 ( $\pm 0,5$ )	7,1 ( $\pm 0,5$ )	5,7 ( $\pm 0,4$ )	21 ( $\pm 1,5$ )	19 ( $\pm 1,5$ )	17 ( $\pm 1,5$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП 52 / 20 / 20 / 8	17,6 ( $\pm 0,6$ )	10,3 ( $\pm 0,5$ )	8,7 ( $\pm 0,5$ )	33 ( $\pm 2$ )	27 ( $\pm 2$ )	25 ( $\pm 1$ )
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП 57,6/ 14,4/ 20 / 8	15,0 ( $\pm 0,7$ )	8,3 ( $\pm 0,6$ )	6,7 ( $\pm 0,4$ )	31 ( $\pm 1,5$ )	26 ( $\pm 2$ )	25 ( $\pm 1,5$ )

В работе также был изготовлен композит ПП/БВ/МАПП составом 72/20/8 (т.е. без эластомера мЭПЭ) для сравнения с исходным ПП и композитами ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП составом 52/20/20/8 и 57,6/14,4/20/8. Из табл. 25 и 26 видно, что введение 20%масс БВ (совместно с МАПП) в ПП приводит к значительному повышению модуля упругости (в 1,7 раз) и предела текучести (в 2 раза) при растяжении, хотя при этом резко снижается удлинение при разрыве. При испытании на образцах без надреза ударная вязкость композита ПП/БВ/МАПП (72/20/8) меньше, чем у исходного ПП за исключением случая при  $-30^{\circ}\text{C}$ . Однако ударная вязкость образцов с надрезом этого композита, наоборот, больше, чем у исходного ПП при всех трех температурах испытания. В то же время дополнительное введение 14,4–20%масс эластомера мЭПЭ в систему ПП/БВ/МАПП приводит к существенному улучшению ударной вязкости при сохранении модуля упругости и предела текучести при растяжении на достаточно высоком уровне.

Таким образом, совместное введение эластомера мЭПЭ и коротких БВ в ПП при добавлении компатибилизатора МАПП позволяет получить высокомодульные композиты, обладающие одновременно высокой прочностью, улучшенной ударной вязкостью и морозостойкостью, несмотря на резкое падение удлинения при разрыве. При этом также можно сказать о синергическом эффекте повышения ударной вязкости образцов с надрезом при совместном введении в ПП 20%масс эластомера мЭПЭ и 20%масс коротких БВ.

Механические свойства изделий из композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП во многом определяются структурными факторами, такими как: характер диспергирования и распределения частиц эластомерной фазы и коротких БВ, степень их ориентации в ПП матрице, кристаллическая структура самой ПП матрицы, адгезия между компонентами. В свою очередь, структура этих композитов зависит не только от природы исходных компонентов, способов их модификации, но и от методов и условий компаундирования и переработки. Ниже представляем результаты изучения структуры получаемых методом литья под давлением образцов композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП.

## Исследование морфологии и структуры композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП

Проводили изучение характера распределения и ориентации базальтовых волокон в литевых образцах композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (бруски для испытания на ударную вязкость). При этом образцы были разрушены при комнатной температуре ( $+23^{\circ}\text{C}$ ) как параллельно, так и перпендикулярно направлению течения расплава в форме, и затем сканировали поверхности разрушения методом СЭМ.

При фокусировании на приповерхностные слои образца композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8) (рис. 35) видна предпочтительная ориентация волокон в направлении течения расплава. Это объясняется тем, что под действием высоких напряжений сдвига при впрыске расплава композита в форму волокна ориентируются в направлении течения расплава, и эта ориентация «замораживается» в приповерхностных слоях благодаря быстрому затвердеванию расплава из-за близости к стенке формы.

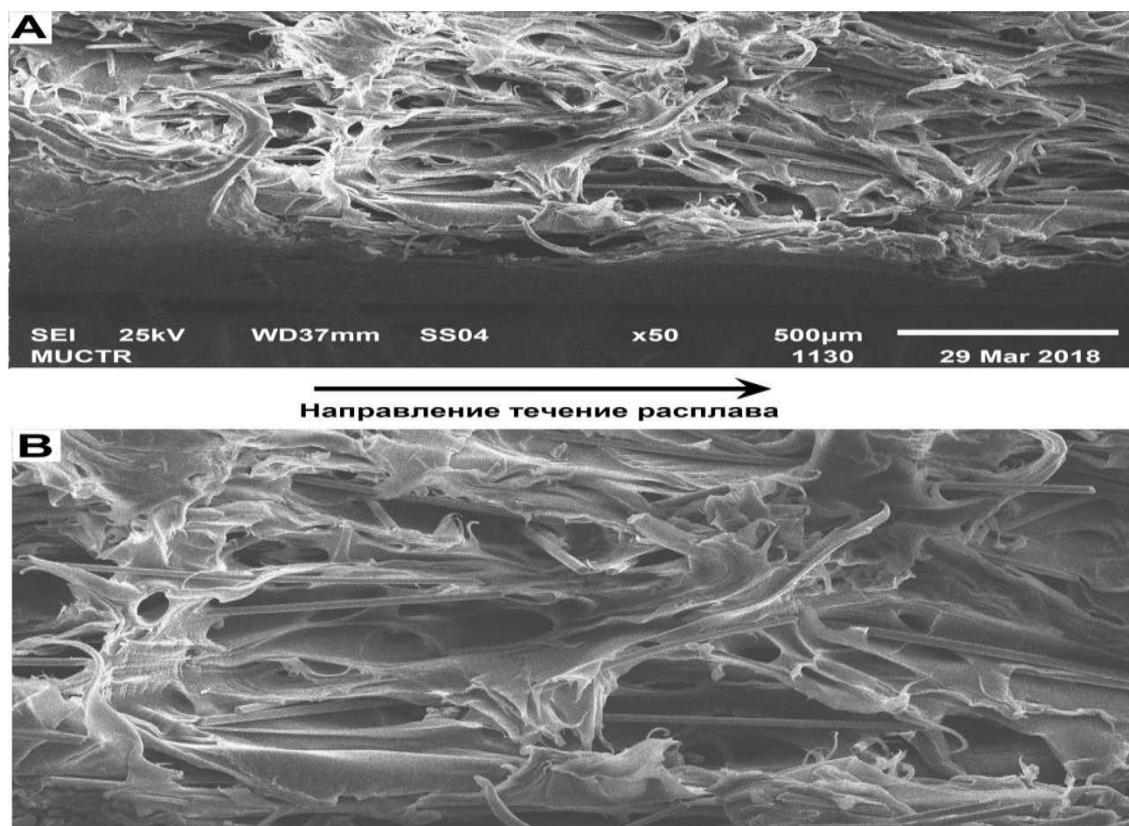


Рис. 35. СЭМ микрофотографии приповерхностных слоев литьевого образца (бруска) композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8) в случае плоскости разрушения, параллельной направлению течения расплава (образец разрушен при  $23^{\circ}\text{C}$ ): А, В - кратность увеличения 50 и 100, соответственно.

В то же время, при фокусировании на центр образца (рис. 36) видно хаотичное расположение волокон. Это объясняется тем, что центральные слои расплава испытывают при течении меньшие напряжения сдвига и охлаждаются медленнее, чем приповерхностные слои из-за малой теплопроводности полимера. Вследствие этого, во время выдержки под давлением и охлаждения в форме успевает происходить релаксация напряжений, что приводит к случайному расположению волокон.

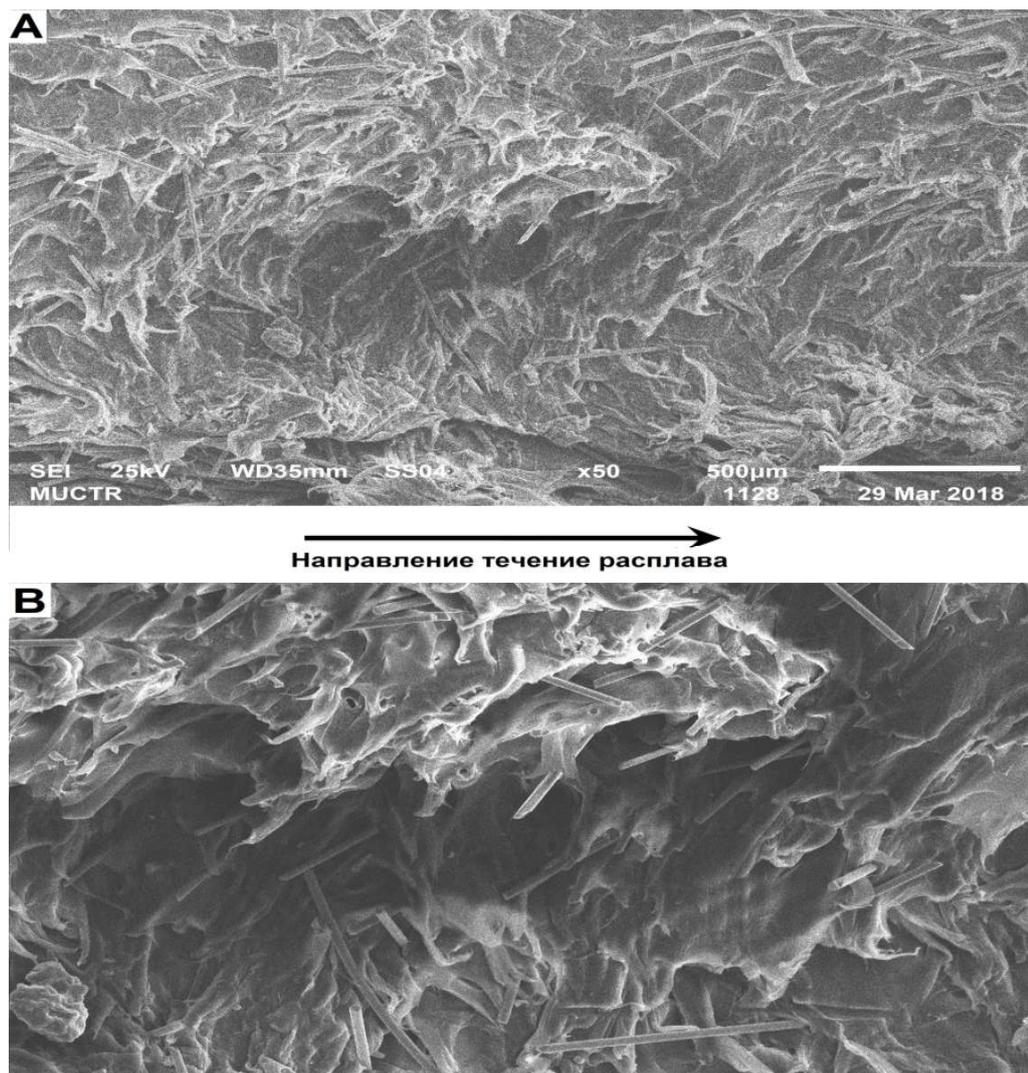
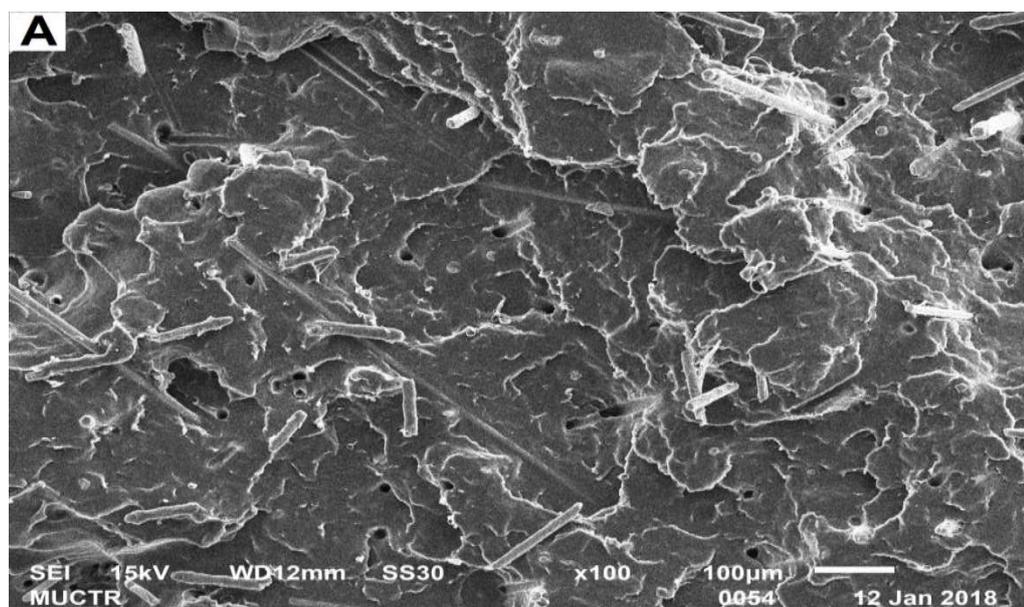


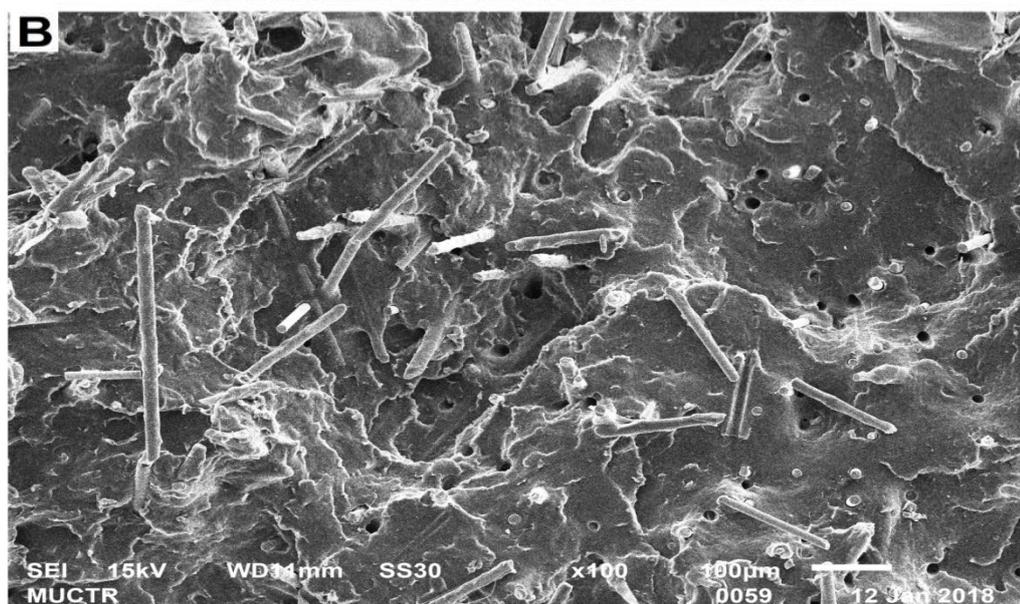
Рис. 36. СЭМ микрофотографии центральной области литьевого образца (бруска) композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8) в случае плоскости разрушения, параллельной направлению течения расплава (образец разрушен при 23<sup>0</sup>С): А, В - кратность увеличения 50 и 100, соответственно.

Хаотичность расположения коротких БВ в центре литевых образцов также видна на рис. 37 и 38, когда плоскость разрушения перпендикулярна направлению течения расплава. При этом были обнаружены волокна, большая часть которых

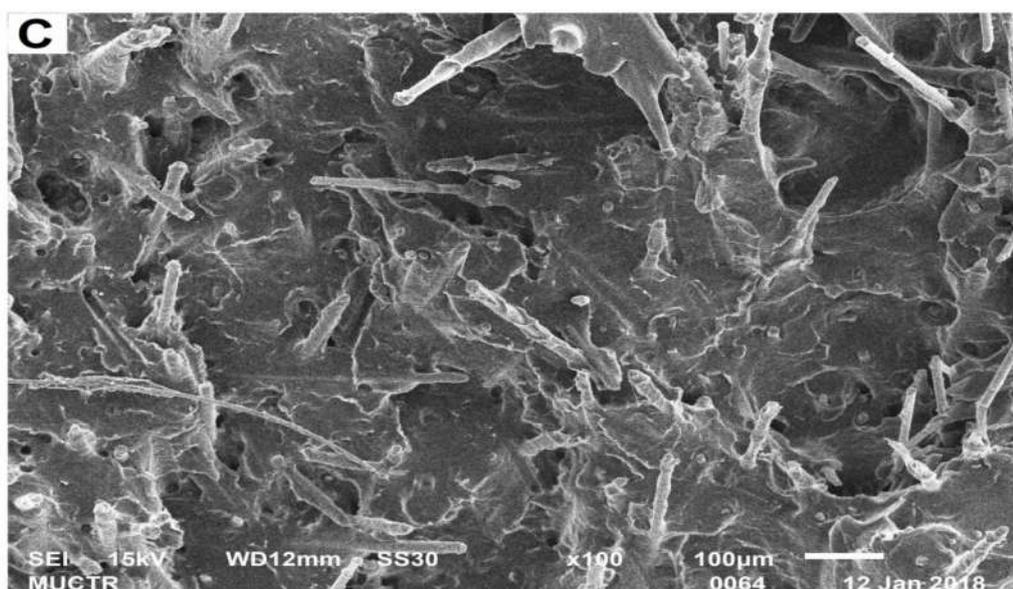
лежит на поверхности разрушения (т.е. перпендикулярна направлению течения расплава). Также наблюдали маленькие круги, которые являются либо кончиками волокон, ориентированных параллельно направлению течения расплава, либо следами волокон после разрушения или вырывания из матрицы. Более того, хорошо видны вырванные из матрицы части волокон, расположенных под каким-то наклоном к направлению течения расплава.



**Направление течения расплава  
перпендикулярно плоскости изображения**



**Рис. 37. СЭМ микрофотографии центральной области литьевого образца (бруска) в случае плоскости разрушения, перпендикулярной направлению течения расплава (образцы разрушены при 23<sup>0</sup>С): А, В – композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП составом 73/20/5/2 и 66/20/10/4, соответственно**



**Направление течения расплава  
перпендикулярно плоскости изображения**

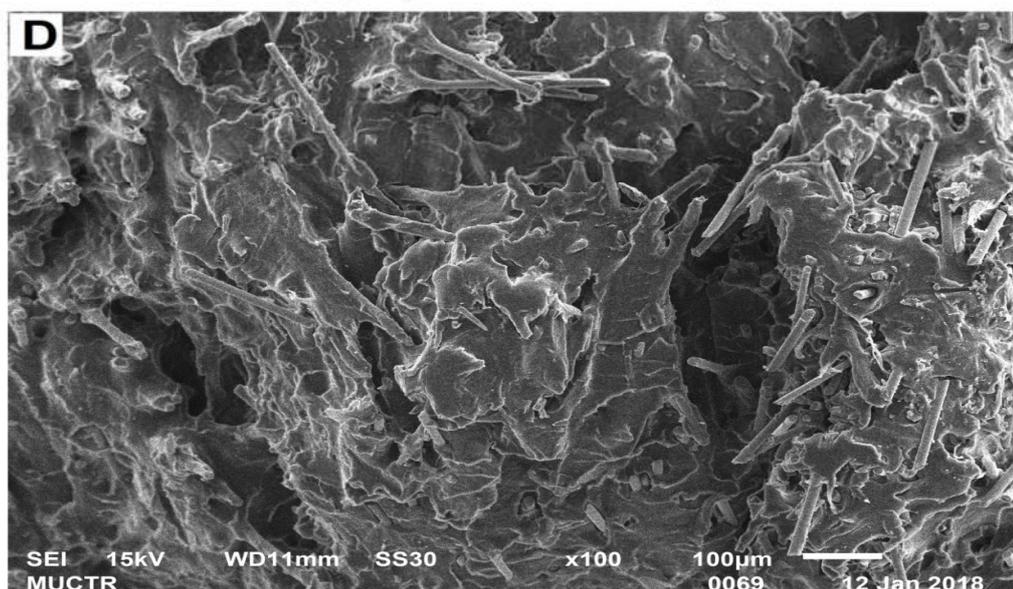


Рис. 38. СЭМ микрофотографии центральной области литьевого образца (бруска) в случае плоскости разрушения, перпендикулярной направлению течения расплава (образцы разрушены при 23<sup>0</sup>С): С, D – композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП составом 52/20/20/8 и 38/20/30/12, соответственно

На приведенных выше СЭМ фотографиях (рис. 35, 36, 37 и 38) наблюдали сложный характер поверхностей разрушения, что связано с пластическими деформациями полимерной матрицы, когда образцы разрушались при комнатной температуре (+23<sup>0</sup>С). При фокусировании на вырванные волокна из матрицы (рис. 39) обнаружили, что поверхность волокна покрывается полимерным связующим. Возможно, это свидетельствует о хорошей адгезии «волокно-матрица» благодаря добавлению компатибилизатора МАПП.

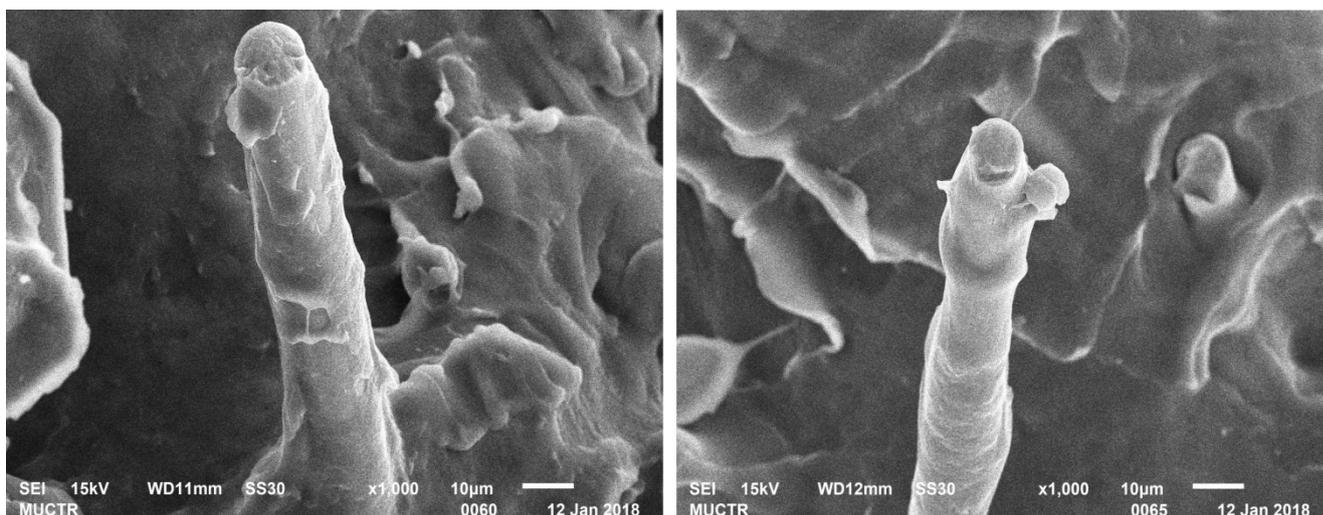


Рис. 39. Вырванные волокна из матрицы после испытания образцов композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП на ударную вязкость при +23<sup>0</sup>С

Для изучения морфологии эластомерной фазы в композитах ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП, сначала образцы (в виде бруска) были хрупко разрушены после погружения 2 часа в жидком азоте. Затем поверхности сколов обрабатывали о-ксилолом при 50<sup>0</sup>С в течение 15 минут, чтобы растворить частицы эластомера мЭПЭ. Таким образом, увидеть вместо этих частиц образованные полости на фоне ПП матрицы при сканировании поверхностей методом СЭМ (рис. 40).

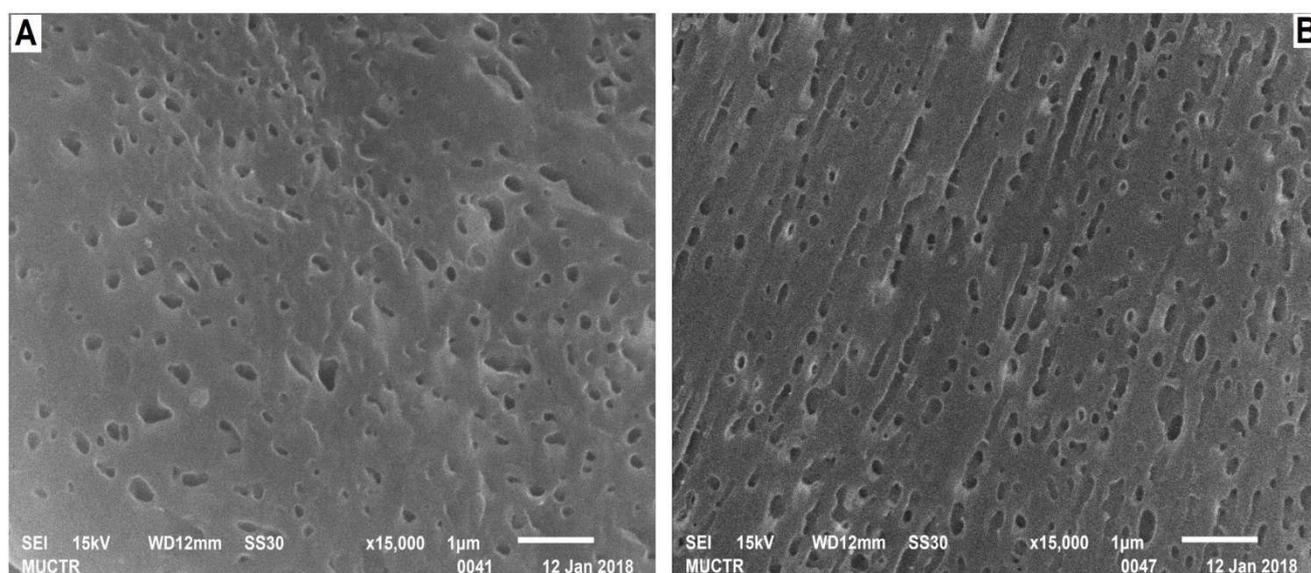


Рис. 40. СЭМ микрофотографии полимерной области между волокнами в образцах композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП составом 66/20/10/4 (рис. А) и 55/20/20/8 (рис. В). (Плоскость разрушения перпендикулярна направлению течения расплава). Образцы были хрупко разрушены после погружения в жидком азоте и затем обрабатывали поверхности разрушения о-ксилолом при 50<sup>0</sup>С в течение 15 минут

На рис. 40 приведены СЭМ микрофотографии полимерной области между волокнами на обработанных поверхностях сколов образцов композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП составом 66/20/10/4 (рис. 40-А) и 55/20/20/8 (рис. 40-В). Видно, что частицы эластомерной фазы равномерно распределены в ПП матрице. В этих композитах зафиксировали содержание эластомера мЭПЭ – 20%масс и отношение БВ к МАПП = 5: 2, поэтому с увеличением содержания БВ от 10 до 20%масс естественно снижается содержание ПП матрицы, и, как следствие, снижается отношение ПП к мЭПЭ, т.е. увеличивается отношение эластомера мЭПЭ к ПП. Последнее повышает вероятность агломерации капель расплава эластомера мЭПЭ в матрице при компаундировании и переработке, что приводит к увеличению размера его частиц, форма которых при этом также стала более нерегулярной.

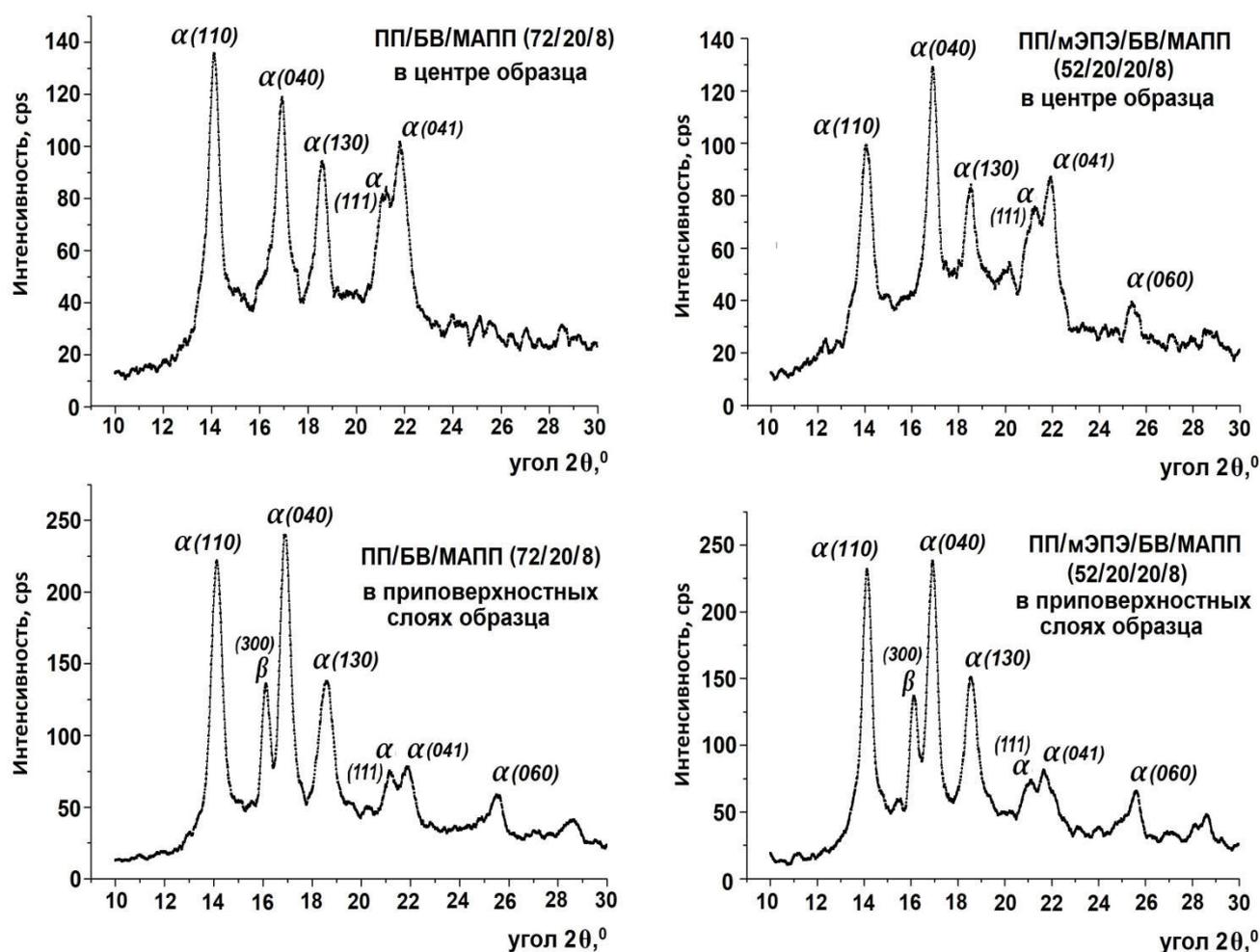


Рис. 41. Рентгенолучевые дифракционные спектры литевых образцов композитов ПП/БВ/МАПП (72/20/8) для композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8)

Табл. 27. Результаты исследования кристаллической структуры литевых образцов композитов ПП/БВ/МАПП (72/20/8) и ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8) методом РСА в сравнении с исходным ПП и со смесью ПП/мЭПЭ (80/20)

	Доля кристаллитов $\beta$ -формы в приповерхностных слоях образца, %
ПП исходный	1,9
ПП/мЭПЭ (80/20)	13,2
ПП/БВ/МАПП (72/20/8)	7,8
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8)	8,8

Для композитов ПП/БВ/МАПП (72/20/8, т.е. без эластомера мЭПЭ) и ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8) проводили изучение кристаллической структуры методом РСА в разных слоях литевых образцов. Результаты исследования приведены на рис. 41 и в табл. 27. Видно, что в литевых образцах этих композитов кристаллиты ПП  $\alpha$ -формы являются доминирующими как в приповерхностных, так и в центральных слоях, а кристаллиты ПП  $\beta$ -формы обнаружили только в приповерхностных слоях. Хотя формирование кристаллитов ПП  $\beta$ -формы в литевых образцах этих композитов легче по сравнению с исходным ПП.

Как сказано ранее, композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП получали методом двукратной экструзии в лабораторном двухшнековом экструдере для достижения равномерного распределения компонентов, а переработку композитов в изделия проводили методом литья под давлением. При таких процессах компаундирования и переработки длина базальтовых волокон может укорачиваться. В данной работе для композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП составом 52/20/20/8 измеряли длину волокон как после компаундирования, так и после переработки в изделия. Причем при компаундировании проводили как одноразовое, так и двухразовое экструдирование. Результаты измерения приведены в табл. 28 в сравнении с исходными рублеными БВ.

Табл. 28. Изменение длины базальтовых волокон (БВ) в процессах получения (компаундирования) композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8) и его переработки

	Средняя длина волокон
Исходные рубленые волокна (для сравнения)	3,2 мм (3200 мкм)
После 1 раза экструдирования при компаундировании	1,92 мм (1920 мкм)
После 2 раза экструдирования при компаундировании	1,16 мм (1160 мкм)
После 1 раза экструдирования при компаундировании и 1 раза переработки методом литья под давлением	0,86 мм (860 мкм)
После 2 раза экструдирования при компаундировании и 1 раза переработки методом литья под давлением	0,84 мм (840 мкм)

Из табл. 28 видно, что базальтовые волокна существенно укорачиваются в процессе компаундирования: соответственно, на 40% после 1 раза экструдирования (от 3,2 до 1,92 мм) и 64% после 2 раза экструдирования (от 3,2 до 1,16 мм). Несмотря на разные степени уменьшения длины волокон после 1 и 2 раза экструдирования при компаундировании, после последующей переработки методом литья под давлением средняя длина волокон в литьевых образцах композита практически одинакова (0,86 мм и 0,84 мм, соответственно). Учитывая диаметр волокна – 14 мкм (0,014 мм), то аспектное отношение волокон (отношение длины к диаметру) в литьевых образцах достаточно высоко (примерно равно 60) и позволило значительно повысить прочностные характеристики полученных образцов, как уже показано.

В работе для композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП составом 52/20/20/8 также проводили изучение методом ДМА в диапазоне температур от  $-50$  до  $+40^{\circ}\text{C}$ . Результаты исследования приведены на рис. 42 и в табл. 29 в сравнении с исходным ПП и смесью ПП/мЭПЭ (80/20). Видно, что, несмотря на наличие 20% масс эластомера мЭПЭ в этом композите, его динамический модуль упругости намного больше, чем у исходного ПП. Это также согласуется с ранее результатами измерения модуля упругости при растяжении этих материалов на разрывной машине, что подтверждает роль коротких БВ в повышении жесткости материала.

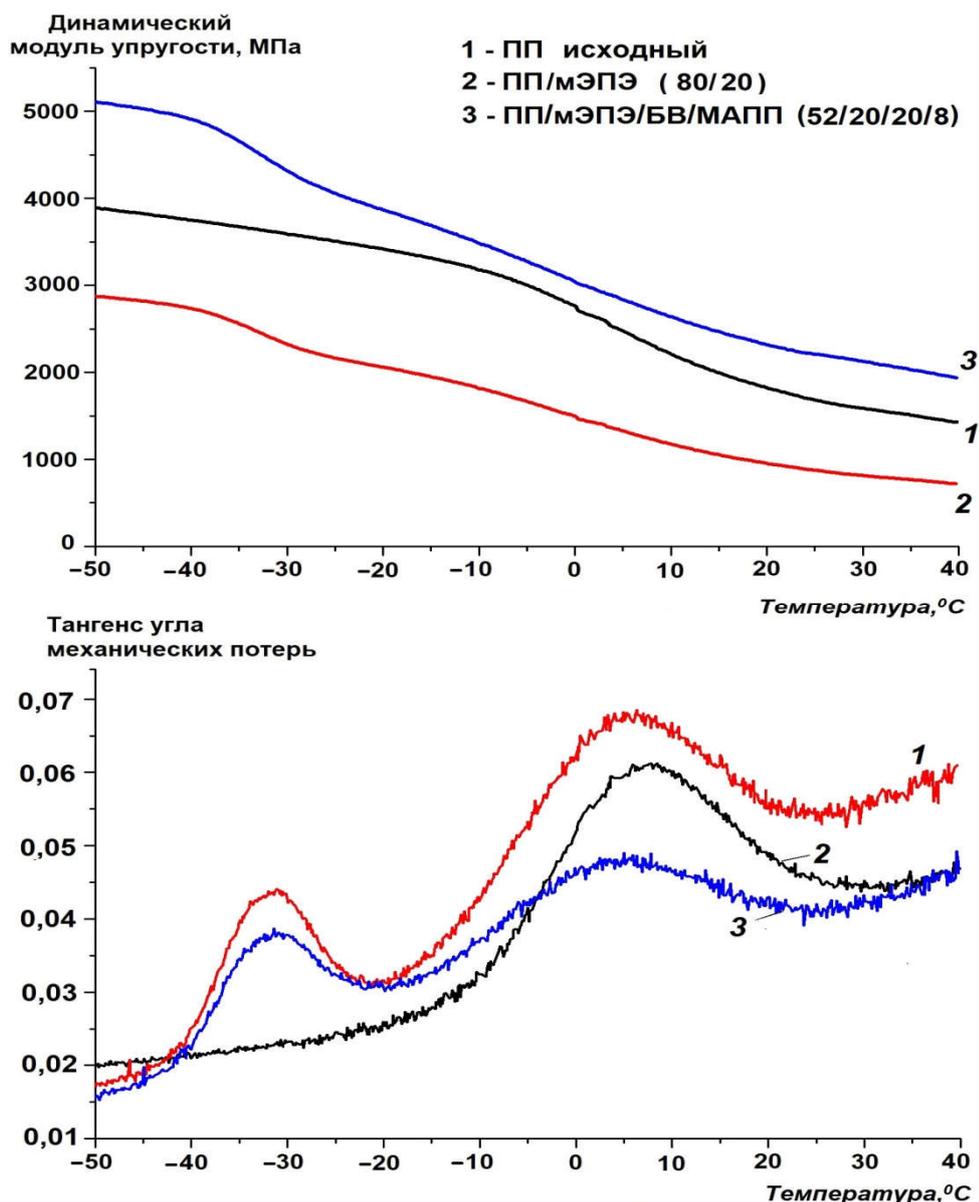


Рис. 42. Диаграммы ДМА в диапазоне температур от  $-50$  до  $+40^{\circ}\text{C}$  для исходного ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8)

Табл. 29. Динамические модули упругости ПП, смеси ПП/мЭПЭ (80/20) и композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8) при разных температурах (для сравнения также приведены модули упругости при испытании на растяжение при  $+23^{\circ}\text{C}$ )

	Динамический модуль упругости, МПа (метод ДМА)			Модуль упругости при растяжении, МПа (при $+23^{\circ}\text{C}$ )
	При $-50^{\circ}\text{C}$	При $0^{\circ}\text{C}$	При $+23^{\circ}\text{C}$	
ПП	3890	2760	1735	900
ПП/мЭПЭ (80/20)	2872	1490	902	520
ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8)	5105	3040	2240	1350

Чем выше тангенс угла механических потерь  $tg\delta$ , тем больше способность материала рассеивать энергию при воздействии циклической нагрузки. По этому показателю композит ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП (52/20/20/8) уступает как смеси ПП/мЭПЭ (80/20), так и исходному ПП в диапазоне температур от 0 до 40<sup>0</sup>С (рис.42). Однако по мере снижения температуры от 0 до -40<sup>0</sup>С у этого композита такой показатель становится более близким к тому у смеси ПП/мЭПЭ (80/20), и даже выше, чем у исходного ПП. Эти результаты хорошо согласуются с результатами сравнения ударной вязкости образцов без надреза для этих материалов при разных температурах.

### **Вывод к разделу 3.3**

- Введение рубленых базальтовых волокон (БВ) в ПП и в смесь ПП/мЭПЭ при обеспечении хорошей адгезии «волокно-матрица» путем добавления компатибилизатора МАПП позволило получить высокомолекулярные композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП, обладающие высоким пределом текучести при растяжении (прочностью) и улучшенной ударной вязкостью и морозостойкостью. Однако при этом резко снижается удлинение при разрыве.

- Для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП при фиксированном содержании мЭПЭ – 20%масс, с увеличением содержания волокон в пределах 5–30%масс, увеличивается ударная вязкость образцов с надрезом при температурах испытания (+23, -10 и -30<sup>0</sup>С). Причем этот показатель у композитов с 20–30%масс БВ даже больше, чем у смеси ПП/мЭПЭ составом 80/20. Эта тенденция наблюдается и при фиксированном отношении ПП к мЭПЭ =4:1 в композитах ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП

- В случае испытания на образцах без надреза, введение БВ в смесь ПП/мЭПЭ (даже только 5%масс.) сразу приводит к резкому падению ударной вязкости. Однако для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с увеличением содержания БВ в пределах 5–20%масс ударная вязкость образцов без надреза при +23<sup>0</sup>С слегка снижается, а, наоборот, при -30<sup>0</sup>С – увеличивается. В то же время при -10<sup>0</sup>С этот показатель практически не зависит от содержания введенного волокна. Несмотря на резкое снижение ударной вязкости образцов без надреза по

сравнению со смесью ПП/мЭПЭ, этот показатель у всех исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП при минусовых температурах ( $-10$  и  $-30^{\circ}\text{C}$ ) оказывается выше, чем у исходного ПП.

- Наблюдаемые явления при испытании на образцах с надрезом и без надреза композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП объясняется влиянием базальтовых волокон и условий испытания (температура, метода и особенности образца) на процессы зарождения и распространения трещины. При обеспечении хорошей адгезии «волокну-матрица», волокна играют роль «барьеров», удлиняющих путь развития трещины, который сопровождается такими процессами, как разрушение связи «волокну-матрица», вырывание волокна из матрицы, изгибание и разрушение самих волокон, вклад которых в общую поглощаемую энергию также зависит от условий испытания. Предложенное объяснение хорошо согласовывается с наблюдаемой морфологией поверхности разрушения образцов.

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

Повышение степени повторного использования отходов ПП и композитов на его основе является актуальной задачей с экологической точки зрения из-за колоссального увеличения их количества в последние годы. Это связано с тем, что благодаря подходящим методам модификации, можно получить различные композиты на основе ПП с широким спектром свойства для применения во многих областях. Необходимость повторной переработки полимерных материалов, в том числе и ПП, также связана с дефицитом исходного сырья. Среди типов отхода термопластов, технологические отходы производства наиболее легко повторно перерабатываются, поскольку они достаточно чисты и по свойствам мало отличаются от первичных материалов. Повторная переработка технологических термопластичных отходов не требует специальных оборудований и может производиться на том же предприятии. В лабораториях для симуляции процесса повторной переработки таких отходов обычно проводят многократную экструзию. В последние годы нанокompозиты на основе ПП и глинистых частиц находили все более широкое применение, поэтому возможность их повторной переработки представляет большой интерес.

В связи с этим данный раздел посвящается изучению влияния многократной экструзии на структуру и механические свойства ПП и наполненных органоглиной композитов на его основе.

Как сказано в литературном обзоре, при создании нанокompозитов на основе ПП и глинистых частиц методом компаундирования в расплаве необходимо использовать органофицированную глину и компатибилизатор, чтобы облегчить процесс расслаивания слоистых частиц глины. При компаундировании и переработке этих композитов под действием высоких напряжений сдвига при высокой температуре происходит деструкция ПП матрицы. При этом на характер деструкции влияют не только природа исходного ПП, но и природа и количество добавленных стабилизаторов химической стойкости (антиоксидантов), а также используемого компатибилизатора и применяемых для модификации глины поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В настоящей работе в качестве органоглины был выбран органомодифицированный монтмориллонит (ОММТ), полученный обработкой монтмориллонита (ММТ) четвертичной алкиламмониевой солью для расширения зазора между слоями его частиц и повышения их совместимости с полимерной матрицей. А в качестве компатибилизатора выбрали тот же малеинизированный полипропилен (МАПП), который применен в выше разделах.

Сначала были изготовлены суперконцентрат №1– (ПП+20%масс.ОММТ) и суперконцентрат №2–(МАПП+20%масс.ОММТ). Затем разбавляли эти суперконцентраты исходным ПП, чтобы получить композиты ПП/ОММТ (составом 97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (составом 85/3/12).

Исходный ПП и полученные композиты проходили многократную переработку, каждый цикл которой включает следующие стадии:

- Экструдирование материала через лабораторный двухшнековый экструдер с температурами 2 зоны нагрева и головки 230-230-210, соответственно, и скоростью вращения шнека 75–80 об/мин;

- Охлаждение выходящих стренг при прохождении через водную ванну;

- Грануляция полученных стренг с последующей сушкой гранул в термошкафу при 60–70<sup>0</sup>С в течение трех часов.

После каждого цикла экструзии, из полученных гранул сохраняется достаточное количество для различных исследований, а остальные подаются на следующий цикл.

На рис. 43 приведены показатели текучести расплава (ПТР) исходного ПП, композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) после каждого цикла при многократной экструзии до 5 циклов. В случае ПП значение ПТР практически не изменилось после 5 циклов экструзии, что свидетельствует о высокой термостабильности расплава под действием высокой температуры и напряжений сдвига. Это, вероятно, связано с присутствием в этом ПП достаточно хорошей системы стабилизаторов химической стойкости, которые замедляют процессы разрыва цепей ПП при переработке. Для ПП также проводили многократную экструзию до 9 циклов, и при этом значение ПТР увеличилось только на 12%. А в

случае композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) значение ПТР быстро увеличивается при многократной экструзии, соответственно на 28% и 53% после 5 циклов (рис. 43).

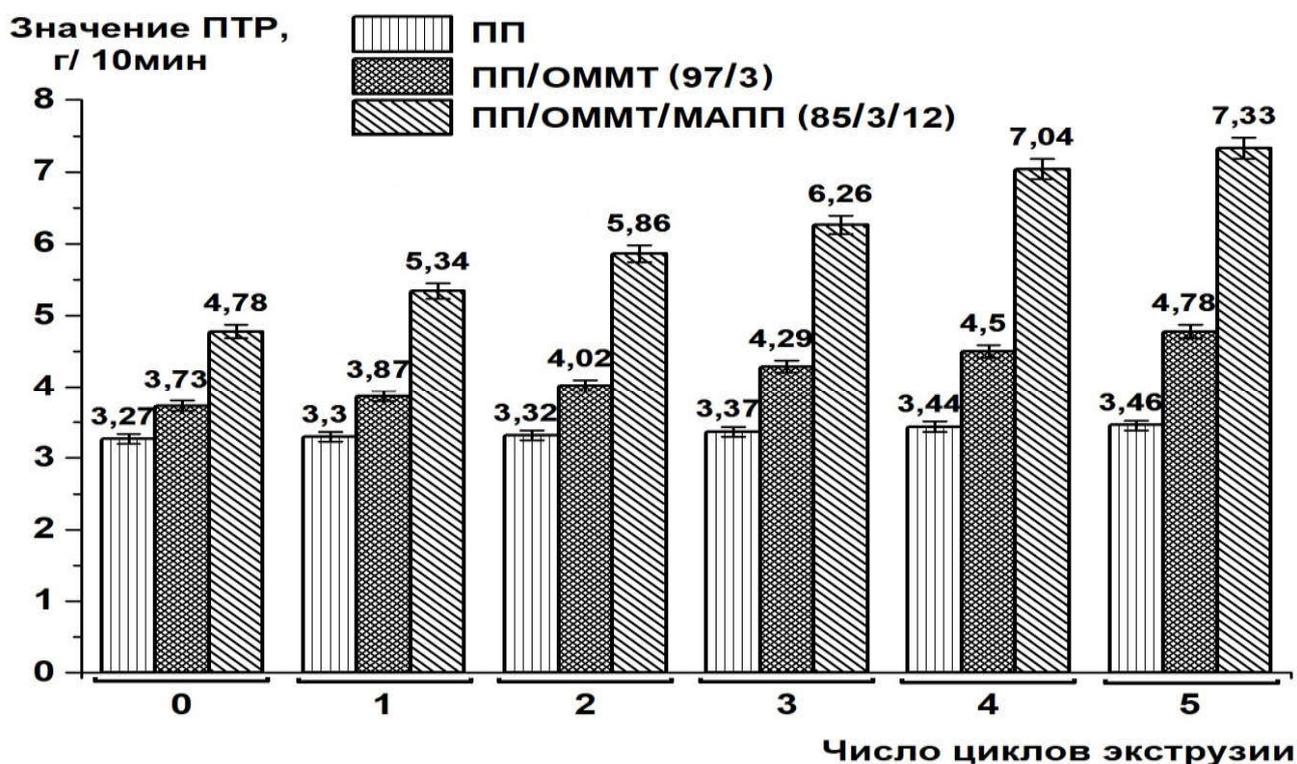


Рис. 43. Значения ПТР исследуемых материалов после каждого цикла при многократной экструзии до 5 циклов

Начальный композит ПП/ОММТ (97/3) имеет большее значение ПТР по сравнению с исходным ПП, несмотря на присутствие ОММТ как наполнитель. Это, вероятно, связано с деструкцией ПП матрицы в процессе получения этого композита двухстадийным методом компаундирования в расплаве через стадию изготовления суперконцентрата (ПП+20%ОММТ). При дальнейшей многократной экструзии этого композита наблюдали более быстрое увеличение значения ПТР (на 28% после 5 циклов экструзии) по сравнению с ПП, что, возможно, объясняется следующим образом: во-первых, из-за снижения количества стабилизаторов в ПП матрице после процесса компаундирования при получении композита; а во-вторых, из-за разложения поверхностно-активных веществ (ПАВ) т.е. четвертичных алкиламмониевых солей, содержащихся в ОММТ, в результате чего образуются продукты, которые могут ускорить процесс деструкции ПП матрицы.

В случае начального композита ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) значение ПТР больше, чем у композита ПП/ОММТ (97/3), что естественно из-за введения МАПП с высоким ПТР (430 г/10мин). Среди изучаемых материалов, у композита ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) наибольшая скорость увеличения значения ПТР при многократной экструзии (на 53% после 5 циклов), что свидетельствует о быстрой деструкции полимерной матрицы из-за присутствия МАПП.

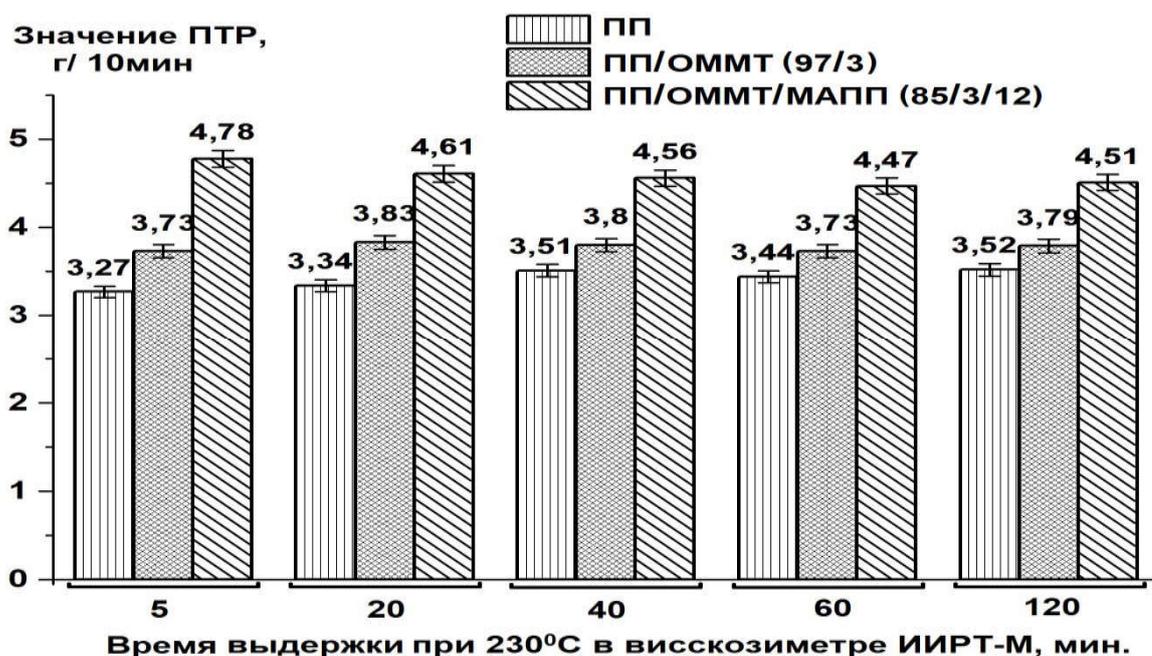


Рис. 44. Значение ПТР исследуемых материалов после разного времени выдержки при 230°C в вискозиметре ИИРТ-М

Чтобы изучить влияние только температуры на ПТР исследуемых материалов, а также выяснить роль механических напряжений сдвига в процессе экструзии, проводили исследование термостабильности расплава исследуемых материалов методом измерения их ПТР после разного времени выдержки при 230°C в капиллярном вискозиметре ИИРТ-М. Причина выбора этого метода заключается в том, что при нахождении как внутри экструдера, так и внутри нагревательной камеры вискозиметра ИИРТ-М, материал мало контактирует с кислородом, и поэтому напряжение сдвига в экструдере является основным различием между экструдером и вискозиметром ИИРТ-М при одинаковой температуре. Это действительно, так как напряжения сдвига при течении расплава в вискозиметре ИИРТ-М под действием нагрузки 2,16 кг очень малы по сравнению с напряжениями сдвига при экструзии. На рис. 44 видно, что даже

после 120 минут выдержки композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) при 230<sup>0</sup>С внутри вискозиметра ИИРТ-М, их значения ПТР практические постоянны, что и наблюдалось для ПП. В то же время, как показано выше на рис. 43, при той же температуре (230<sup>0</sup>С) после многократной экструзии под действием высоких напряжений сдвига, значения ПТР этих композитов значительно увеличивались, несмотря на короткое время пребывания материала в экструдере при каждом цикле переработки. Поэтому можно сказать, что напряжения сдвига при многократной экструзии значительно облегчают процесс деструкции ПП матрицы по механизму разрыва цепей макромолекул.

Для исходного ПП, исходного ОММТ, композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) также изучали стабильность к термической деструкции методом термогравиметрического анализа (ТГА) при нагревании образцов от 25 до 600<sup>0</sup>С со скоростью 10<sup>0</sup>С/мин в атмосфере азота. Результаты исследования приведены на рис. 45 и в табл. 30.

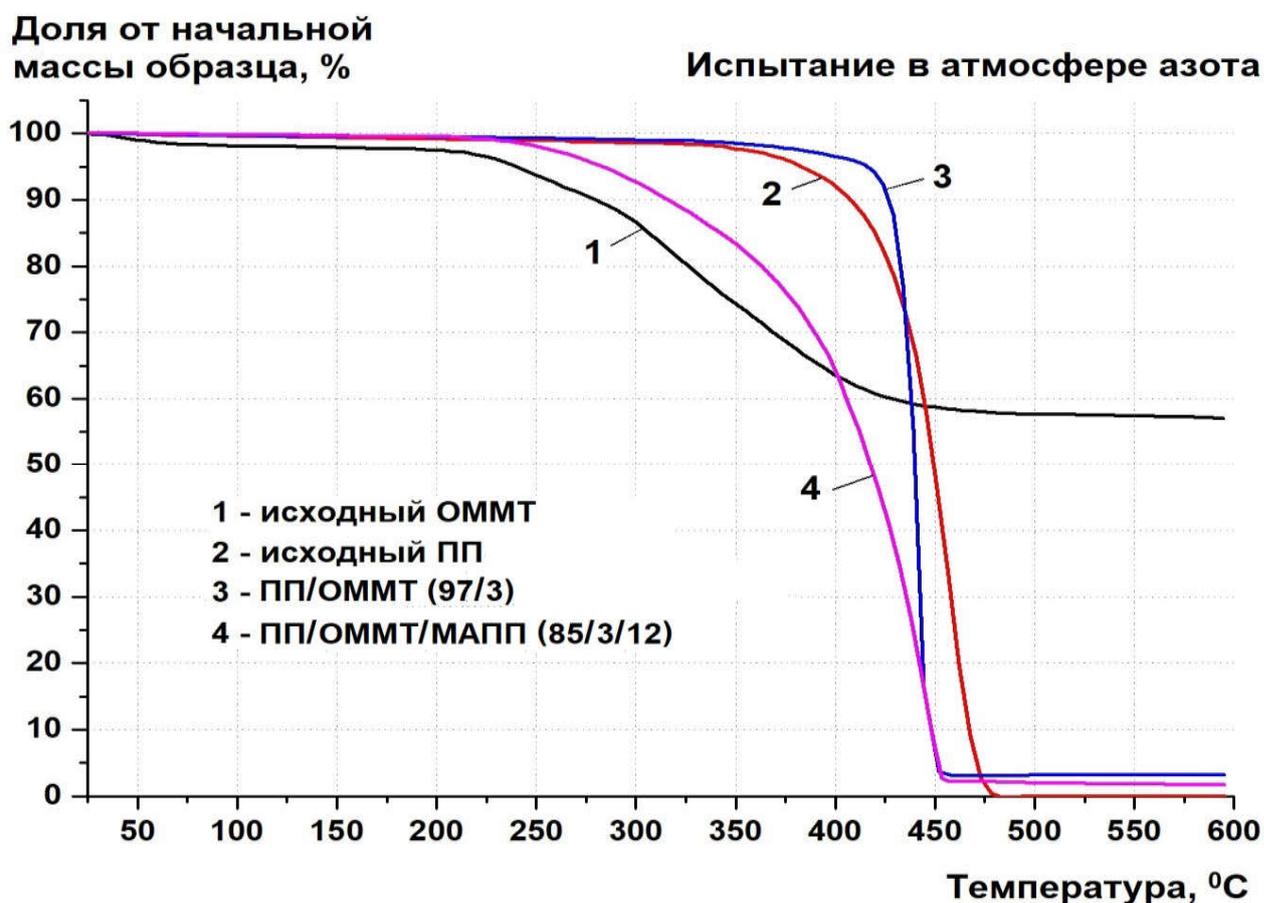


Рис. 45. ТГА диаграммы исходного ОММТ, исходного ПП и композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12)

Для исходного ОММТ наблюдали снижение массы образца на 2% при нагревании до 100<sup>0</sup>С, что связано с испарением абсорбированной воды в частицах ОММТ. Термическое разложение ПАВ в ОММТ начинается при 230<sup>0</sup>С, что подтверждает выше предположение о таком явлении в исследуемых композитах при многократной экструзии. Остаток образца ОММТ после нагревания до 600<sup>0</sup>С является чистым монтмориллонитом (ММТ) без ПАВ и составляет 57%масс от начальной массы. Учитывая содержание абсорбированной воды в начале (2%масс), можно рассчитать содержание ММТ в ОММТ, которое составляет около 58%масс, что соответствует паспортным данным этого ОММТ от производителя.

Табл. 30. Температуры, при которых исследуемые образцы материалов потеряют 2, 5 и 10% от начальной массы

	T <sub>2%</sub> , <sup>0</sup> С	T <sub>5%</sub> , <sup>0</sup> С	T <sub>10%</sub> , <sup>0</sup> С
Исходный ПП	344	384	404
ПП/ОММТ (97/3)	369	415	426
ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12)	252	282	316

Из табл. 30 и рис. 45 видно, что введение 3%масс ОММТ в ПП приводит к повышению стабильности к термической деструкции. Тогда как, наоборот, дополнительное добавление 12%масс МАПП к системе (ПП+3%ОММТ) вызывает существенное снижение стабильности к термической деструкции. Хотя для исходного ПП и исследуемых композитов температура начала термической деструкции намного выше 230<sup>0</sup>С. Последним объясняет малое изменение их ПТР даже после достаточно большого времени выдержки в вискозиметре ИИРТ-М при температуре 230<sup>0</sup>С (рис. 44), которая обычно является температурой переработки ПП и композитов на его основе.

Авторы работы [132] предположили, что под действием высокой температуры при переработке молекулы МАПП могут превратиться в свободные радикалы, которые отрывают атомы водорода от третичных атомов углерода в цепи ПП. В результате чего образуются полипропиленовые макрорадикалы, которые затем могут подвергаться β-расщеплению, приводящему к уменьшению молекулярной массы ПП (рис. 46).

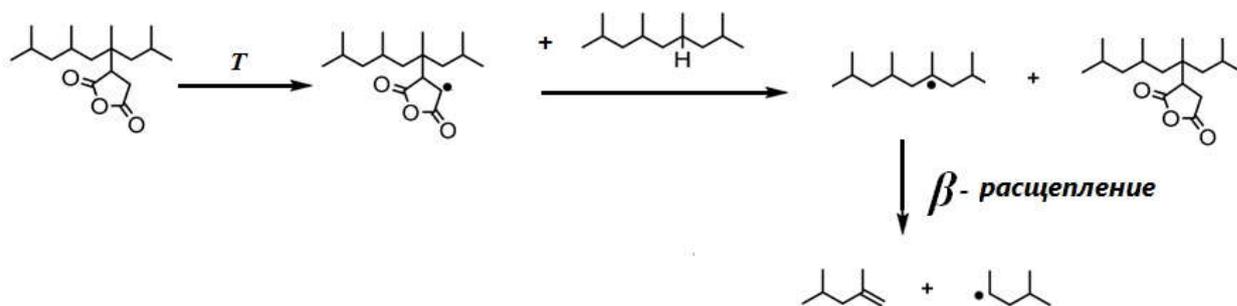


Рис. 46. Схема образования свободных полипропиленовых радикалов в присутствии МАПП и их  $\beta$ -расщепление.

В работе было обнаружено заметное изменение цвета исследуемых материалов уже после 3 циклов экструзии. Цвет гранул ПП меняется от светло-белого до серого, а цвет гранул исследуемых композитов ПП/ОММТ и ПП/ОММТ/МАПП – от желтоватого до светло-коричневого, что свидетельствует о химическом изменении в этих материалах после многократной экструзии.

Химическое изменение в исследуемых материалах при многократной экструзии изучили методом ИК-Фурье. При этом снимали ИК спектры образцов, как в режиме пропускания, так и в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

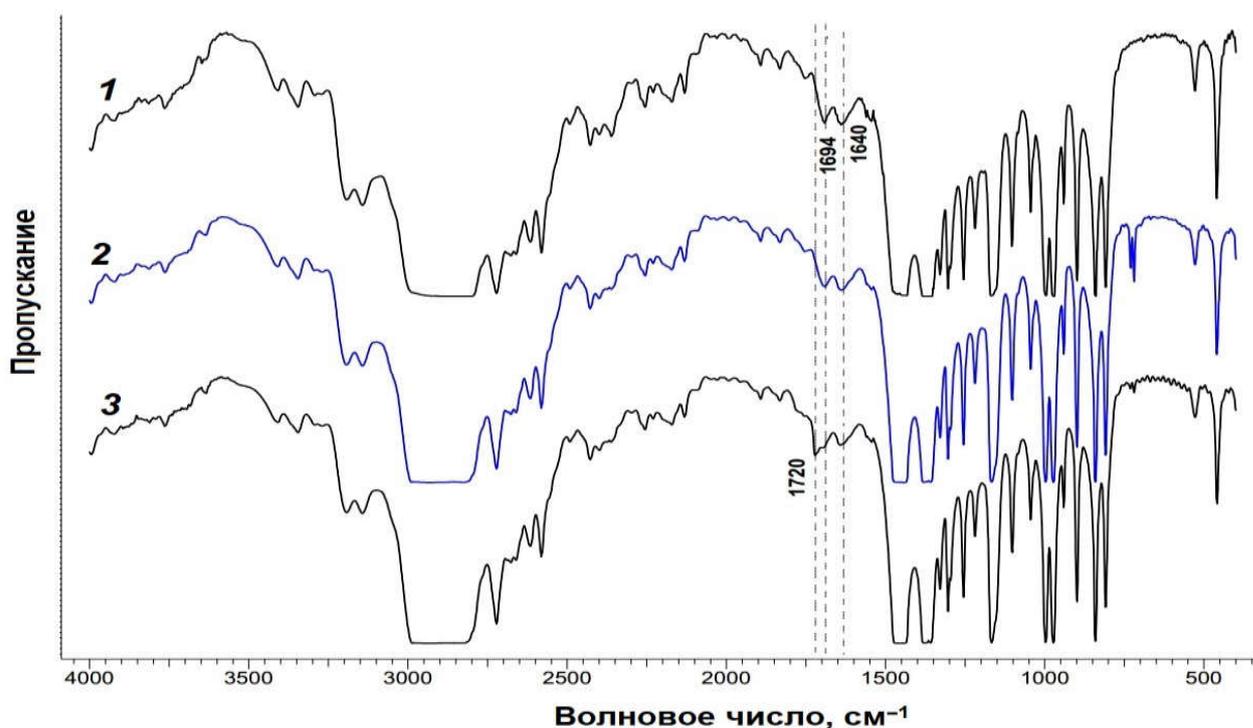


Рис. 47. ИК спектры при режиме пропускания через пленки разных образцов ПП: 1- исходный ПП; 2- ПП после 9 циклов экструзии; 3- ПП после выдержки в термошкафу при 230<sup>0</sup>С в течение 4 часа.

На рис. 47 приведены ИК спектры в режиме пропускания исходного ПП, ПП после 9 циклов экструзии, а также окисленного ПП после выдержки 4 часа при 230<sup>0</sup>С в термошкафу для сравнения. Эти спектры снимали на образцах в виде пленки толщиной 0,07–0,09 мм (70–90 мкм), полученных методом горячего прессования. А известно, что для получения наиболее четких ИК спектров пленка полимеров должна иметь толщину менее 0,03 мм (30 мкм). Поэтому в некоторых диапазонах волновых чисел видно плато, что связано с использованием недостаточно тонких пленок (рис. 47). На ИК спектрах пропускания исходного ПП и ПП после 9 циклов экструзии обнаружили 2 соседние пики при 1640 см<sup>-1</sup> и 1694 см<sup>-1</sup>, которые характерны для двойной связи С=С (при 1640 см<sup>-1</sup>) и напряженной с ней карбонильной группы С=О (при 1694 см<sup>-1</sup>) [147], что, возможно, связано с наличием фрагмента С=С–С=О в каком-то стабилизаторе (антиоксиданте). Такие пики наблюдались и в ИК спектре окисленного ПП после выдержки 4 часа в термошкафу при 230<sup>0</sup>С, хотя при этом пик при 1694 см<sup>-1</sup> остался только в виде плеча, а рядом с ним появился заметный пик при 1720 см<sup>-1</sup>, характерный для С=О группы в продуктах окисления ПП матрицы. В то же время пика при 1720 см<sup>-1</sup> не обнаружено в ИК спектрах пропускания исходного ПП и ПП после 9 циклов экструзии.

В работе также применяли метод ИК-Фурье в режиме НПВО, который позволяет проводить изучение непосредственно на гранулы материала после каждого цикла экструзии. Хотя при этом измерение идет только в тонком приповерхностном слое образца в зависимости от глубины проникновения ИК излучения (от доли до несколько микрометра). На рис. 48 видно, что ИК спектры НПВО исходного ПП и ПП после 9 циклов экструзии практически идентичны и для них не обнаружили пиков, характерных для продуктов окисления. В то же время для гранула ПП после выдержки 4 часа в термошкафу при 230<sup>0</sup>С на ИК спектре НПВО появились 2 пики при волновых числах 1740 см<sup>-1</sup> и 1653 см<sup>-1</sup>, связанные, соответственно, с наличием карбонильных групп С=О и двойных связей С=С в продуктах окисления ПП матрицы.

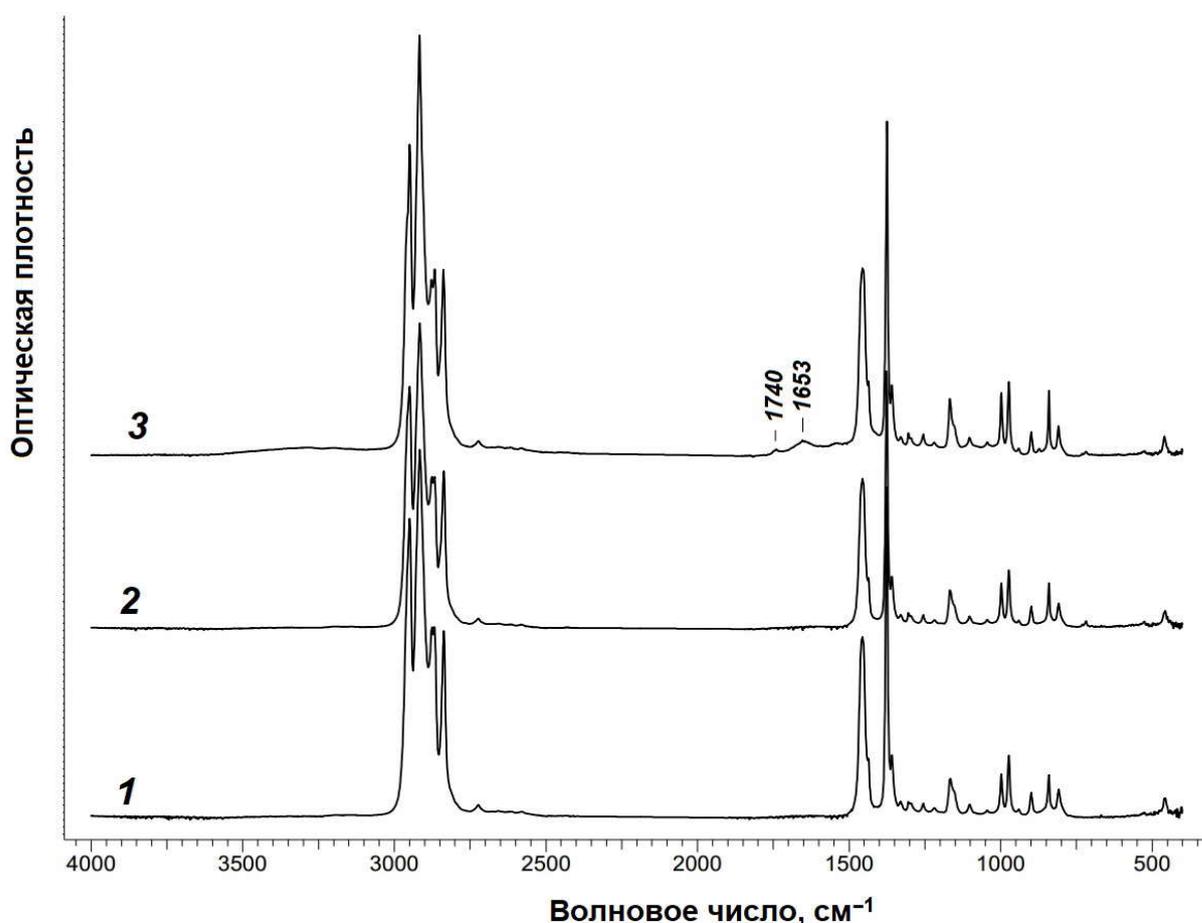


Рис. 48. ИК спектры при режиме НПВО: 1- исходный ПП; 2- ПП после 9 циклов экструзии; 3- ПП после выдержки в термошкафу при 230<sup>0</sup>С в течение 4 часа.

Таким образом, можно сказать, что многократная экструзия при исследуемых условиях приводит к деструкции ПП матрицы по механизму разрыва цепей без значительного окисления. Такой вывод также высказан в ряде работ [109,122,123], в которых предположено, что процессы окисления ПП матрицы при экструзии происходят с малой вероятностью из-за, во-первых, низкой концентрации кислорода внутри экструдера и, во-вторых, из-за наличия антиоксидантов в ПП промышленных марок. Следовательно, до определенного числа циклов экструзии концентрация образованных карбонильных групп остается ниже чувствительного порога метода ИК спектроскопии.

ИК спектры в режиме пропускания через пленки композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) также практически не изменены после 5 циклов экструзии (рис. 49-А и 50-А). При этом помимо 2 пиков при волновых числах 1640 см<sup>-1</sup> и 1694 см<sup>-1</sup>, связанных с наличием фрагмента С=C-C=O в каком-то стабилизаторе в ПП матрице, не обнаружили пика в окрестности 1720 см<sup>-1</sup>. В

случае композита ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) пик при  $1775\text{ см}^{-1}$  связан с наличием группы малеинового ангидрида в МАПП (рис. 50-А). Как и в случае ПП, ИК спектры НПВО исследуемых композитов до и после многократной экструзии до 5 циклов практически идентичны и на них не обнаружили характерных пиков для продуктов окисления (рис. 49-В и 50-В). Это утверждает вышесказанный вывод о деструкции ПП матрицы по механизму разрыва цепей макромолекул без значительного окисления при многократной экструзии.

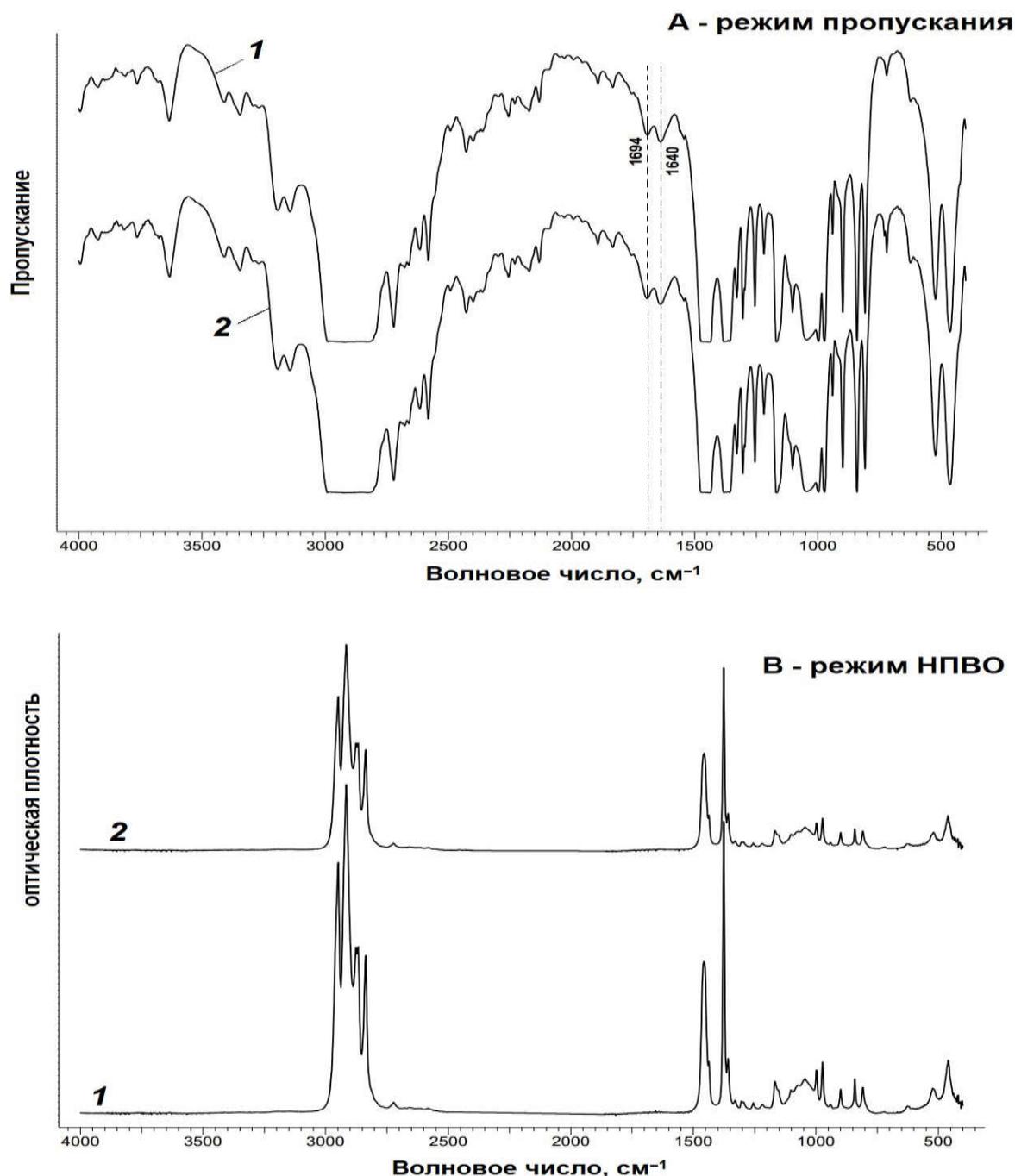


Рис. 49. ИК спектры композита ПП/ОММТ (97/3) (рис. А - режим пропускания; рис. В – режим НПВО): 1- начальный композит, 2 – после 5 циклов экструзии

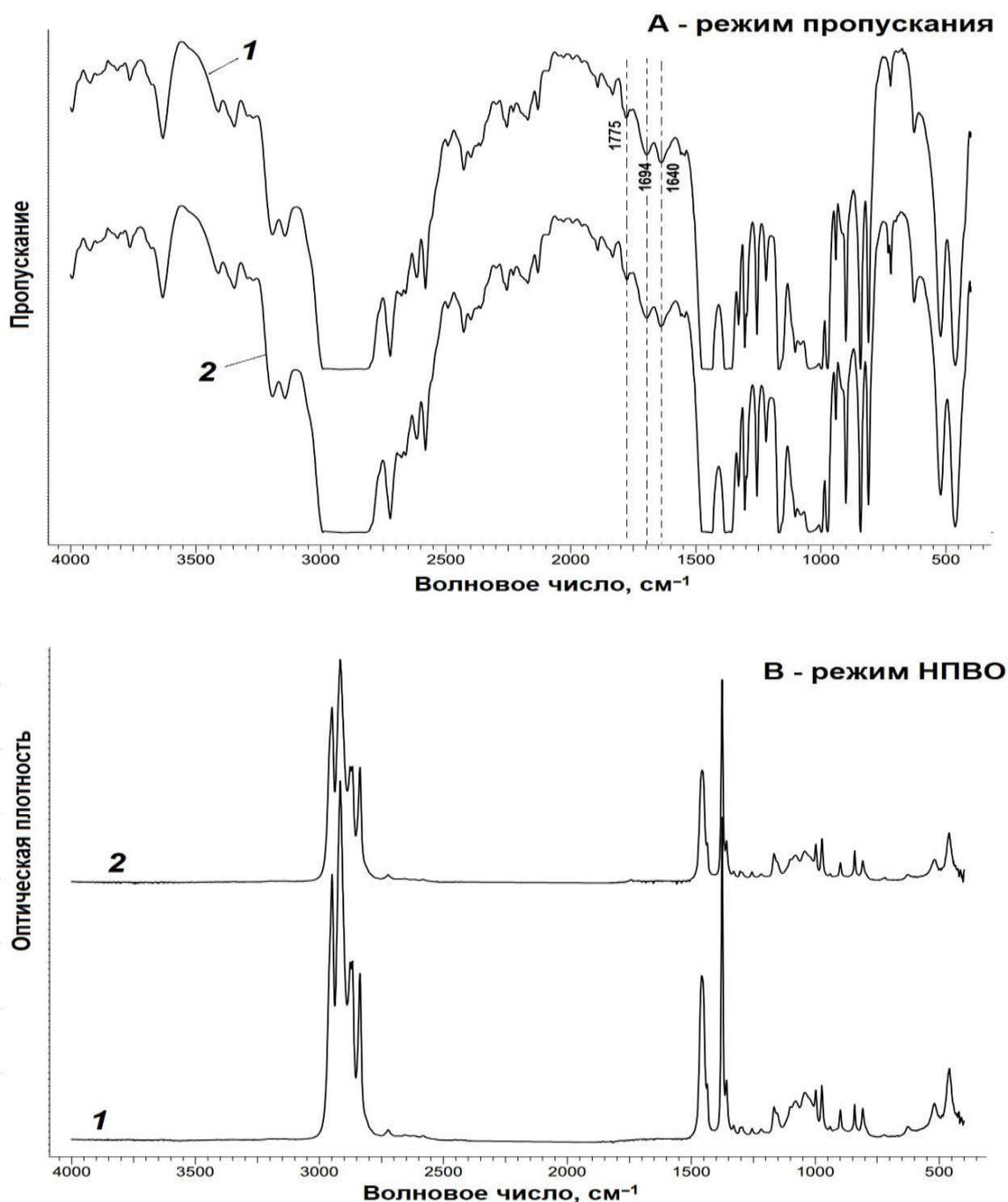


Рис. 50. ИК спектры композита ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12): 1- начальный композит, 2 – после 5 циклов экструзии (рис. А - режим пропускания; рис. В – режим НПВО)

Механическое испытание на растяжение исследуемых материалов до и после каждого цикла экструзии проводили на образцах в виде лопатки, которые отрезали из пластин толщиной 0,5–0,6 мм, полученных методом прессования. Модуль упругости определили при скорости растяжения 0,5 мм/мин, а предел текучести при растяжении, прочность и удлинение при разрыве – при скорости растяжения 10 мм/мин.

Необходимо подчеркнуть, что в этом разделе механические показатели исходного ПП отличаются от тех в предыдущих разделах из-за разных методов и условий изготовления, а также разных условий испытания образцов (в предыдущих разделах испытание проводили на больших образцах, полученных методом литья под давления и при других скоростях растяжения).

Табл. 31. Механические свойства ПП до и после многократной экструзии (модуль упругости определили при скорости растяжения 0,5 мм/мин, а остальные показатели – при 10 мм/мин.)

Свойства Число циклов экструзии	Модуль упругости при растяжении, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
0 (исходный ПП)	450 (±30)	30 (±1,5)	31 (±1,0)	872 (±70)
1	440 (±30)	28,6 (±1,5)	29 (±1,0)	821 (±70)
2	460 (±30)	28,8 (±1,5)	27,8 (±1,5)	750 (±70)
3	430 (±30)	29,9 (±1,5)	24,2 (±2,0)	400 (±50)
5	420 (±30)	29,3 (±1,5)	22,7 (±1,5)	200 (±40)

В табл. 31 приведены механические показатели ПП до и после многократной экструзии. Видно, что модуль упругости и предела текучести ПП мало меняются при многократной экструзии до 5 циклов. В то же время прочность и удлинение при разрыве резко снижаются уже после 3 цикла повторной экструзии. Другими словами можно сказать, что многократная экструзия существенно влияет на механические показатели ПП, соответствующие большой степени деформации (т.е. прочность и удлинение при разрыве), но оказывает малое влияние на механические показатели, соответствующие низкой степени деформации (т.е. модуль упругости и предела текучести).

Наблюдаемое явление, возможно, объясняется следующим образом: многократная экструзия вызывает снижение молекулярной массы ПП из-за разрыва цепей макромолекул. Это, с одной стороны, приводит к увеличению подвижности макромолекул, что благоприятствует процессу кристаллизации ПП, и, поэтому при этом степень кристалличности может увеличиваться. С другой

стороны уменьшение длины макромолекул ослабляет связи между кристаллическими областями из-за повышения легкости распутывания цепей в аморфных фазах между ними, а также из-за снижения числа «проходных» макромолекул, которые входят во многие кристаллические и аморфные области. При низкой степени деформации степень кристалличности играет решающую роль, поэтому определяющиеся при этом модуль упругости и предел текучести мало меняются даже после 5 циклов повторной экструзии при данных условиях исследования. Тогда как, наоборот, при большой степени деформации прочность связей между кристаллическими областями в ПП имеют большее значение, поэтому определяющиеся при этом прочность и удлинение при разрыве резко падают уже после 3-х циклов экструзии. Более того, многократная экструзия повышает количество структурных дефектов и степень загрязнения материала, что также приводит к дополнительному снижению прочности и удлинения при разрыве образцов.

Табл. 32. Модуль упругости и предел текучести при растяжении композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) до и после многократной экструзии (модуль упругости определили при скорости растяжения 0,5 мм/мин, а предел текучести – при 10 мм/мин.)

Свойства Число циклов экструзии	ПП/ОММТ (97/3)		ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12)	
	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа
0 (начальный)	400 (±30)	27,1 (±1,5)	410 (±30)	27,7 (±1,5)
1	400 (±30)	28,6 (±1,5)	480 (±30)	27,8 (±1,5)
3	460 (±30)	27,6 (±1,5)	450 (±30)	27,6 (±1,5)
5	480 (±30)	27,2 (±1,5)	400 (±30)	27,3 (±1,5)

Для композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) приведены только результаты определения их модуля упругости и предела текучести при растяжении до и после многократной экструзии (табл. 32). А результаты измерения прочности и удлинения при разрыве слишком различаются и не сходятся, что, возможно, связано с недостатком метода прессования при

изготовлении образцов. Обнаружили, что у начальных композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) модуль упругости и предел текучести меньше по сравнению с исходным ПП. Это, возможно, из-за недостаточной степени диспергирования и равномерного распределения частиц ОММТ при компаундировании, а также из-за недостатка применяемого метода прессования при получении образцов для испытания (например, низкая степень ориентации частиц ОММТ и нет дополнительного диспергирования и смешивания при методе прессования в сравнении с методом литья под давлением). Несмотря на это, из табл. 32 видно увеличение модуля упругости композита ПП/ОММТ (97/3) после многократной экструзии до 5 циклов. Это, возможно, связано с улучшением степени диспергирования и распределения частиц ОММТ в ПП матрице. Таким рассуждением также можно объяснить повышение модуля упругости композита ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12) после первого цикла экструзии. Однако для этого композита при дальнейшем увеличении циклов экструзии модуль упругости падает, что связано с быстрой деструкцией полимерной матрицы, как уже сказано ранее. Интересно, что для обоих композитов ПП/ОММТ (97/3) и ПП/ОММТ/МАПП (85/3/12), как и в случае ПП, предел текучести практически не меняется после многократной экструзии до 5 циклов при исследуемых условиях.

#### **Выводы к разделу 3.4**

- 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 слегка увеличивается как после многократной экструзии до 5 циклов, так и после долгой выдержки при температуре переработки (230<sup>0</sup>С), что свидетельствует о высокой термостабильности его расплава.

- Обнаружено, что для исследуемого ПП прочность и удлинение при разрыве значительно снижаются уже после трех циклов повторной экструзии, что связано с уменьшением молекулярной массы ПП из-за именно разрыва цепей (несмотря на малое изменение ПТР при этом). 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 увеличение подвижности макромолекул при уменьшении молекулярной массы в первых циклах повторной экструзии 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 повысить равномерность распределения и степень диспергирования (расслаивания) частиц ОММТ, что улучшает их взаимодействие с ПП матрицей и 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  $\beta$ -формы в приповерхностных слоях литевых 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 нанокомпозит 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полипропилен / под ред. Пилиповского В. И., Ярцева И. К. Пер. со словацкого В. А. Егорова. –Л.: Химия, 1967. –316 с.
2. Химия металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов: технологические аспекты / А. З. Воскобойников [и др.] // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), –2001, –т. XLV, –№ 5-6, – С. 118-125.
3. Harutun G. Karian. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. – Second Edition, Revised and Expanded. –NY.: Marcel Dekker, 2003. –576 p.
4. Clive Maier. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook / Clive Maier, Teresa Calafut. –NY.: Plastics Design Library, 1998. –434 p.
5. D.W. van der Meer. Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene: Ph.D. thesis / D.W. van der Meer; University of Twente. –Enschede, 2003. –203 p
6. Полимерные смеси: Т. 1 / [Д. Пол и др.]; Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен. Пер с англ. –М.: Мир, 1981. –552 с.
7. Полимерные смеси: Т. 2 / [Д. Пол и др.]; Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен. Пер с англ. –М.: Мир, 1981. –456 с.
8. Полимерные смеси. Том I: Систематика / [Д.Р. Пол и др.]; под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. –СПб.: НОТ, 2009. – 618 с.
9. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / [Д.Р. Пол и др.]; под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: НОТ, 2009. – 606 с.
10. Influence of stress state and strain rate on the behaviour of a rubber-particle reinforced polypropylene / V. Delhaye, A.H. Clausen, F. Moussy, R. Othman, O.S. Hopperstad // International Journal of Impact Engineering. – 2011. – Vol.28. –p. 208-218.
11. Liang J. Z. Rubber toughening in polypropylene: a review / J. Z. Liang, R. K. Y. Li // Journal of Applied Polymer Science, – 2000. – Vol.77. –p. 409-417.
12. Wu S. A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness / S. Wu // Journal of Applied Polymer Science, – 1988. – Vol.35. –p. 549-561.

13. Jang B. Z. The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene / B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande // Polymer Engineering and Science, – 1985. – Vol.25. –p. 643-651.
14. Polypropylene–rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behavior / A. van der Wal, J. J. Mulder, J. Oderkerk, R. J. Gaymans // Polymer, – 1998. – Vol.39. –p. 6781-6787.
15. Van der Wal. A. Polypropylene–rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behavior / A. van der Wal, R. Nijhof, R. J. Gaymans // Polymer, – 1999. – Vol.40. –p. 6031-6044.
16. Van der Wal. A. Polypropylene–rubber blends: 3. The effect of the test speed on the fracture behavior / A. van der Wal, R.J. Gaymans // Polymer, – 1999. – Vol.40. –p. 6045-6055.
17. Van der Wal. A. Polypropylene–rubber blends: 4. The effect of the rubber particle size on the fracture behaviour at low and high test speed / A. van der Wal, A.J.J. Verheul, R.J. Gaymans // Polymer, – 1999. – Vol.40. –p. 6057-6065.
18. Van der Wal. A. Polypropylene–rubber blends: 5. Deformation mechanism during fracture / A. van der Wal, R.J. Gaymans // Polymer, – 1999. – Vol.40. –p. 6067-6075.
19. Jang B. Z. Rubber-Toughening in Polypropylene / Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande // Journal of Applied Polymer Science, – 1985. – Vol.30. –p. 2485-2504.
20. Jang B. Z. Crystalline morphology of polypropylene and rubber-modified polypropylene / B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande // Journal of Applied Polymer Science, – 1984. – Vol.29. –p. 4377-4393.
21. Jang B. Z. Crazing in Polypropylene / B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande // Polymer Engineering and Science, – 1985. – Vol.25. –p. 98-104.
22. Jang B. Z. Ductile-Brittle Transition in Polymers / B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande // Journal of Applied Polymer Science, – 1984. – Vol.29. –p. 3409-3420.
23. Polypropylene Crystallization in an Ethylene-propylene-diene Rubber Matrix / M. A. López Manchado, J. Biagiotti, L. Torre, J. M. Kenny // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, – 2000. – Vol.61. –p. 437-450.

24. Radusch H-J. Phase behavior and mechanical properties of heterophasic polypropylene – ethylene/propylene copolymers systems // H-J. Radusch, P. Doshev, G. Lohse // *Polimery*, – 2005, – №4. –p. 279-285.
25. Choudhary V. Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends. 1 / V. Choudhary, H. S. Varma, I. K. Varma // *Polymer*, – 1991. – Vol.32. –p. 2534-2540.
26. Andrew J. Lovinger. Studies on the  $\alpha$  and  $\beta$  forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient / Andrew J. Lovinger, Jaime O. Chua, Carl C. Gryte // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, – 1977. – Vol.15. –p. 641-656.
27. Deformation, yield and fracture of elastomer-modified polypropylene / S. M. Zebarjad, R. Bagheri, S. M. Seyed Reihani, A. Lazzeri // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2003. – Vol.90. –p. 3767-3779.
28. Grestenberger G. Polypropylene/ethylene-propylene rubber (PP/EPR) blends for the automotive industry: Basic correlations between EPR-design and shrinkage / G. Grestenberger, G. D. Potter, C. Grein // *eXPRESS Polymer Letters*, – 2014. – Vol.8. –p. 282-292.
29. Thomas C. Yu. Metallocene plastomer modification of polypropylenes / Thomas C. Yu // *Polymer Engineering and Science*, – 2001. – Vol.41. –p. 656-671.
30. Ductile-to-brittle transition of rubber-modified polypropylene / C. J. Chou, K. Vijayan, D. Kirby, A. Hiltner, E. Baer // *Journal of Materials Science*, – 1988. – Vol.23. –p. 2533–2545.
31. Grein C. On the influence of nucleation on the toughness of iPP/EPR blends with different rubber molecular architectures / C. Grein, M. Gahleitner // *eXPRESS Polymer Letters*, – 2008. – Vol.2. –p. 392-397.
32. Рыжикова И. Г. Тальконаполненные композиции полипропилена с этиленпропиленовым каучуком с высоким уровнем ударопрочности и текучести расплава, полученные методом реакционного компаундирования: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Рыжикова Ирина Геннадьевна; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань, 2015. – 148 с.

33. Masahiro N. Tensile elongation of high-fluid polypropylene/ethylene–propylene rubber blends: Dependence on molecular weight of the components and propylene content of the rubber / N. Masahiro, T. Matsumura, M. Matsuda // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2002. – Vol.83. –p. 46-56.
34. Sadiku E. Automotive components composed of polyolefins / E. Sadiku // *Polyolefin Fibres Industrial and Medical Applications* / Edited by S.C.O. Ugbole. – Cambridge (UK): Elsevier Science & Technology, 2009. –p. 81-132.
35. Móczó J. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties / J. Móczó, B. Pukánszky // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, – 2008. – Vol.14. –p. 535-563.
36. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ / Под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. Пер. с англ. – СПб.: НОТ, 2014. – 744 с.
37. Impact fracture study of multicomponent polypropylene composites / Sz. Molnar, B. Pukánszky, C.O. Hammer, F.H.J. Maurer // *Polymer*, – 2000. – Vol.41. –p. 1529-1539.
38. Mustafa O. Effect of talc on the properties of polypropylene/ethylene/propylene/dieneterpolymer blends /O. Mustafa, E. Mehmet, Y. Huseyin // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2006. – Vol.101. –p. 3033-3039.
39. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. –304 с.
40. Matjaž Denaca. Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 1. Structure / Matjaž Denaca, Ivan Šmit, Vojko Musil // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, – 2005. – Vol.36. –p. 1094-1101.
41. Matjaž Denaca. Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties / Matjaž Denaca, Ivan Šmit, Vojko Musil // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, – 2005. – Vol.36. –p. 1282-1290.
42. Toughening and reinforcing polypropylene with core–shell structured fillers / Yu-Chun Ou, Ting-Tai Guo, Xiao-Ping Fang, Zhong-Zhen Yu // *Journal of Applied Polymer Science*, – 1999. – Vol.74. –p. 2397-2403.
43. Stamhuis J. E. Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. Talc-filled, elastomer-modified polypropylene / J. E. Stamhuis // *Polymer Composites*, – 1984. – Vol.5. –p. 202-207.

44. Premphet K. Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity / K. Premphet, P. Horanont // *Polymer*, –2000. – Vol.41. –p. 9283-9290.
45. Premphet K. Phase structure and property relationships in ternary polypropylene/elastomer/filler composites: Effect of elastomer polarity / K. Premphet, P. Horanont // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2000. – Vol.76. –p. 1929-1939.
46. Hornsby P. R. Influence of phase microstructure on the mechanical properties of ternary phase polypropylene composites / P. R. Hornsby, K. Premphet // *Journal of Applied Polymer Science*, – 1998. – Vol.70. –p. 587-597.
47. Liang J. Z. Tensile properties and morphology of PP/EPDM/glass bead ternary composites / J. Z. Liang, R. K. Y. Li, S. C. Tjong // *Polymer composites*, – 1999. – Vol.20. –p. 413-422.
48. Liang J. Z. Impact fracture behavior of PP/EPDM/glass bead ternary composites / J. Z. Liang, R. K. Y. Li, S. C. Tjong // *Polymer Engineering and Science*, – 2000. – Vol.40. –p. 2105–2111.
49. Ji-Zhao Liang. Toughening and reinforcing in rigid inorganic particulate filled poly(propylene): A review / Ji-Zhao Liang // *Journal of Applied Polymer Science*, – 2002. – Vol.83. –p. 1547-1555.
50. Jancar J. Effect of morphology on the behaviour of ternary composites of polypropylene with inorganic fillers and elastomer inclusions / J. Jancar, A. T. Dibenedetto // *Journal of Materials Science*, – 1995. – Vol.30. –p. 1601-1608.
51. Stricker F. Influence of thermoplastic elastomers on mechanical properties and morphologies of isotactic polypropene/glass bead hybrid composites / F. Stricker, R. Mülhaupt // *Journal of Applied Polymer Science*, – 1996. – Vol.62. –p. 1799-1806.
52. Jancar J. Failure mechanics in ternary composites of polypropylene with inorganic fillers and elastomer inclusions. Part II Fracture toughness / J. Jancar, A. T. Dibenedetto // *Journal of Materials Science*, – 1995. – Vol.30. –p. 2438–2445.
53. Jancar J. Failure mechanics in thermoplastics filled with inorganic filler and elastomer inclusions: Experiments and modeling / J. Jancar // *Macromolecular Symposia*, – 1996. – Vol.108. –p. 163-172.

54. Jancar J. Structure-Property Relationships in Thermoplastic Matrices / J. Jancar // Mineral Fillers in Thermoplastics I / J. Jancar, E. Fekete, P. R. Hornsby, J. Jancar, B. Pukánszky, R. N. Rother. –Berlin.: Springer, 1999. –p. 1-56.
55. Jancar J. Yielding and impact behaviour of pp/sgf/epr ternary composites with controlled morphology / J. Jancar // Journal of Materials Science, – 1996. – Vol.31. –p. 3983–3987.
56. Morphology, rheology and mechanical properties of polypropylene/ethylene–octene copolymer/clay nanocomposites: Effects of the compatibilizer / S. Bagheri-Kazemabad, D. Fox, Y. Chen, L. M. Geever, A. Khavandi, R. Bagheri, C. L. Higginbotham, H. Zhang, B. Chen // Composites Science and Technology, – 2012. – Vol.72. –p. 1697-1704.
57. Austin J. R. Effect of organoclay content on the rheology, morphology, and physical properties of polyolefin elastomers and their blends with polypropylene / J. R. Austin, M. Kontopoulou // Polymer Engineering and Science, – 2006. – Vol.46. –p. 1491–1501.
58. Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties / Sameer Mehta, Francis M. Mirabella, Karl Rufener, Ayush Bafna // Journal of Applied Polymer Science, – 2004. – Vol.92. –p. 928–936.
59. Iman Hejazi. Effect of material and processing parameters on mechanical properties of Polypropylene/Ethylene–Propylene–Diene–Monomer/clay nanocomposites / Iman Hejazi, Farhad Sharif, Hamid Garmabi // Materials & Design, – 2011. – Vol.32. –p. 3803-3809.
60. Gonçalves M. C. Morphology of polypropylene, epdm rubber and organophilic clay nanocomposites / E. Lourenço, M. I. Felisberti, M. C. Gonçalves // International committee on composite materials-17, –Edinburgh, UK.– 2009.
61. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties / Hyuk-soo Lee, Paula D.Fasulo, William R.Rodgers, D.R.Paul // Polymer, – 2005. – Vol.46. – p. 11673-11689.
62. TPO based nanocomposites. Part 2. Thermal expansion behavior / Hyuk-soo Lee, Paula D.Fasulo, William R.Rodgers, D.R.Paul // Polymer, – 2006. – Vol.47. –p. 3528-3539.

63. Rajkiran R. Tiwari. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 1. Morphology / Rajkiran R. Tiwari, D.R. Paul // *Polymer*, – 2011. – Vol.52. –p. 4955-4969.
64. Rajkiran R. Tiwari. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 2. Room temperature Izod impact strength and tensile properties / Rajkiran R. Tiwari, D.R. Paul // *Polymer*, – 2011. – Vol.52. –p. 5595-5605.
65. Rajkiran R. Tiwari. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 3. Ductile-brittle transition temperature / Rajkiran R. Tiwari, D.R. Paul // *Polymer*, – 2012. – Vol.53. –p. 823-831.
66. Polypropylene/organoclay/SEBS nanocomposites with toughness–stiffness properties / C. Sanporean, Z. Vuluga, C. Radovici, D. M. Panaitescu, M. Iorga, J. D. Christiansena, A. Moscac // *RSC Advances*, – 2014. – Vol.4. –p. 6573-6579.
67. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties / Do Hoon Kim, Paula D. Fasulo, William R. Rodgers, D.R. Paul // *Polymer*, – 2007. – Vol.48. –p. 5960-5978.
68. Preparation, structure and properties of thermoplastic olefin nanocomposites containing functionalized carbon nanotubes / Chaoqun Li, Qinna Zhao, Hua Deng, Chen Chen, Ke Wang, Qin Zhang, Feng Chen, Qiang Fu // *Polymer International*, – 2011. – Vol.60. –p. 1629-1637.
69. Feng Lichao. Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications / Lichao Feng, Ning Xie, Jing Zhong // *Materials*, – 2014. – Vol.7. –p. 3919–3945.
70. Blends of polypropylene and ethylene octene comonomer with conducting fillers: Influence of state of dispersion of conducting fillers on electrical conductivity / Sheleena Hom, Arup R. Bhattacharyya, Rupesh A. Khare, Ajit R. Kulkarni, Madhumita Saroop, Amit Biswas // *Polymer Engineering and Science*, – 2009. – Vol.49. –p. 1502-1510.
71. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials / F. Ciardelli, S. Coiai, E. Passaglia, A. Pucci, G. Ruggeri // *Polymer International*, – 2008. – Vol.57. –p. 805-836.

72. Study on morphology, rheology and mechanical properties of thermoplastic elastomer polyolefin (TPO)/carbon nanotube nanocomposites with reference to the effect of polypropylene-grafted-maleic anhydride (PP-g-MA) as a compatibilizer / M. Hemmati , A. Narimani , H. Shariatpanahi , A. Fereidoon, M. Ghorbanzadeh Ahangari // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, – 2011. – Vol.60. –p. 384-397.
73. Carbon nanotube-reinforced elastomeric nanocomposites: a review / Bismark Mensah, Han Gil Kim, Jong-Hwan Lee, Sivaram Arepalli, Changwoon Nah // International Journal of Smart and Nano Materials, – 2015. – Vol.6. –p. 211–238.
74. Bikiaris D. Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites / D. Bikiaris // Materials, – 2010. – Vol.3. –p. 2884-2946.
75. High impact strength polypropylene containing carbon nanotubes / S. Ghoshal, Po-Hsiang Wang, P. Gulgunje, N. Verghese, S. Kumar // Polymer, – 2016. – Vol.100. –p. 259-274.
76. Polyolefin/graphene nanocomposites: a review / Sandeep N. Tripathi, G. S. Srinivasa Rao, Ajit B. Mathurb, Rakshvir Jasra // RSC Advances, – 2017. – Vol.7. –p. 23615-23632.
77. Naderi M. Electrical and thermal properties of a thermoplastic elastomer nanocomposite based on polypropylene/ethylene propylene diene monomer/graphene / M. Haghnegahdar, G. Naderi, M. H. R. Ghoreishy // Soft Materials, – 2017. – Vol.15. – p. 82-94.
78. Glass Fiber and Nanoclay Reinforced Polypropylene Composites: Morphological, Thermal and Mechanical Properties / N. A. Rahman, Aziz Hassan, R. Yahya, R.A. Lafia-Araga // Sains Malaysiana, – 2014. – Vol. 42. –p. 537-546.
79. Charpy impact behavior of clay/basalt fiber-reinforced polypropylene nanocomposites at various temperatures / S. M. R. Khalili, R. E. Farsani, N. Soleimani, Z. Hedayatnasab // Journal of Thermoplastic Composite Materials, – 2016. – Vol. 29. – p. 1416-1428.

80. Karsli N. Gamze. Effect of hybrid carbon nanotube/short glass fiber reinforcement on the properties of polypropylene composites / N. Gamze Karsli, Sertan Yesil, Ayse Aytac // *Composites Part B: Engineering*, –2014. – Vol. 63. –p. 154-160.
81. Mechanical, thermal, and viscoelastic properties of polypropylene/glass hybrid composites reinforced with multiwalled carbon nanotubes / Iman Taraghi, Abdolhossein Fereidoon, Mahdieh M Zamani, Ali Mohyeddin // *Journal of Composite Materials*, –2015. – Vol. 49. –p. 3557-3566.
82. Vikas G. A Review on Properties of Basalt Fiber Reinforced Polymer Composites / G. Vikas, M. Sudheer // *American Journal of Materials Science*, –2017. –Vol. 7. –p. 156-165.
83. Mechanical properties and viscoelastic behavior of basalt fiber-reinforced polypropylene / M. Botev, H. Betchev, D. Bikiaris, C. Panayiotou // *Journal of Applied Polymer Science*, –1999. –Vol. 74. –p. 523-531.
84. Use of silane agents and poly(propylene-g-maleic anhydride) copolymer as adhesion promoters in glass fiber/polypropylene composites / D. Bikiaris, P. Matzinos, A. Larena, V. Flaris, C. Panayiotou // *Journal of Applied Polymer Science*, –2001. – Vol. 81. –p. 701-709.
85. Polypropylene/short glass fibers composites: effects of coupling agents on mechanical properties, thermal behaviors, and morphology / JH. Lin, CL. Huang, CF. Liu, CK. Chen, ZI. Lin, CW. Lou // *Materials*, –2015. –Vol. 8. –p. 8279-8291.
86. Roux C. Parameters regulating interfacial and mechanical properties of short glass fiber reinforced polypropylene / C. Roux, J. Denault, M. F. Champagne // *Journal of Applied Polymer Science*, –2000. –Vol. 78. –p. 2047-2060.
87. Some studies on glass fiber-reinforced polypropylene. Part I: Reduction in fiber length during processing / V. B. Gupta, R. K. Mittal, P. K. Sharma, G. Mennig, J. Wolters // *Polymer composites*, , –1989. –Vol. 10. –p. 8-15.
88. Some studies on glass fiber-reinforced polypropylene. Part II: Mechanical properties and their dependence on fiber length, interfacial adhesion, and fiber dispersion / V. B. Gupta, R. K. Mittal, P. K. Sharma, G. Mennig, J. Wolters // *Polymer composites*, –1989. –Vol. 10. –p. 16-27.

89. Microstructure and fracture behavior of short and long fibre-reinforced polypropylene composites / D. E. Spahr, K. Friedrich, J. M. Schultz, R. S. Bailey // *Journal of Materials Science*, –1990. –Vol. 25. –p. 4427-4439.
90. Zebarjad S. M. Hybrid PP–EPR–GF composites. Part 1 – Deformation mechanisms / S. M. Zebarjad, R. Bagheri, A. Lazzeri // *Plastics, Rubber and Composites*, –2001. –Vol. 30. –p. 370-376.
91. Zebarjad S. M. Hybrid PP–EPR–GF composites. Part II: fracture mechanisms / S. M. Zebarjad, R. Bagheri, A. Lazzeri // *Plastics, Rubber and Composites*, –2003. –Vol. 32. –p. 439-444.
92. Gupta A. K. Glass-fiber-reinforced polypropylene/EPDM blend. I. Melt rheological properties / A. K. Gupta, P. Krishna Kumar, B. K. Ratnam // *Journal of Applied Polymer Science*, –1991. –Vol. 42. –p. 2595-2611.
93. Gupta A. K. Glass fiber reinforced polypropylene/EPDM blends. II. Mechanical properties and morphology / A. K. Gupta, K. R. Srinivasan, P. Krishna Kumar // *Journal of Applied Polymer Science*, –1991. –Vol. 43. –p. 451-462.
94. Weizhi Wang. Mechanical properties and morphological structures of short glass fiber reinforced PP/EPDM composite / Weizhi Wang, Longxiang Tang, Baojun Qu // *European Polymer Journal*, –2003. –Vol. 39. –p. 2129-2134.
95. Jancar J. Yielding and impact behavior of pp/sgf/epr ternary composites with controlled morphology / J. Jancar // *Journal of Materials Science*, –1996. –Vol. 31. –p. 3983–3987.
96. Stamhuis J. E. Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. III. Short glass fiber reinforced elastomer modified polypropylene / J. E. Stamhuis // *Polymer composites*, –1988. –Vol. 9. –p. 280-284.
97. Arencón D. Fracture toughness of polypropylene-based particulate composites / D. Arencón, J. I. Velasco // *Materials*, –2009. –Vol. 2. –p. 2046-2094.
98. Lauke B. Contribution to the micromechanical interpretation of fracture work of short-fibre-reinforced thermoplastics / B. Lauke, B. Schultrich, R. Barthel // *Composites Science and Technology*, –1985. –Vol. 23. –p. 21-35.

99. Fracture resistance of short-glass-fiber-reinforced and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene under Charpy impact load and its dependence on processing / S.Y. Fua, B. Lauke, E. Mäder, X. Hua, C.Y. Yue // *Journal of Materials Processing Technology*, – 1999. –Vol. 89-90. –p. 501-507.
100. Zebarjad S. M. The influence of glass fiber on fracture behavior of isotactic polypropylene / S.M. Zebarjad // *Materials & Design*, –2003. –Vol. 24. –p. 531-535.
101. Szabó J. S. Static fracture and failure behavior of aligned discontinuous mineral fiber reinforced polypropylene composites / J. S. Szabó, T. Czigány // *Polymer Testing*, –2003. –Vol. 22. –p. 711-719.
102. Karger-Kocsis J. Instrumented impact fracture and related failure behavior in short- and long-glass-fiber-reinforced polypropylene / J. Karger-Kocsis // *Composites Science and Technology*, –1993. –Vol. 48. –p. 273-283.
103. Шитов Д. Ю. Разработка наномодифицированных полиолефинов: Автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.17.06 / Шитов Дмитрий Юрьевич; РХТУ. – М., 2015.– 16 с.
104. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. / Пер. с англ. – СПб.: НОТ, 2012. – 640 с.
105. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов / Учебное пособие - Уральский государственный университет им. А.М. Горького. Екатеринбург-2008.
106. Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. Добавки к полимерам. Справочник / Пер. англ. 6-ого изд. под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 1144 с.
107. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов : учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010.– 100 с.
108. J. Karger-Kocsis. Polypropylene. An A-Z reference. Kluwer, 1999. –966 p.
109. Gonzalez-Gonzalez V. A. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion / V. A. Gonzalez-Gonzalez, G. Neira-Velazquez, J. L. Angulo-Sanchez // *Polymer Degradation and Stability*, –1998. –Vol. 60. –p. 33-42.

110. Degradation of Polyolefins during Melt Processing / H. Hinsken, S. Moss, J. Pauqueta, H. Zweifel // *Polymer Degradation and Stability*, –1991. –Vol. 34. –p. 279-293.
111. Martins M. H. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing / M. H. Martins, M. D. Paoli // *Polymer Degradation and Stability*. –2002, –Vol. 78. –p. 491-495.
112. The role of process stabilisers in recycling polyolefins / H. Herbst, K. Hoffmann, R Pfaendner, F Sitek // *Recycling Textile and Plastic Waste* / Edited by A. R. Horrocks. – Cambridge (England):Woodhead Publishing Limited, 1996. –p. 135-144.
113. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene / J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa, M. L. MasPOCH // *Journal of Materials Science*, –2001. –Vol. 36. –p. 2607-2613.
114. Valenza A. Recycling of polymer waste: Part II—Stress degraded polypropylene / A. Valenza, F. P. La Mantia // *Polymer Degradation and Stability*, –1998. –Vol. 20. –p. 63-73.
115. Da Costa H. M. Degradation of polypropylene during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance / H. M. da Costa, V. D. Ramosa, M. G. de Oliveirab // *Polymer Testing*, –2007. –Vol. 26. –p. 676-684.
116. Fracture behaviour of virgin and recycled isotactic polypropylene / J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa, M. Li. MasPOCH // *Journal of Materials Science*, –2001. –Vol. 36. –p. 5073-5078.
117. Jansson A. Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties / A. Jansson, K. Möller, T. Gevert // *Polymer Degradation and Stability*, –2003. –Vol. 82. –p. 37-46.
118. Da Costa H. M. Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion / H. M. da Costa, V. D. Ramos, M. C. G. Rocha // *Polymer Testing*, –2005. –Vol. 24. –P. 86-93.
119. The effect of base stabilization on the recyclability of polypropylene as studied by multi-cell imaging chemiluminescence and microcalorimetry / M. Hamskoga, M. Klügela, D. Forsströmb, B. Terseliusa, P. Gijsmana // *Polymer Degradation and Stability*, –2004. –Vol. 86. –p. 557-566.

120. Sebastião V. Canevarolo. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions / Sebastião V. Canevarolo // *Polymer Degradation and Stability*, –2000. –Vol.70. –p. 71-76.
121. Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends / K. Wang, F. Addiego, N. Bahlouli, S. Ahzi, Y. Rémond, V. Toniazco, R. Muller // *Polymer Degradation and Stability*, –2012. –Vol. 97. –p. 1475-1484.
122. Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites / K. Wang, N. Bahloulia, F. Addiegob, S. Ahzi, Y. Rémond, D. Ruch, R. Muller // *Polymer Degradation and Stability*, –2013. –Vol. 98. –p.1275-1286.
123. Guerrica-Echevarria G. Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene / G. Guerrica-Echevarria, J. I. Eguiazaibal, J. Nazaibal // *Polymer Degradation and Stability*, –1996. –Vol. 53. –p. 1-8.
124. Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites / N. Bahloulia, D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S. Ahzi, A. Dahoun, J. Hiver // *Materials & Design*, –2012. –Vol. 33. –p. 45-458.
125. Structure and mechanical properties of a talc-filled polypropylene/ethylene-propylene-diene composite after reprocessing in the melt state / M. Sarrionandia, A. Lopez-Arraiza, J. Aurrekoetxea, A. Arostegui // *Journal of Applied Polymer Science*, –2009. –Vol. 114. –p. 1195-1201.
126. Impact response of recycled polypropylene-based composites under a wide range of temperature: Effect of filler content and recycling / K. Wang, F. Addiego, N. Bahlouli, S. Ahzi, Y. Rémond, V. Toniazco // *Composites Science and Technology*, –2014. –Vol. 95. –p. 89-99.
127. Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers / R. Navarro, L. Torre, J.M. Kenny, A. Jiménez / R. Navarro, L. Torre, J.M. Kenny, A. Jiménez // *Polymer Degradation and Stability*, –2003. –Vol. 82. –p. 279-290.
128. Jiménez A. Processing and properties of recycled polypropylene modified with elastomers / A. Jiménez, L. Torre, J.M. Kenny // *Plastics, Rubber and Composites Macromolecular Engineering*, –2003. –Vol. 32. –p. 357-367.

129. Regenerative Recycling of Automotive Polymer Components: Poly(propylene) Based Car Bumpers / M. Paola Luda, G. Ragosta, P. Musto, D. Acierno, L. Di Maio, G. Camino, V. Nepote // *Macromol. Mater. Eng.*, –2003, –Vol. 288, –p.613-620.
130. Natural Ageing of Automotive Polymer Components: Characterisation of New and Used Poly(propylene) based Car Bumpers / M. P. Luda, G. Ragosta, P. Musto, A. Pollicino, G. Camino, A. Recca, V. Nepote // *Macromol. Mater. Eng.* –2002, –Vol. 287. –p. 404-411.
131. Thompson M. R. Recyclability of a layered silicate–thermoplastic olefin elastomer nanocomposites / M. R. Thompson, K.K. Yeung // *Polymer Degradation and Stability*, –2006. –Vol. 91. –p. 2396-2407.
132. The effect of multiple extrusions on the properties of montmorillonite filled polypropylene / L. Delva, K. Ragaert, J. Degrieck, L. Cardon // *Polymers*, –2014, –Vol. 6. – p. 2912-2927.
133. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion / J. Silvano, S. A. Rodrigues, J. Marini, R. Bretas, S. V. Canevarolo, B. M. Carvalho, L. A. Pinheiro // *Polymer Degradation and Stability*, –2013. –Vol. 98, –p. 801-808.
134. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites / N. Touati, M. Kaci, S. Bruzard, Y. Grohens // *Polymer Degradation and Stability*, –2011. –Vol. 96, –p. 1064-1073.
135. Klitkou R. Effect of multiple extrusions on the impact properties of polypropylene/clay nanocomposites / R. Klitkou, E. A. Jensen, J. de C. Christiansen // *Journal of Applied Polymer Science*, –2012. –Vol. 126. –p. 620-630.
136. The Effect of Extrusion Reprocessing on Structure and Properties of Isotactic Poly(propylene) / O. Oikonomidou, M. I. Triantou, P. A. Tarantili, C. Anatolaki, N. Karnavos // *Macromol. Symp.*, –2012. –Vol. 321-322. –p. 216-220.
137. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite / Wei Xie, Zongming Gao, Wei-Ping Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia // *Chem. Mater.*, – 2001, –Vol. 13. –p. 2979-2990.

138. Reis K. C. Evaluation of the structure of polypropylene/montmorillonite nanocomposite by in-line light extinction and color measurements during multiple extrusions / K.C. Reis, S.V. Canevarolo // *Polymer Engineering & Science*, –2012. – Vol. 52. –p. 1784-1794.
139. Кулезнев В. Н. Смеси и сплавы полимеров (Конспект лекций). – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.
140. Weidinger A. On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from x-ray diffraction / A. Weidinger, P. H. Hermans // *Macromolecular Chemistry and Physics*, –1961. – Vol. 50. –p. 98-115.
141. Yan-Hui Chen. Competitive Growth of R- and  $\beta$ -Crystals in  $\beta$ -Nucleated Isotactic Polypropylene under Shear Flow / Yan-Hui Chen, Yi-Min Mao, Zhong-Ming Li, Benjamin S. Hsiao // *Macromolecules*, –2010. – Vol. 43. –p. 6760-6771.
142. Favaro M. M. A X-ray study of  $\beta$ -phase and molecular orientation in nucleated and non-nucleated injection molded polypropylene resins / M. M. Favaro, M. C. Branciforti, R. E. Suman Bretas // *Materials Research*, –2009. – Vol. 12. –p. 455-464.
143. Песецкий С. С. Нанокompозиты, получаемые диспергированием слоистых силикатов в расплавах полимеров (обзор) / С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Н. К. Мышкин // *Полимерные материалы и технологии*, –2015. – Т. 1. –С. 7-37.
144. Microstructure of PP/clay nanocomposites produced by shear induced injection moulding / A. Costantino, V. Pettarin, J. Viana, A. Pontes, A. Pouzada, P. Frontini // *Procedia Materials Science*, –2012. – Vol. 1. –p. 34- 43.
145. Seyed H Tabatabaei. Structure–orientation–properties relationships for polypropylene nanoclay composite films / Seyed H Tabatabaei, Abdellah Ajji // *Journal of Plastic Film & Sheeting*, –2011. – Vol. 27. –p. 87-115.
146. Zipper R. Recent Applications of X-ray Scattering Methods to Fibers and Plastics / R. Zipper // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, –2000. – Vol. 47. –p. 535-548.
147. Wieslawa Urbaniak-Domagala. The use of the spectrometric technique FTIR-ATR to examine the polymers surface. In: *Advanced Aspects of Spectroscopy* / Muhammad Akhyar Farrukh. Croatia: Intech, 2012. p. 85-104.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

ООО «ПЛАСТСУПЕР»

125009, РФ, г. Москва, ул. Тверская, д.10, стр.1  
Р/с 40702810502450000043 в ОАО «Альфа-Банк»  
БИК 044525593, ИНН/КПП 7710463969/771001001, к/с 30101810200000000593  
ОКПО 14625962

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «Пластсупер»

Меркулов В.В.

«30» августа 2018 г.



Акт

об испытаниях наполненного композиционного материала на основе модифицированного полипропилена.

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО «Пластсупер» проведены испытания литьевых изделий, изготовленных из композиционного материала на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера, наполненного короткими базальтовыми волокнами следующего состава: полипропилен (52%) + металлоценовый этиленпропиленовый эластомер (20%) + базальтовое волокно (20%) + малеинизированный полипропилен (8%).

Рецептура разработана на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И.Менделеева (профессор Осипчик В.С., аспирант Нгуен Минь Туан, ведущий специалист Чалая Н.М.).

Разработанный композиционный материал обладает высокими деформационно-прочностными, хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами. Определены оптимальные технологические режимы литья изделий «заглушка», «корпус» и «крышка».

Результаты испытаний показали перспективность использования наполненного композиционного материала на основе модифицированного полипропилена в качестве конструкционного материала для литья изделий технического назначения.

Исполнитель

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "V.A. Chesalina".

Чесалина В.А.