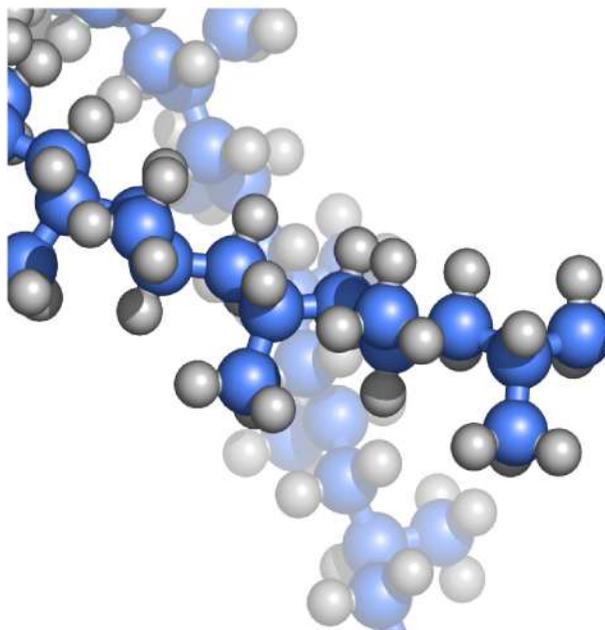




С. И. Вольфсон, Ю. М. Казаков

**УДАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ,
ПОЛУЧАЕМЫЕ КОМПАУНДИРОВАНИЕМ
ПОЛИПРОПИЛЕНА С ЭЛАСТОМЕРАМИ
И НАПОЛНИТЕЛЯМИ**



2018

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

С. И. Вольфсон, Ю. М. Казаков

**УДАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ,
ПОЛУЧАЕМЫЕ КОМПАУНДИРОВАНИЕМ
ПОЛИПРОПИЛЕНА С ЭЛАСТОМЕРАМИ
И НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2018

УДК 678.742.3.046.7
ББК 35.719
В67

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф. Л. А. Абдрахманова

д-р техн. наук, проф. Э. Р. Галимов

- В67** **Вольфсон С. И.** Ударопрочные композиции, получаемые компаундированием полипропилена с эластомерами и наполнителями : монография / С. И. Вольфсон, Ю. М. Казаков; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 84 с.

ISBN 978-5-7882-2360-5

Изложен материал по вопросам получения высокоударопрочных композиций на основе полипропилена, каучуков и наполнителей. Рассмотрено влияние рецептуры, способов получения композиций на их физико-механические свойства.

Предназначена для магистрантов, аспирантов, научных и инженерных работников, специализирующихся в области технологии и переработки полимеров и композитов.

Подготовлена на кафедре химии и технологии переработки эластомеров.

УДК 678.742.3.046.7
ББК 35.719

ISBN 978-5-7882-2360-5 © Вольфсон С. И., Казаков Ю. М., 2018
© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018

ВВЕДЕНИЕ

Автомобилестроение – один из главных потребителей полимерных материалов. Приоритетной темой технологического развития автомобилестроения является развитие рынка полипропиленовых композитов и постоянное совершенствование их ударно-прочностных характеристик.

Полипропилен (ПП) входит в группу наиболее крупнотоннажных полимерных материалов [1], поскольку производство этого пластика развивалось исключительно высокими темпами начиная с 1954 г., когда профессором Джулио Натта и его коллегами с помощью катализаторов Циглера была открыта стереоспецифическая полимеризация пропилена. Высокие темпы роста производства изотактического полипропилена связаны с непрерывно растущими потребностями в этом материале, что объясняется уникальным сочетанием его свойств: высокой прочности при низкой плотности, стойкости к растрескиванию в агрессивных средах, теплостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами в сочетании с низкой себестоимостью полипропилена [2]. Существенным недостатком ПП является низкая морозостойкость, что серьёзно ограничило возможности его использования в различных областях техники.

По этой причине интенсивно стали развиваться различные методы усовершенствования ударно-прочностных свойств изделий из ПП, эксплуатируемых в широком температурном интервале. Так, были предложены способы, основанные на модификации структуры самих макромолекул ПП на стадии синтеза введением в реакционную смесь этилена и других α -олефиновых сомономеров. Получаемые при этом блок- и статистические сополимеры пропилена хотя и имели достаточно неоднородную, трудно контролируемую гетерофазную структуру, но обладали целым рядом новых, ценных для практики свойств, в том числе улучшенной морозостойкостью.

Одним из путей дальнейшего совершенствования характеристик изделий из ПП для удовлетворения постоянно растущих требований к наиболее ответственным полимерным деталям для автомобилей (бампер, приборная панель, детали внутренней и внешней отделки салона и др.) является создание ударопрочных композиций полипропилена путём его механического смешения с эластомерными сополимерами и наполнителями.

1. МОДИФИКАТОРЫ УДАРОПРОЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Наиболее результативным направлением совершенствования свойств полипропиленовых компаундов стала реализация идеи использования полимерной базы, состоящей из смеси термопласта (ПП) и эластомерного компонента, сочетающей положительные качества обеих фаз: жесткость, прочность, теплостойкость и текучесть ПП и эластичность, ударопрочность и морозостойкость эластомера (каучука). Простым и технологичным способом получения таких систем, остающимся актуальным и по настоящее время, стал процесс компаундирования (смешения) в расплаве этих двух компонентов с использованием известных типов перерабатывающего оборудования, изготавливаемого для промышленности пластмасс, прежде всего экструзионного. Такой подход оказался более гибким и универсальным по сравнению с альтернативным способом совмещения ПП и эластомера в реакторе полимеризации при особом многостадийном ведении процесса синтеза полимера.

Конкурентоспособным подходом повышения ударопрочности ПП стал метод его смешения с наиболее известными и распространенными в то время каучуками: бутадиен-стирольным и натуральным. Исследователей привлекли возможности глубокой модификации свойств ПП, возникающие за счет возможности варьирования содержания каучуков в композициях с ПП в широком интервале, с достижением уровня ударопрочности и морозостойкости композиций, недоступного при использовании других методов модификации ПП. Однако повышенная реакционная способность диеновых каучуков, ведущая к низкой озоно-, термо- и атмосферостойкости их композиций с ПП, обратила внимание исследователей к классам каучуков, не содержащих либо содержащих в незначительном количестве химически активные двойные связи: полиизобутиленовому и этиленпропиленовому каучуку СКЭП(Т). Последний вид каучуков получил широкое распространение именно благодаря открытию катализаторов Циглера-Натта. В дальнейшем именно данный класс эластомеров, благодаря возможности целенаправленного варьирования структуры их макромолекул на стадии синтеза, получил наибольшее применение в качестве модификаторов ударной прочности ПП [3-6]. Первые попытки получения ударопрочного ПП путем смешения его с каучуком СКЭПТ относятся

к 70-м годам прошлого века. Результатом такой модификации стали продукты, обладающие значительно большим сопротивлением разрушению, чем исходный ПП. Наряду с ростом ударной прочности повышалось относительное удлинение при разрыве смесевых композиций ПП/СКЭПТ.

С открытием и разработкой в конце XX века нового класса катализаторов Циглера-Натта – металлоценовых каталитических систем – появилась возможность получения современных аналогов каучуков СКЭП – полуаморфных сополимеров этилена с высшими α-олефинами, преимущественно с 1-бутеном, 1-гексеном и 1-октеном. Отличительной особенностью новых полиолефиновых эластомеров по сравнению с традиционными каучуками СКЭП(Т) явилась возможность их выпуска в удобной для потребителей гранулированной форме, а также способность к переработке различными методами, характерными для традиционных полиолефиновых термопластов. Это обеспечило возможность применения новых эластомеров в качестве модификаторов ударопрочности полиолефинов, в частности ПП [7, 8]. В связи с нетрадиционными свойствами новых эластомеров за ними закрепилось новое название «пластомеры».

Первым производителем пластомеров под брендовым названием Engage стала компания DuPont Dow Elastomers, созданная в 1996 г. Кроме этиленовых эластомеров, портфель продуктов компании включал две обширные категории материалов: хлорированные (Neoprene®, Nupalon®, Tygin®) и фторированные эластомеры (Viton® и Kalrez®). Производственные предприятия компании DuPont Dow Elastomers располагались в Европе, США и странах Азиатско-Тихоокеанского региона. На момент 2000 г. компания DuPont Dow Elastomers реализовывала свою продукцию более чем в 80 странах мира.

Полиолефиновые эластомеры Engage начали промышленно выпускаться в 1994 году и применяться в самых различных целях. Однако предполагалось, что основным их назначением станет использование в качестве компонента в различных полимерных композициях. Примером этого подхода может служить успешное промышленное освоение композиций на основе продуктов марки Engage и ПП в производстве электрических проводов и кабелей, кровельных покрытий, строительных материалов и автомобильных деталей. В автомобильной промышленности материал Engage нашел наибольшее применение в качестве активного компонента смеси, предназначенной для ударной

модификации полипропилена с образованием так называемых термопластичных полиолефинов (ТПО). С момента промышленного внедрения материала Engage на его долю приходится уже 25 % общемирового потребления ударных модификаторов полипропилена.

В настоящее время под маркой Engage выпускается 23 промышленных продукта с достаточно широким диапазоном текучести расплава (от 0,5 до 30 г/10 мин) и плотности (от 0,854 до 0,913 г/см³). Механические свойства могут варьироваться в широких пределах в зависимости от плотности и значения молекулярной массы (ММ) сополимеров – от высокопластичных с плотностью, соответствующей верхнему пределу, до высокоэластичных с плотностью, соответствующей нижнему пределу. Пластомеры марки Engage отличаются от традиционных СКЭП(Т)-модификаторов ПП большим диапазоном вязкости расплава и плотностей и меньшей ММ. Традиционные каучуки СКЭП(Т), используемые для ударной модификации ПП, обычно имеют показатель текучести расплава не более 1, что соответствует вязкости по Муни (ML 1+4, 125 °С) > 20. Это характеризует материалы Engage лучшей диспергируемостью в матрице ПП по сравнению с каучуками СКЭП(Т). После успешного практического внедрения эластомеров Engage у компании DuPont Dow Elastomers появились конкуренты. Компанией Exxon-Mobil Chemical были предложены новые этиленоктеновые эластомеры под маркой Exact, используемые в качестве модификаторов ударопрочности ПП.

Аналогичная линейка продуктов под маркой Lucene была разработана компанией LG Polyolefin Elastomers (Корея), представившей свою классификацию сополимерных этиленовых продуктов в зависимости от плотности (табл. 1). Как видно из табл. 1, продукты сополимеризации этилена с высшими α -олефинами (polyethylene based copolymers) охватывают наиболее широкий диапазон плотностей по сравнению с другими их аналогами, например сополимерами пропилена (polypropylene based copolymers), которые также производятся по новейшим металлоценовым технологиям компаниями Degussa (Vestaplast) и Exxon-Mobil Chemical (Vistamaxx) и предназначены, кроме прочего, и для модификации ПП. В начале 2000 г. на рынке появился новый вид модификаторов ударопрочности ПП – гидрированные сополимеры бутадиена и стирола, известные под аббревиатурой СЭБС (SEBS). Однако широкому их внедрению мешает высокая себестоимость, связанная со сложностью технологии синтеза.

Таблица 1

Классификация сополимерных этиленовых продуктов в зависимости от их плотности

Плотность, кг/м ³	Аббревиатура продуктов	Название продуктов	Температура плавления, °С
850-885	VLDPE	Elastomers	35-80
885-910	VLDPE	Plastomers	80-100
910-925	LDPE, LLDPE	Polyethylene	100-112
925-940	MDPE	Polyethylene	112-120
940-965	HDPE	Polyethylene	120-135

За прошедшие десятилетия технология производства и свойства композиций на основе полипропилена претерпели эволюцию параллельно с развитием методов переработки полимерных материалов в конечные изделия. С расширением возможностей изготовления крупногабаритных автомобильных деталей, например деталей бампера, и внутренней отделки автомобиля методами высокоскоростного литья под давлением на передний план вышли требования к реологическим характеристикам ударопрочных полимерных композиций. В частности, требования к показателю текучести расплава (ПТР) таких материалов находятся на уровне (20-30) г/10 мин. Это в 5-10 раз больше значений ПТР для аналогичных композиций, выпускаемых в 80-90-е годы. При этом на высоком уровне остаются требования к ударной прочности: 400-600 Дж/м (40-60 кДж/м²) при испытаниях по Изоду с надрезом при комнатной температуре. Достижение такого сочетания показателя высокой текучести (а значит, более низкой молекулярной массы полимера) с высокой ударной вязкостью композиций ПП/эластомер является труднодостижимой задачей, требующей углублённого изучения свойств исходных компонентов композиций.

Таким образом, подход к ударной модификации путём механического смешения ПП с эластомерами – продуктами сополимеризации этилена, пропилена и других виниловых мономеров на сегодняшний день достаточно подробно описан в литературных источниках. Непрерывно растущие потребности рынка и требования к качеству пластмассовых изделий, прежде всего автомобильного назначения, поставили исследователей перед необходимостью поиска научного подхода к проблемам совершенствования свойств этих материалов.

2. ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕН / ЭЛАСТОМЕР С УДАРНО- ПРОЧНОСТНЫМИ И ДРУГИМИ СВОЙСТВАМИ

Известно, что физические смеси ПП и каучуков являются двухфазными системами, в которых в зависимости от соотношения ПП и эластомера, а также режимов приготовления этой смеси каждый полимер может выступать как дисперсной фазой, так и дисперсионной средой. Природа непрерывной фазы определяет комплекс физико-механических и химических свойств этих смесей [3].

Следует также отметить, что содержание эластомера в композиции с кристаллическим полимером является наиболее важным параметром, влияющим на ударную прочность смеси. Исследования композиций ПП/СКЭПТ, наиболее подробно изученные и широко представленные в литературных источниках [9-18], показывают сложную, немонотонную зависимость ударопрочности композиций от содержания СКЭПТ при различных температурах испытаний.

Так, данные рис. 1 [9] в наиболее характерном виде представляют концентрационные зависимости ударной вязкости композиций ПП/СКЭПТ, полученные при различных температурах испытаний: +25 и -30 °С. Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что в определённой области концентраций каучука скорость роста показателя ударной вязкости возрастает, причём при более низкой температуре этот переход осуществляется при заметно более высокой концентрации эластомера. Такой ход кривых может свидетельствовать о существовании критической области объёмных концентраций частиц каучука, зависящей от температуры испытаний, в которой скорость распространения трещин при ударе резко снижается.

Дальнейший ход зависимости ударной вязкости при комнатной температуре, однако, показывает, что данная кривая выходит на «насыщение» в области концентрации каучука порядка 40 %, что может быть связано с увеличением размеров частиц каучука с ростом концентрации последнего [19] (рис. 2).

Большой блок информации по свойствам смесевых композиций ПП/СКЭПТ приведен в диссертации [20], где системно отражены характеристики ряда композиций с различным содержанием СКЭПТ.

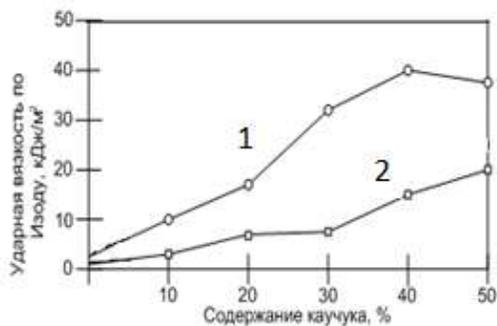


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости по Изоду с надрезом от содержания СКЭПТ при +25 °С (1) и минус 30 °С (2)

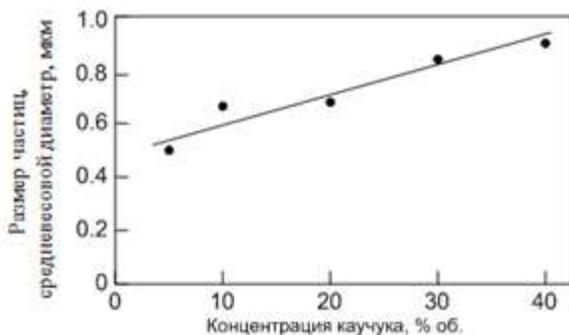


Рис. 2. Влияние концентрации каучука на средневесовой размер частиц в смесях ПП-СКЭПТ [19]

На основании изучения влияния фазового состава и морфологических особенностей смесей ПП/СКЭПТ, были разработаны подходы к усовершенствованию природы этих систем, в частности были определены основные структурные критерии для контроля необходимых для практики параметров конечных композиций. Такими критериями наряду со значением критической величины температуры хрупкопластического перехода T_{xb} [21] явились также оптимальные значения величины среднего диаметра частиц каучука $D_{w(n)}$ [22] и критического среднего расстояния между частицами каучука ID_c [23].

На основании результатов указанных работ появились публикации, в которых предпочтительной возможностью варьирования свойств ударопрочных полипропиленовых композиций в противовес простому изменению концентрации вводимого каучука являлся целенаправленный выбор марок СКЭПТ и ПП, характеризующихся определёнными молекулярно-массовыми характеристиками и микроструктурой цепей. Так, в статье [24] было показано, что с увеличением молекулярной массы этиленпропиленового каучука возрастает средняя величина D_w частиц дисперсной фазы, что приводит к росту T_{xb} и снижению ударопрочности композиций ПП. Итальянскими исследователями было отмечено, что влияние ММ каучука не является определяющим, а решающим фактором увеличения ударопрочности становится достижение оптимального размера частиц каучука в пределах 0,30-0,35 мкм [22].

Дальнейший научный поиск был посвящен более глубокому изучению сущности процессов, происходящих в смесевых системах ПП/эластомер, более детальному выявлению взаимосвязи структурных параметров с ударно-прочностными и другими свойствами композиций.

Одновременно с работами по улучшению ударно-прочностных свойств полипропилена интенсивно стали развиваться разработки теоретических аспектов этой проблемы, касающихся качественного и количественного описания механизмов процесса разрушения полимерного материала и его упрочнения. К настоящему моменту сформулированы и являются общепризнанными основные принципы регулирования прочностных характеристик полимерных материалов. Считается [25, 26], что механизмы упрочнения полимерных систем основаны на промотировании процессов диссипации энергии, приложенной к материалу, которые замедляют или полностью подавляют процессы его разрушения, инициируемые несовершенством его внутренней структуры или внешними повреждениями (царапины, надрезы). К числу таких процессов относят кавитацию, сдвиговую деформацию (пластическое течение), образование микротрещин, перпендикулярных направлению приложения ударной нагрузки (крейзов).

Было обнаружено, что присутствие в гетерогенных полимерных системах хорошо диспергированной дисперсной фазы облегчает иницирование процесса порообразования. Экспериментально подтверждено образование в объеме материала микропор, являющихся пер-

вым откликом на приложенное механическое напряжение (процесс кавитации). В работе [27] результаты экспериментальных исследований модифицированного каучуком ПП в условиях растягивающей, сдвиговой и сжимающей нагрузок при различных скоростях деформирования подтвердили изменение объема в процессе растяжения за счет процесса кавитации. Если отслоение частиц каучука от матрицы происходит немедленно после начала деформации материала, вероятно, что частицы каучука играют роль начальных пор. Скорость деформирования определяет размер пор, образующихся в полимере – они намного меньше в динамических условиях, чем в квазистатических, что связано с изменением вклада в этот процесс пластической деформации (образования и растяжения микрошнуров).

В дальнейшем исследователи пришли к заключению, что кавитация сама по себе не является процессом, потребляющим большое количество энергии. Значительная ее роль заключается в индуцировании процесса образования крейзов (микротрещин) и иницировании сдвигового течения. При этом выявлено, что если для аморфных полимеров определяющим механизмом диссипации энергии является крейзообразование, то в случае полукристаллических полимеров, к которым относится и полипропилен, наиболее существенный вклад в поглощение энергии вносят процессы пластической деформации (сдвиговое течение) [25]. Детальное изучение механизмов пластичности полимеров позволило заключить, что в полимерных системах с кристаллической фазой пластическая деформация имеет кристаллографическую природу и основным механизмом является кристаллографическое скольжение [26]. Логично предположить, что описанные выше механизмы повышения ударной прочности ПП должны предопределять существенное влияние на эффективность этих процессов ряда физических факторов. К ним относятся морфология полученной полимерной смеси, включающая морфологию как непрерывной (структура, молекулярно-массовые характеристики) так и дисперсной (количество, размер и распределение по размерам частиц) фаз, а также уровень адгезии между эластомерными частицами и термопластичной матрицей. В соответствии с этим выводом в дальнейшем была установлена зависимость эффекта упрочнения полипропилена от молекулярно-массовых характеристик полимеров в смеси и содержания каучуковой фазы в композиции, как двух факторов, в наибольшей степени определяющих морфологию гетерофазных систем [25].

В начале 80-х годов прошлого века S. Wu [28, 29] предложил критерий, определяющий переход от хрупкого характера разрушения полимерных смесей к пластичному (рис. 3).

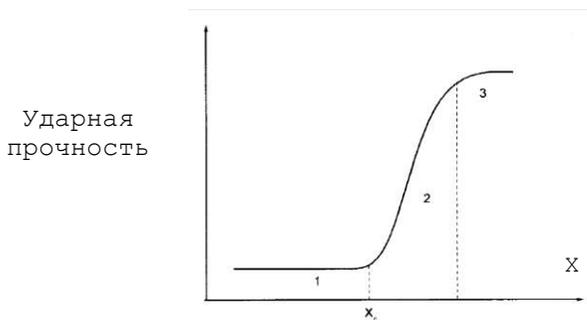


Рис. 3. Хрупкопластичный переход в полимере при изменении параметра X :

- 1 – область хрупкого разрушения; 2 – область перехода;
3 – область пластичного разрушения

В качестве наиболее важной структурной характеристики смеси было определено расстояние между диспергированными частицами, или толщина полимерной прослойки. Утверждалось, что при межчастичном расстоянии, меньшем критической дистанции, в процессе разрушения полимера инициируются процессы сдвиговой деформации, способствующие максимальной степени диссипации механической энергии, приложенной к материалу. В обратном случае полимер разрушается хрупко, т.е. именно изменение межчастичного расстояния вызывает хрупкопластичный переход при разрушении полимерной смеси. Механизм процесса на микроуровне связывали с возможностью перекрывания полей механического напряжения, возникающих вокруг частиц эластомера. Эта концепция хорошо объясняла большое число экспериментальных данных (рис. 1) и широко использовалась исследователями на протяжении несколько десятилетий.

Сравнительно недавно (2009 г.) была предложена и описана новая модель для интерпретации зависимостей ударной прочности полимерных смесей от размеров частиц дисперсной фазы [30, 31]. В этих исследованиях авторы применили методы линейно-упругой механики разрушения в комбинации с более ранними моделями кави-

тации частиц каучука, сдвигового течения и крейзообразования на примере смесей полиамид/СКЭПТ для определения порядка, в котором эти механизмы активируются в процессе нагрузки надрезанного образца. Вычисления показали, что в случае слишком малых размеров частиц каучука (менее 0,03 мкм для смесей полиамид/СКЭПТ = 80/20) они не способны кавитировать, так как критическое напряжение кавитации с уменьшением размера частиц каучука становится выше, чем напряжение сдвигового течения смеси. Несмотря на вполне вероятное формирование в этом случае необходимой минимальной зоны пластической деформации, механические напряжения в этой зоне оказываются слишком высокими и инициируют образование микротрещины и хрупкое разрушение образца от вершины надреза. В том случае, когда размер частиц каучука для смесей полиамид/СКЭПТ повышался до оптимальных размеров (0,03-0,08 мкм), они приобретали способность кавитировать, вследствие чего напряжение сдвиговой деформации снижалось, и с увеличением зоны пластической деформации ударопрочность смесей достигала максимума. Формирование частиц большого размера (более 10 мкм) приводило к тому, что они, являясь дефектами структуры, инициирующими развитие микротрещин, предотвращали увеличение зоны пластической деформации, и материал разрушался хрупко. Сформулированные авторами данного исследования представления хорошо объясняют экспериментально наблюдаемое наличие верхней и нижней точек хрупко-пластичного перехода (рис. 4) [30, 31].

Очевидно, что для других бинарных систем термопласт/эластомер оптимальный размер частиц эластомерной фазы может быть различным, зависящим в первую очередь от природы полимеров и степени физико-химического взаимодействия между ними. Среди факторов, существенно влияющих на ударную прочность полипропилена, выделяют степень кристалличности и молекулярную массу полипропиленовой матрицы, уровень адгезии между полимерной матрицей и диспергированными частицами эластомера.

Так, в статье [32] авторами исследовалось влияние степени кристалличности и молекулярной массы полипропиленовой матрицы на ударную прочность смесей ПП/СКЭПТ при одинаковых структурных характеристиках. Показано, что повышение степени кристалличности матрицы увеличивает модуль и предел текучести, но снижает ударную прочность композиций.

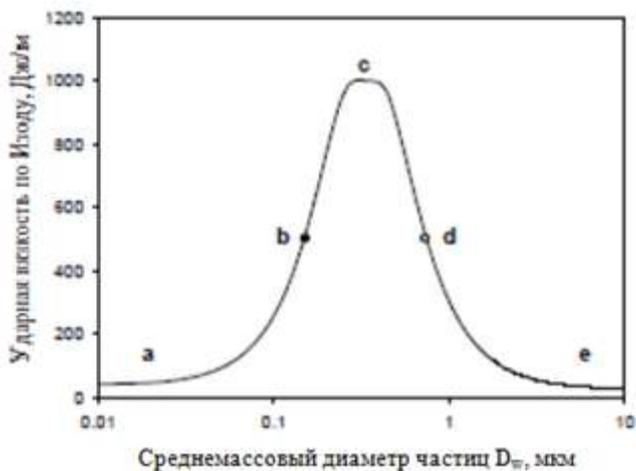


Рис. 4. Хрупкопластичный и пластично-хрупкий переходы в полимере при изменении размера частиц эластомера

Значительное влияние оказывает кристалличность матрицы на температуру хрупкопластичного перехода $T_{хв}$ при испытании по Изоду: увеличение степени кристалличности матрицы от 31 до 53 % приводит к повышению $T_{хв}$ смеси на 40 – 70 °С. Таким образом, для достижения определенной $T_{хв}$ в случае применения более высококристаллического базового полимера необходимо введение большего количества эластомера. Однако модуль упругости таких композиций остается выше, чем в случае применения менее кристаллического полимера с меньшим количеством каучука, что расширяет возможности получения композиций с улучшенным балансом ударно-прочностных свойств и жесткости. Снижение молекулярной массы ПП также приводило к повышению $T_{хв}$ смесей, что авторы связывают с пониженным напряжением разрушения более низкомолекулярного полимера.

Несмотря на значительный прогресс в исследованиях механизма процесса ударной модификации ПП путем введения эластомерных добавок, результаты практического освоения оказались скромными. Одним из существенных ограничений явилась невозможность достижения должного контроля за реологическими характеристиками смесевых композиций ПП/эластомер ввиду отмеченного негативного влияния высокой текучести и соответственно относительно низкой ММ базового ПП на ударную вязкость таких систем.

Решением данной проблемы явились предложенные современным рынком для использования в ударопрочных композициях ПП относительно высокотекучие эластомерные продукты – этилен- α -олефиновые эластомеры, или пластомеры, например этиленоктенные или этиленгексеновые сополимеры, а также блок-сополимеры стирола с бутадиеном (SBS) и их гидрированные аналоги (SEBS, SEPS и др.) [33-37]. Однако такая замена не принесла ожидаемого результата ввиду необходимости введения в композиции новых эластомерных материалов в значительных дозировках (до 30 % мас. и выше). Это отрицательно сказалось на прочностных показателях и жёсткости получаемых продуктов, поэтому проблема создания одновременно высокотекучих и ударопрочных композиций ПП осталась по-прежнему актуальной.

В качестве промежуточного варианта компанией Exxon Mobil Chemical (США) были предложены ударопрочные композиции ПП, содержащие в качестве модификатора ударопрочности смесь из двух разных видов этиленпропиленовых каучуков: СКЭПТ и этилен- α -олефиновых эластомеров типа Engage [38]. Свойства каждого индивидуального эластомера по данным этой разработки не играли принципиальной роли и могли варьироваться в широком интервале значений. В ходе исследований оказалось, что простая смесь из двух разных видов каучуков даёт синергетический эффект роста ударопрочности получаемых композиций ПП. Однако деформационно-прочностные и теплофизические показатели новых композиций в основном уступали уровню композиций исходного состава с индивидуальными каучуками. Предпринятая авторами данного исследования попытка существенного повышения текучести расплава новых ударопрочных композиций путём использования с синергетической смесью каучуков (эластомеров) базового ПП с высоким значением ПТР_{230/2,16} = 25 г/10 мин оказалась неудачной вследствие резкого ухудшения ударопрочности получаемых продуктов.

Таким образом, и в рамках смесевых бинарных составов ПП/эластомер исследователям не удалось решить задачи, поставленные техническим прогрессом в автомобильной отрасли конца 20-го – начала 21-го века. В связи с этим внимание разработчиков привлекло другое направление ударной модификации ПП, основанное на создании на стадии синтеза ПП блок-сополимерных продуктов по многостадийной технологии – реакторных ТРО.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОУДАРОПРОЧНОГО И ВЫСОКОТЕКУЧЕГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПУТЕМ РЕАКТОРНОГО СИНТЕЗА ЭЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА (РЕАКТОРНЫЕ ТРО)

Технология получения ударопрочных марок полипропилена на стадии синтеза заключается в формировании непосредственно в реакторе в процессе блочной сополимеризации пропилена с этиленом материала с гетерофазной структурой, в котором дисперсная фаза является каучукоподобной.

Развитие реакторного способа получения гетерофазного полипропилена, содержащего дисперсную фазу этиленпропиленового эластомерного сополимера, привело к созданию технологий, применяющих ступенчатую последовательную полимеризацию по многореакторной схеме. Здесь каучуковая фаза сополимера нарабатывается в процессе его синтеза, что обеспечивает высокую степень диспергирования эластомерных частиц в матрице полипропилена. Таким путем ведущие фирмы-производители полиолефинов (Basell – запатентованная технология Catalloy, Borealis, Sabic и др.) в настоящее время получают высокоударопрочные пропиленэтиленовые сополимеры – так называемые реакторные термопластичные полиолефины [39-45].

Аналогичным образом получают сополимеры более сложного состава: в структуру сополимеров вводится третий сомономер из группы α -олефинов C4 – C10, чаще всего бутен или октен [46, 47]. Одной из важнейших областей применения таких сополимеров является использование в полипропиленовых компаундах, для которых требуется повышенная ударопрочность, в первую очередь автомобильного назначения.

Технология синтеза реакторных термопластичных полиолефинов обеспечивает широкие возможности регулирования характеристик целевого продукта за счет изменения свойств фазы гомополимера (молекулярная масса, степень изотактичности, молекулярно-массовое распределение) и содержания каучуковой фазы. В настоящее время на мировом рынке доступны реакторные ТРО с широким диапазоном свойств, выпускаемые ведущими мировыми производителями. Так, например, в [48] исследован ряд марок гетерофазных сополимеров производства Dow Chemical с ПТР от 4 до 44 г/10 мин. Изучено взаимодействие между фазами, формирование определенной морфологии

и результирующие физико-механические свойства полимеров в зависимости от характеристик фаз сополимера – полипропиленовой матрицы и диспергированного эластомерного этиленпропиленового компонента. Показано, что на совместимость компонентов и размер диспергированных доменов в первую очередь влияет содержание этилена в каучуковой фазе: уменьшение содержания этилена приводит к повышению совместимости смеси, уменьшению размеров частиц диспергированной фазы и снижению температуры хрупкопластичного перехода материала. Однако в наибольшей степени влияние на уровень ударно-прочностных свойств материала оказывает молекулярная масса полипропиленовой матрицы и этиленпропиленового сополимерного компонента. Ограниченная совместимость компонентов реакторных ТПО даже при содержании этилена ниже 8 % мол. оказывает негативное влияние на размер частиц диспергированной фазы, что отражается на ударопрочности полимерной смеси.

Развитие научно-исследовательских работ в направлении изучения многофазной структуры реакторных ТПО привело к представлениям о дифференциации структуры и свойств частиц дисперсной фазы в зависимости от соотношения ее полимерных составляющих: статистического и блок-сополимера пропилена с этиленом. Было установлено, что со снижением относительного содержания блок-сополимера снижается количество многослойных частиц дисперсной фазы со структурой «ядро-оболочка» и соответственно увеличивается количество частиц с раздельным существованием фаз статистического и блок-сополимера. Это отражается на кинетике кристаллизации ПП, ведет к росту температуры плавления и кристаллизации его макромолекул и снижению температуры стеклования компонентов дисперсной фазы. Однако вопрос целенаправленного регулирования параметров структуры реакторных термопластичных полиолефинов в процессе синтеза авторами рассмотрен не был.

Таким образом, сложность контроля состава, количества и степени диспергирования эластомерной фазы в полимерной матрице накладывает определенные ограничения на использование метода реакторного смешения.

4. МИНЕРАЛОНАПОЛНЕННЫЕ УДАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В более ранних исследованиях, проводимых в России и за рубежом, было установлено, что увеличение ударопрочности композиций ПП при введении каучука имеет также отрицательный эффект. Так, при добавлении СКЭПТ в ПП неизбежно снижается модуль упругости и разрушающее напряжение при растяжении, теряется прозрачность и увеличивается вязкость расплава композиций [49, 50].

Согласно данным ДСК введение СКЭПТ в ПП в разных концентрациях приводит к незначительному снижению температуры плавления – на 1,5-3 °С в максимуме эндотермы, а изменившаяся при этом форма пика указывает на появление в присутствии СКЭПТ низкоплавких кристаллитов [6, 7]. Решением проблемы улучшения баланса деформационно-прочностных свойств ударопрочных систем ПП/СКЭПТ явилось дополнительное использование в их составе третьего компонента – минерального наполнителя.

Если в начальный период получения компаундов полипропилена минеральный наполнитель вводился в основном для удешевления материала, то в последующие годы появились надежды, связанные с улучшением отдельных характеристик композиций, в частности жесткости, деформационной теплостойкости, усадки и др. В качестве наполнителей для полипропилена наиболее часто используется тальк и карбонат кальция, реже – слюда и волластонит. Это связано с их высокой технологичностью и широкой доступностью. Одной из современных тенденций является использование в качестве наполнителей наноразмерных органомлинов. В качестве волокнистых наполнителей используются различные разновидности стекловолокна, причём в последние годы появились и внедряются технологии (в основном в Японии), в которых для наполнения полипропиленовых композитов используются непрерывные стеклянные волокна. Также в последние годы с целью повышения экологичности материалов стали применяться древесные волокна.

В условиях современной экологически обоснованной тенденции к снижению общего веса автомобиля за счет уменьшения толщины изготавливаемых деталей его корпуса на первое место выходят упругопрочностные характеристики используемых для производства этих деталей полимерных материалов, в первую очередь модуль упруго-

сти при изгибе. Для ударопрочных композиций полипропилена, используемых при изготовлении современных автомобилей, требования к этому показателю могут достигать до 2000 МПа и более. В табл. 2 приведены некоторые спецификации на ударопрочные полипропиленовые компаунды, отражающие требования к материалу со стороны автопроизводителей (ОЕМ-спецификации).

Таблица 2

Технические требования к ударопрочным полипропиленовым композициям автомобильного назначения

Показатели	Автопроизводитель						
	Hyundai			Ford		Renault, Nissan	
Обозначение марки	MS22 0-19 TA	MS21 3-59 T1-B	MS21 3-59- T3	WSB- M4D 841	WSS- M4D 1005	F408	INT 1
Назначение компаунда	Бампер	Детали интерьера	Приборная панель	Детали интерьера	Бампер	Бампер	Детали интерьера
Характеристики							
ПТР, г/10 мин	22	25	6	13 -21	28-34	20	18
Плотность, кг/м ³	970	1060	1020	950- 1050	1040- 1080	1010	1050
Ударная вязкость по Изоду с/н, Дж/м (23 °С)	450	294	451	100	280	NB	-
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ² , (23 °С)	-	-	-	-	-	-	20
Модуль упругости при изгибе, МПа	1275	2250	1765	1400	1994	1530	1800
Прочность при растяжении, МПа	15	19	18,6	18	17	23	18
Относительное удлинение при разрыве, %	50	50	180	100	50	60	-
Температура изгиба под нагрузкой (045 МПа), °С	100	125	120	100	100	90	100

Из приведённых спецификаций на компаунды ПП для автокомпонентов видно, что основное место занимает высокий уровень текучести в сочетании с высокой и очень высокой ударной прочностью при среднем и высоком уровне жесткости. Достижение подобного баланса характеристик для ударопрочных композиций ПП потребовало от исследователей развития новых подходов как со стороны поиска подходящих сырьевых ресурсов, так и со стороны совершенствования самой технологии компаундирования. Однако основными композиционными составляющими ударопрочных компаундов ПП, обеспечивающими необходимый комплекс свойств, по-прежнему оставались три компонента: полипропиленовая матрица в качестве связующего материала, эластомерный модификатор ударопрочности и минеральный наполнитель – регулятор жесткости конечного изделия.

4.1. Характер влияния минеральных дисперсных наполнителей на ударопрочность и другие свойства полипропилена

В связи с тем что без учёта влияния дисперсного минерального наполнителя на структуру и свойства ударопрочных ПП-композиций совершенствование этих систем становилось затруднительным, всё больше научно-исследовательских работ посвящалось поиску и учёту реальных взаимодействий на микроуровне между компонентами бинарных систем ПП/МПП. Установлено, что введение наполнителя в кристаллизующиеся полимеры, к которым относится и ПП, оказывает влияние на все структурные и физико-механические характеристики материала. Большинство исследователей выделяют четыре основных фактора, определяющих свойства гетерогенных мультифазных систем: свойства компонентов, состав композиции, структура и межфазное взаимодействие [51]. Последний фактор оказывает определяющее влияние на степень диспергирования/агломерации частиц наполнителя в полимерной матрице. Кроме того, как отмечается в [52], межфазные явления на границе полимер-наполнитель и возникновение межфазных слоев с измененными характеристиками являются причиной всех наблюдаемых изменений степени кристалличности и физико-механических свойств полимера. Эти свойства количественно зависят от сродства поверхности наполнителя к полимерной матрице, размера и формы частиц наполнителя, его концентрации, молекулярной массы полимера, условий кристаллизации и др.

Определению физико-механических свойств наполненных композиций полипропилена, также как и влиянию наполнителей на процессы кристаллизации ПП в зависимости от природы наполнителя и размеров его частиц, посвящено большое число работ.

Неоднократно подтверждался и обсуждался выраженный нуклеирующий эффект талька на процессы кристаллизации макромолекул ПП [53-55]. Так, в [53] показано, что механические свойства минералонаполненного полипропилена (в качестве наполнителей в работе использовались мел и тальк) определяются не только размером, формой и прочностными свойствами частиц наполнителя, но также и микроструктурой полимера. Пониженная ударная прочность связывается с нуклеирующей способностью талька, изменяющей степень кристалличности полимера и соотношение α - и β - фаз в пользу первой, а также с концентрацией напряжений на границах частиц наполнителя в процессе деформации.

Размер частиц наполнителя и их распределение по размеру оказывает существенное влияние на конечные свойства композиций. Мелкодисперсные частицы проявляют сильную склонность к агрегированию, что ведет к возрастанию неоднородности смеси и снижению ударной прочности, поскольку в зависимости от прочности связующих частицы сил агрегаты могут разрушаться под действием нагрузки и становятся центрами инициирования разрушения [51, 56].

Особое внимание в литературных источниках стало уделяться методам, способствующим изменению энергии взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей с целью подавления процессов агрегации частиц, улучшения степени их диспергирования, что в конечном итоге отразилось бы на свойствах конечной композиции. Используемые методы отличались большим разнообразием: обработка поверхности частиц наполнителя поверхностно-активными веществами (жирные кислоты, силаны, атактический полипропилен с привитыми полярными группами и т.п.); введение функционализированных полимеров, хорошо совместимых с полимерной матрицей и способных взаимодействовать с поверхностью наполнителя посредством функциональной группы; введение низкомолекулярных активных агентов, способных химически взаимодействовать с полимерной матрицей и поверхностью наполнителя [51, 57-61].

Авторы работы [60] приводят результаты исследований композиций ПП/ CaCO_3 с содержанием карбоната кальция до 32 % об. Изучено влияние размеров частиц наполнителя и обработки их поверхности стеариновой кислотой, а также молекулярной массы полипропиленовой матрицы на ударопрочностные свойства композиций. Показано, что ударная прочность композиций заметно увеличивается с ростом содержания наполнителя, при этом обработка поверхности стеариновой кислотой приводит к увеличению положительного эффекта, что связывают со снижением агломерации частиц, и улучшению их диспергирования. Выявлена экстремальная зависимость эффекта упрочнения от размеров частиц наполнителя – наиболее эффективными оказались частицы размером 0,7 мкм, а частицы меньших размеров в большей степени были склонны к агломерации.

Описан способ повышения степени диспергирования частиц талька в полипропилене до наноразмерного уровня посредством его модификации *in situ* полимеризацией метилметакрилата или бутилакрилата [62] – частицы талька частично деламинировались, и однородность их распределения в ПП-матрице повышалась.

Хорошо известным приемом улучшения свойств наполненных композиций полипропилена стало введение в их состав небольших количеств малеинизированного полипропилена, получаемого методом привитой сополимеризации ПП с малеиновым ангидридом. Максимальный эффект достигается в случае применения наполнителей с высокой поверхностной энергией или способных к специфическим взаимодействиям, таких как карбонат кальция, целлюлоза [63, 64].

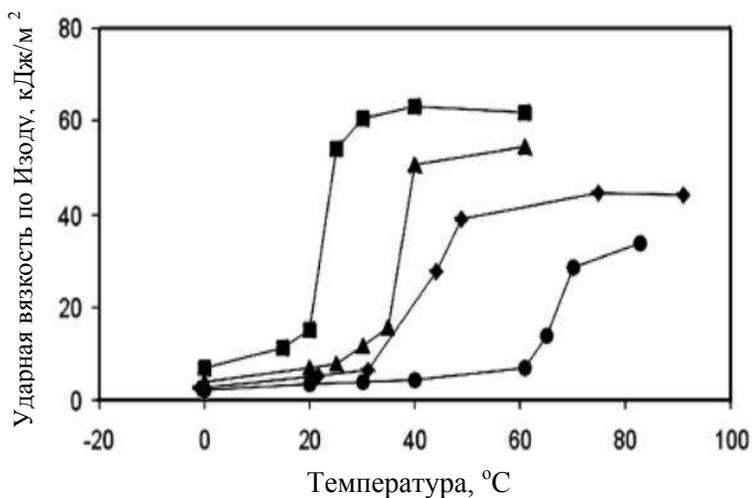
Результативным технологическим приемом для получения наполненных композиций ПП с улучшенными характеристиками стало введение наполнителя в полимер через заранее приготовленный на отдельной стадии концентрат (мастер-батч). Рядом исследователей предложены полипропиленовые концентраты мела, талька и других минеральных наполнителей с содержанием наполнителя до 80 % мас., где в качестве полимерной основы используется высокотекучий изотактический полипропилен (ПТР до 1000 г/10 мин) и дополнительно введены специальные поверхностно-активные диспергирующие добавки сложно-эфирной [65] и амидной [66] природы. После смешения таких концентратов с полимерной основой (гомо- и сополимерами пропилена, ПЭНД) получают композиции с улучшенным распределением частиц наполнителей (отсутствием агломератов), что положительно отражается на механических характеристиках изготовленных с их использованием материалов.

Так как основной целью введения минеральных наполнителей в полимер является повышение жесткости материала, наибольшее внимание исследователей направлено на изучение влияния состава композиций на модуль упругости и построение теоретических моделей, обладающих предсказательной способностью [51, 52]. При этом в большинстве работ отмечается, что величина модуля определяется главным образом объемной долей жестких включений.

Заметное влияние на модуль упругости наполненных композиций оказывает форма частиц наполнителя: усиливающее действие наполнителя растет с повышением анизотропии частиц (так называемого аспектного отношения – отношения длины к толщине/диаметру частицы), в связи с чем усиливающее действие наполнителя оказывается максимальным [51, 67, 68]. Для композиций на основе ПП показано, что в случае анизотропных частиц талька и каолина повышение модуля упругости композиций более выражено, чем в случае квазизотропных частиц карбоната кальция [60, 69]. Кроме того, важно отметить сильное влияние на свойства композиций степени ориентации анизотропных частиц наполнителя в процессе изготовления изделий. В связи с этим отдельное внимание уделяется изучению структуры и свойств изделий из наполненного минеральными наполнителями ПП в зависимости от условий и методов их формования [70, 71].

В ряде работ [60, 72-75] рассматривается относительно новый подход, заключающийся в возможности применения жестких минеральных частиц, например ультрадисперсного карбоната кальция, для одновременного повышения жесткости и ударной прочности полукристаллических полимеров, к которым относится и полипропилен.

В статье [60] исследованы композиции ПП с частицами мела размером от 0,07 до 1,9 мкм. Для композиций, наполненных мелом с оптимальным размером частиц 0,7 мкм (обработаны стеариновой кислотой), обнаружено снижение температуры хрупкопластичного перехода до 40 °С от исходных 90 °С для ненаполненного ПП. Показано, что снижение молекулярной массы матричного полимера приводит к повышению температуры хрупкопластичного перехода (рис. 4, 5), что связывают с улучшением морфологии смесей при повышении вязкости матричного полимера, а также с зависимостью способности полимера к пластической деформации от его молекулярной массы.



● – 24 г/10 мин, ◆ - 2,4 г/10 мин, ▲ – 1,1 г/10мин, ■ – 0,3 г/10 мин

Рис. 4. Зависимость ударной вязкости по Изоду композиций ПП/30 % CaCO₃ от температуры и ПТР матричного ПП

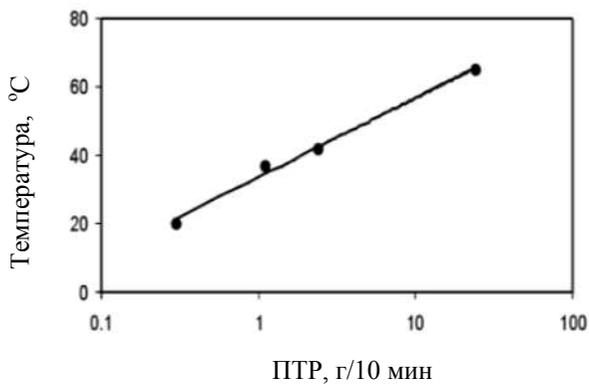


Рис. 5. Зависимость температуры хрупкопластичного перехода от ПТР матричного полимера для композиций ПП/30 % CaCO₃

Изучение микромеханизмов упрочнения композиций позволило авторам сделать вывод о том, что при низких деформациях частицы остаются связанными с полимерной матрицей, тогда как при более

высоких происходит отслоение частиц, что ведет к изменению напряженного состояния на уровне размеров частиц. Это предотвращает образование трещин в матричном полимере и способствует развитию обширной пластической деформации.

Описанный авторами механизм упрочнения полимера жесткими частицами (рис. 6) предполагает отслаивание частиц от полимерной матрицы с образованием свободного объема субмикронного размера, подобно механизму кавитации в случае усиления полимера эластомерными частицами. При этом жесткие частицы должны удовлетворять ряду условий: иметь малый размер (менее 5 мкм), иначе образующиеся пустоты станут центрами разрушения; аспектное отношение должно быть близко к единице для предотвращения высокой концентрации напряжений на краях частиц; отслоение частиц должно происходить до достижения предела текучести матричного полимера; распределение частиц в полимере должно быть гомогенным, без образования агрегатов.

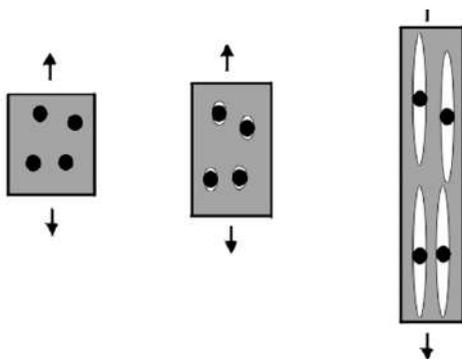


Рис. 6. Механизм упрочнения полимера жесткими частицами

В [76] авторы изучали микромеханизмы деформации при растяжении полипропиленовых композиций, наполненных стеклянными шариками или тальком. Исследования показали, что при комнатной температуре и высокой скорости деформации преобладают механизмы разрушения, связанные с кавитационными процессами и последующим отслаиванием частиц наполнителя, тогда как при 80 °С или низких скоростях деформации наблюдается снижение вклада кавитационных механизмов, а более существенный вклад начинают вносить локальные сдвиговые деформации.

В [77] исследовано влияние содержания и размера включений на микропроцессы межфазного расслоения и предел текучести ПП и ПЭВП, наполненных $Al(OH)_3$ и стеклосферами. Влияние размеров частиц на концентрационные зависимости предела текучести связано с зависимостью напряжения отслоения частиц от их диаметра, что, в свою очередь, влияет на долю отслоенных включений и концентрацию образующихся микропор. В [78] авторы на примере композиций ПП/стеклосферы исследовали влияние жестких включений и межфазной адгезии на энергию разрушения композиций. Показано, что ударная вязкость композиций со слабой межфазной адгезией изменяется экстремально с увеличением содержания включений, и в диапазоне 10-15 % об. содержания частиц наполнителя размером 3,5 мкм наблюдается возрастание энергии разрушения до 70 % от энергии разрушения исходного полимера. Повышение адгезии частиц наполнителя к матрице путем введения в композицию малеинизированного полипропилена или уменьшения размера частиц наполнителя до 0,2 мкм снижает энергию разрушения наполненного полимера. Показано также, что повышение сопротивления развитию трещины в случае облегченного отслаивания жестких частиц связано с иницированием пор и диссипацией энергии на локальное пластическое течение на стадии иницирования трещины.

Детальное изучение влияния содержания и размеров частиц ультрадисперсного карбоната кальция, а также природы вводимого в композицию поверхностно-активного вещества на характер распределения частиц в полимере, теплофизические и механические свойства композиций на основе ПП показано в [75]. Определено, что тенденция ультрадисперсных частиц к агломерации в процессе смешения в расплаве резко снижается при использовании поверхностно-активных веществ (стеарат кальция, блок-сополимер окисей этилена и пропилена, моно-октилфениловый эфир полиэтиленгликоля, смесь теломеров фторированных спиртов). Показана возможность одновременного увеличения модуля упругости и ударной вязкости наполненных композиций ПП: при содержании наполнителя 15 % об. в зависимости от используемого поверхностно-активного вещества модуль упругости увеличивается на 40-70 %, ударная вязкость – в 3,5-4 раза.

В [56] авторы проанализировали большое число экспериментальных работ с точки зрения выявления наиболее эффективных путей повышения ударной прочности полимеров разных классов. Особое

внимание уделялось возможностям применения жестких наполнителей. Выполненные количественные оценки позволили определить критический размер кластеров жестких частиц, выше которого наблюдается хрупкое разрушение полимера. Для полипропилена критический размер кластеров составляет 28 - 40 мкм. На практике в композициях ПП, наполненных минеральными наполнителями, формирование агломератов частиц таких размеров практически неизбежно, что является основным ограничением эффективного проявления описанного ранее механизма повышения ударной прочности в присутствии жестких включений. Эти выводы заставляют обращать особое внимание на достижение должного уровня диспергирования частиц наполнителя в полимерной матрице.

Таким образом, на основании результатов многочисленных исследований достоверно установлено, что введение минерального наполнителя в полипропилен с целью повышения жесткости при определенных условиях может приводить также и к повышению ударной прочности материала. Ключевым фактором является размер частиц наполнителя и однородность его диспергирования в полимерной матрице. Выявлено, что повышение величины адгезии полимерной матрицы к поверхности наполнителя способствует, с одной стороны, лучшему распределению частиц наполнителя в полимере, с другой – ограничивает возможности формирования микропор за счет отслаивания частиц от полимерной матрицы. С целью достижения максимально возможных значений ударной прочности этот параметр должен быть в каждом конкретном случае оптимизирован. Однако одновременное достижение высокого уровня ударной прочности и морозостойкости композиций на основе полипропилена, требуемого производителями материалов для автомобильной отрасли, без использования эластомерных частиц оказалось невозможным. Это обусловило необходимость осуществления поиска и оптимизации составов и свойств тройных полимерных систем: ПП/эластомер/ минеральный наполнитель.

4.2. Трёхфазные ударопрочные системы полипропилен / эластомер / минеральный наполнитель

Исследования, проводимые в области разработки процессов и способов компаундирования полипропилена совместно с эластомерными и жесткими наполнителями, позволили установить наличие возможностей регулирования свойств полимерных композитных материалов, исключая недостатки, присущие бинарным смесям, – недостаточную ударную прочность минералонаполненного полипропилена и низкую жесткость при введении эластомерного компонента.

В результате проведения большого объёма работ исследователями было установлено, что морфология получаемых трёхфазных систем подразделяется на две теоретически возможные граничные структуры: раздельное распределение компонентов и инкапсуляция наполнителя эластомером. Термодинамически более благоприятна инкапсуляция наполнителя эластомером, так как избыточная энергия, необходимая для формирования новой поверхности, в этом случае минимальна [51]. Однако, если сдвиговые напряжения превышают адгезионные силы, эластомерные слои отделяются от поверхности наполнителя, и формируется структура с раздельным распределением минерального и эластомерного наполнителей. В этом случае на свойствах композита в большей степени отражаются жесткость и силовые характеристики МНП. Таким образом, теоретически возможна реализация двух вариантов комплекса свойств трёхфазного композита в зависимости от конкретных потребностей.

На практике были реализованы структуры с различным соотношением раздельно распределенных эластомерных и жестких частиц и инкапсулированных эластомером жестких частиц. В большинстве случаев регулирование морфологии осуществляют за счет применения функционализированных полимеров – ПП или эластомера с привитыми функциональными группами (малеинового ангидрида или акриловой кислоты), а также аппретированием поверхности МНП различными низкомолекулярными соединениями [51].

Свойства композиций с двумя граничными структурами отличаются существенно, главным образом в связи с изменением распределения напряжений вокруг частиц. В [79] приводятся данные по изменению модуля Юнга композиции состава ПП/СКЭПТ/ $BaSO_4$ в зависимости от относительного количества частиц сульфата бария, инкап-

сулированных каучуком. Приведенные на рис. 7 данные наглядно демонстрируют отрицательное влияние инкапсуляции наполнителя эластомером на модуль упругости композиций. В противоположность этому раздельная структура и невысокая адгезия ПП к поверхности $BaSO_4$, как указано в [79], ведут к улучшению баланса свойств композита, в том числе и ударопрочности.



Рис. 7. Зависимость жесткости трехкомпонентных композиций ПП от степени инкапсуляции наполнителя эластомером

В работах [81-84] для трехкомпонентных гетерофазных систем ПП/минеральный наполнитель/эластомер также получены данные, подтверждающие более высокие значения энергии разрушения для композиций с независимым распределением фаз по сравнению с композициями с капсулированными частицами жестких наполнителей. Основной причиной снижения энергии разрушения композиций с капсулированными частицами авторы считают уменьшение размера зоны пластического течения из-за повышения адгезии между капсулированными частицами и ПП.

В сообщении [80] приводятся данные, показывающие, что при вводе в систему ПП/эластомер/ $BaSO_4$ добавки эластомера (EPR) с привитыми группами малеинового ангидрида (МА) реализуется структура с инкапсулированными эластомером (EPR) частицами МНП. Дополнительное введение в систему малеинизированного ПП приводит к

росту её прочностных показателей, но и к падению стойкости к ударным нагрузкам. Полученные эффекты, как указывают авторы [80], ключевым образом зависят от размеров частиц МНП.

В [86] для смесей ПП/СКЭП/15 % тальк получены данные, демонстрирующие повышенные ударно-прочностные характеристики композиций со структурой ядро/оболочка по сравнению с отдельным распределением фаз (рис. 8).

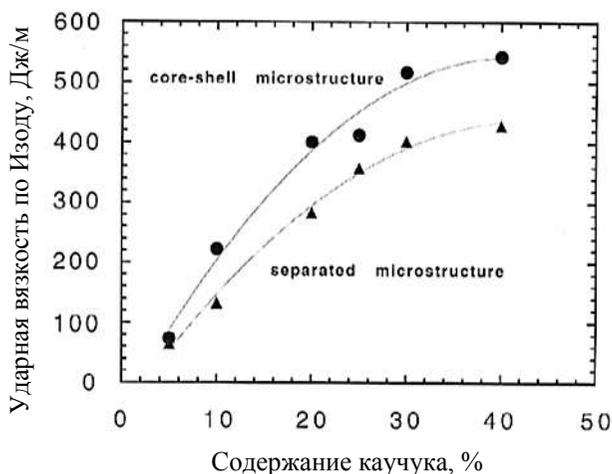


Рис. 8. Ударная прочность композиций ПП/СКЭП/15 % тальк с различной микроструктурой

В [87] приведены результаты исследования композиций ПП/СКЭП, наполненных стеклосферами или гидроксидом алюминия. Для обеспечения капсулирования частиц наполнителя каучуком использовался СКЭП, модифицированный малеиновым ангидридом. Автором проведено детальное изучение влияния структурной организации трехфазных композиций на их деформационное поведение и энергию разрушения при низко- и высокоскоростном нагружении. В результате исследований установлено, что капсуляция жестких частиц эластомером снижает напряжение порообразования до уровня напряжения кавитации эластомерных включений, что способствует переходу от локализованного к гомогенному накоплению пластических деформаций в объеме материала и достижению хрупкопластичного

перехода при ударном напряжении. Выявлен общий характер микропроцессов, способствующих диссипации энергии при растяжении и вязкому разрушению наполненных полимеров при ударе.

На рис. 9 отображены результаты определения ударной вязкости по Изоду для трехфазных композиций ПП/СКЭП, наполненных стеклосферами. Меньшие значения ударной вязкости композиций, содержащих капсулированные стеклосферы размером 3 мкм, по сравнению с модельной системой ПП/СКЭП связывают с большим размером капсулированных частиц по сравнению с частицами дисперсной эластомерной фазы, что соответствует меньшему числу «центров» инициирования пластических деформаций и меньшей плотности микропористых деформационных зон пластического течения.

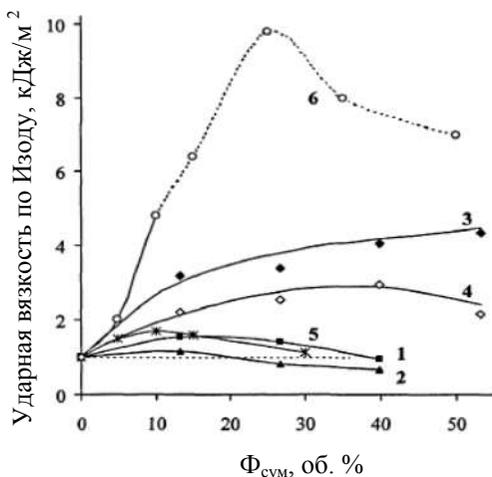


Рис. 9. Влияние суммарного содержания наполнителя на относительные значения ударной вязкости по Изоду для трехфазных композиций разной морфологии: ПП/стеклосферы/СКЭП (1), м-ПП/стеклосферы/СКЭП (2), ПП/стеклосферы/м-СКЭП (3), ПП/Al(OH)₃/м-СКЭП (4) и двухфазных систем ПП/стеклосферы (5), ПП/СКЭП (6)

В работах [88, 89] приведены результаты исследования морфологии и физико-механических характеристик трехфазных композиций состава ПП/СЭБС/талк и ПП/СЭБС-g-МА/талк. По данным авторов, в композициях обоих типов реализуется структура ядро-оболочка, при

этом весь комплекс физико-механических характеристик композиций ПП/СЭБС/тальк заметно лучше, чем у композиций, в которых присутствует СЭБС-g-MA, обеспечивающий образование химической связи с силанизированной поверхностью талька. На рис. 10 приведены результаты определения ударной вязкости этих композиций.

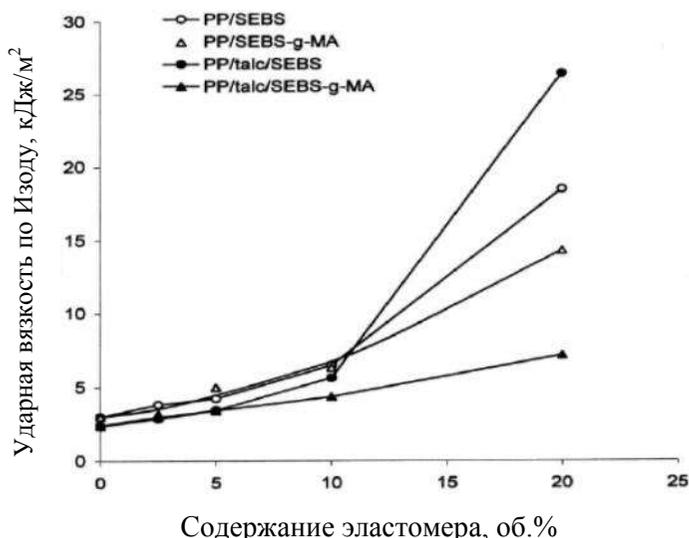


Рис. 10. Ударная вязкость по Изоду с надрезом композиций полипропилена в зависимости от содержания эластомера

Таким образом, в литературе имеются противоречивые сведения по влиянию морфологии трехфазных композиций ПП на энергию их ударного разрушения. В [79] указывается, что причиной этому может служить сложная зависимость свойств трёхфазных композитов от таких факторов, как межфазная адгезия, степень инкапсуляции, размер частиц наполнителя, свойства эластомера и др.

Несмотря на наличие большого объёма научной информации, посвящённой обсуждению влияния различных факторов на морфологию трёхфазных систем ПП/эластомер/МНП, относительно немного работ посвящено описанию влияния самих дисперсных частиц минеральных наполнителей в процессе компаундирования композиций на форму и размер эластомерных доменов. В материалах SPE Automotive TPO Global Conference 2004 [90] описывается эффект влияния талька

на повышение модуля упругости и ударной вязкости по Изоду композиций ПП с этилен-октеновым сополимером Engage 8200G. Однако авторами [90] не обсуждаются ни причины этого явления, ни вопросы изменения морфологии эластомера Engage 8200G в процессе компаундирования данных композиций.

Применение наноразмерных минеральных наполнителей (наноглины) в полимерных композициях, начало которому было положено сравнительно недавно, неожиданно продемонстрировало возможность определенного синергетического эффекта при введении таких наполнителей в смесь полипропилена с эластомером [91-95]. Так, например, в работе [91] изучено влияние молекулярного веса ПП-матрицы, вязкости эластомерного этиленоктенового сополимера (EOR) и содержания в нем октена, а также содержания органоглины (ММТ Cloisite 20А) на размер и форму эластомерных частиц в нанокompозитах состава ПП/ПП-g-МА/ММТ/EOR. Исследования методом СЭМ показали, что органоглина локализуется исключительно в фазе ПП нанокompозита. В образцах, изготовленных из нанокompозитов методом инжекционного формования, отмечается выраженное уменьшение размеров частиц эластомерной фазы, вызванное дополнительным разрушением этих частиц в процессе литья под давлением, в отличие от аналогичного процесса в случае смесей без органоглины. Повышение молекулярной массы ПП-матрицы, также как и эластомера, ведет к усилению этого эффекта – самые малые размеры частиц EOR получены для нанокompозиций с ПП и EOR с минимальными значениями ПТР. В этих же случаях частицы эластомера обладают максимальным аспектным отношением.

Аналогичные результаты получены в [92]: размер частиц эластомерной фазы в смесях ПП с этиленоктеновым эластомером существенно уменьшался с ростом содержания интеркалированной наноглины, что сопровождалось повышением ударной прочности композиций. Авторы этих работ связывают наблюдаемые эффекты с так называемым барьерным эффектом – действием частиц наполнителя в качестве физических барьеров, предотвращающих нежелательную коалесценцию частиц эластомера, стабилизирующих тем самым достигнутый уровень диспергирования частиц эластомера. Кроме того, важным фактором также считается повышение вязкости расплава при введении наноразмерных наполнителей, что также положительно влияет на процесс диспергирования эластомера.

Однако аналогичные исследования, выполненные в [93] для композиций ПП/СКЭПТ/наноглина, выявили заметно меньшее влияние введения нанонаполнителя на ударную прочность композиции, несмотря на уменьшение размера частиц каучука.

Отдельное внимание исследователей уделялось изучению влияния наполнителей в трехфазных композициях на микроструктуру матричного полипропилена. Так, например, в [96] проведено сравнительное исследование тройных композиций полипропилена с тальком, волластонитом и различными эластомерами и соответствующих им бинарных композиций. Показано, что различные факторы могут влиять на структуру полукристаллического полипропилена во время процесса его кристаллизации и отверждения при формования изделий. Выделены следующие факторы, влияющие на процесс структурирования полипропиленовой матрицы, с учетом их взаимодействия:

- нуклеация тонко диспергированными частицами эластомеров и минерального наполнителя;
- ориентация ПП-кристаллитов и частиц наполнителя;
- капсуляция диспергированных частиц минерального наполнителя эластомером, ведущая к формированию морфологии ядро-оболочка;
- факторы стерического затруднения процессов образования сферолитов из-за присутствия частиц диспергированной фазы;
- возможная частичная сокристаллизация полипропилена с некоторыми эластомерами.

Рентгенографическими методами в [97] были исследованы образцы смесей ПП/СКЭП/тальк, изготовленные способом инъекционного формования. Показано, что площадь поверхности талька, контактирующего с матрицей ПП в композиции, оказывает сильное влияние на степень ориентации b-осей кристаллов полипропилена в направлении толщины изготовленных образцов. Увеличение ориентации кристаллов ПП вокруг частиц талька улучшает жесткость смесей.

Трехфазные полипропиленовые композиции особенно интенсивно используются в автомобильной индустрии, наибольший объем потребления – изготовление бамперов. К таким материалам одновременно предъявляются высокие требования по жесткости и ударной прочности, что является достаточно сложной задачей. На рис. 11 приведены данные по соотношению этих характеристик для систем ПП/эластомер/наполнитель [51].

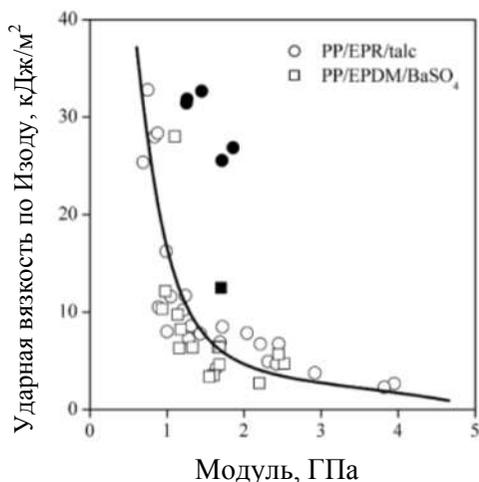


Рис. 11. Корреляция между жесткостью и ударной прочностью трехкомпонентных композиций ПП/эластомер/наполнитель (закрашенные символы: отклонения от тенденции, улучшенные свойства)

В [98] отмечается, что наилучший уровень ударной прочности композиций ПП, получаемых по технологии реакторных ТРО, может быть обеспечен присутствием этиленпропиленового сополимера с содержанием этилена около 60 % мас. Выбор сополимера основывался на данных по температуре стеклования сополимеров. Однако с повышением содержания этилена ухудшается совместимость сополимера с полипропиленовой матрицей, что влечет за собой увеличение размеров частиц диспергированной фазы и снижение ударной прочности полимера. В связи с этим используют сополимерные фракции с содержанием этилена 30-40 % мас., обеспечивающие наилучшее сочетание температуры стеклования сополимера и его совместимости с гомополипропиленом, поэтому особую актуальность приобретает развитие технологий повышения совместимости (компатибилизации) смесей с целью более эффективного применения этиленпропиленовых сополимеров с повышенным содержанием этилена. Одним из возможных решений этой проблемы является включение в состав композиций сополимеров стирола с этиленом и бутеном (СЭБС), являющихся эффективными совместителями ПП и его этиленпропиленовых сополимеров. С этой целью также можно использовать эластомерные продук-

ты сополимеризации этилена с октеном или бутеном. Зачастую используется комбинация разных марок таких сополимерных продуктов с целью контроля вязкоэластических свойств композиций. Общее суммарное содержание эластомерного компонента в композициях поддерживается на уровне 30 % мас. при содержании талька от 10 до 28 % мас. В качестве минерального наполнителя используется тальк разных производителей со средним размером частиц от 2,7 до 5 мкм.

Особое внимание исследователей уделяется качеству изделий, изготавливаемых, как правило, методом инъекционного формования. Улучшение внешнего вида изделий часто является ключевой задачей при разработке новых композиционных материалов. Основными задачами являются исключение/уменьшение видимых дефектов литья – так называемых тигровых полос и линий спая в деталях сложной конфигурации. Решения двух этих задач антагонистичны друг другу: с повышением вязкоэластичности материала (контролируемой по разбуханию материала) интенсивность тигровых полос уменьшается, а линии спая становятся более выраженными, и наоборот. Поэтому большое внимание исследователей уделяется поискам компромиссных решений, достигаемых посредством оптимизации характеристик этиленпропиленовой каучуковой фазы реакторных ТРО и этилен-бутеновых/октеновых эластомеров.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что комплекс свойств трехфазных композиций ПП/эластомер/МНП зависит от свойств исходных компонентов. Следует отметить, что наибольшее внимание уделяется базовому ударопрочному полипропилену, получаемому реакторным способом по специально разрабатываемым технологиям. Несмотря на положительные результаты в получении компаундов с недостижимым ранее балансом свойств, остаются нерешенными проблемы, связанные с совместимостью эластомерной фазы с матричным гомополипропиленом. В настоящий момент эти задачи частично решаются путем использования эластомерного компонента в виде сложных смесей, включающих в себя этиленпропиленовые сополимеры, получаемые на стадии полимеризации ударопрочного полипропилена, и инновационные этилен-бутеновые/октеновые сополимеры, получаемые с использованием металлоценовых катализаторов. Введение в качестве компатибилизатора специально сконструированных СЭБС усложняет состав, технологию производства и повышает себестоимость таких композиций.

5. РЕАКЦИОННАЯ ЭКСТРУЗИЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕН/ НЕПОЛЯРНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СОВМЕСТИМОСТИ И УЛУЧШЕНИЯ КОМПЛЕКСА ХАРАКТЕРИСТИК ЭТИХ МАТЕРИАЛОВ

В более ранних многочисленных исследованиях было достоверно установлено, что одним из наиболее важных факторов, оказывающих существенное влияние на ударо- и деформационно-прочностные показатели в двухфазных системах ПП/эластомер и особенно в трёхфазных составах ПП/эластомер/МНП, является межфазная адгезия. Однако более пристальное внимание исследователей в плане поиска новых подходов к усовершенствованию ударной прочности и других характеристик полипропиленовых эластифицированных композиций стало уделяться сравнительно недавно. Это связано с тем, что современное компаундирующее оборудование, прежде всего экструзионное, способствует облегчению процесса диспергирования эластомерной фазы в матрице ПП за счёт больших скоростей и напряжений сдвига. Поэтому в процессе компаундирования смесей полимеров в расплаве появляется возможность усиления контроля и регулирования размеров частиц эластомерной фазы, что дает дополнительные возможности для усовершенствования ударопрочностных и других характеристик полипропиленовых композиций.

Однако достижение необходимого размера частиц каучука оказалось возможным только при условии обеспечения стабилизации полученной гетерофазной структуры, препятствующей последующей коалесценции и термодинамически обусловленному укрупнению частиц дисперсной фазы. Был найден подход к осуществлению такой стабилизации путём введения специальных полимерных добавок с определённой структурой макроцепей – так называемых компатибилизаторов. Это привитые и/или блок-сополимеры с блочными фрагментами, в идеале идентичными по природе двум несмешивающимся полимерам и выполняющими функции поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз между полимерными компонентами, как это показано на рис. 12. Компатибилизатор как поверхностно-активное вещество имеет свойство мигрировать в межфазное пространство, тем самым значительно уменьшая поверхностную энергию этой области и повышая совместимость фаз в системе.

В этой связи появилось большое число публикаций, посвящённых использованию в композициях ПП полимерных совместителей различной природы, оказывающих заметное модифицирующее воздействие на морфологию и свойства ударопопного ПП. Так, например, в работе [99] в качестве компатибилизатора использовали трёхблочный сополимер: (ПП-g-МАН) - со-[ПА 6,6] - со-(СКЭПТ-g-МАН). Авторы предположили, что такой сополимер способствует физическому сцеплению фаз между ПП и СКЭПТ, улучшая совместимость компонентов, а следовательно, морфологию и физико-механические параметры этой смеси.

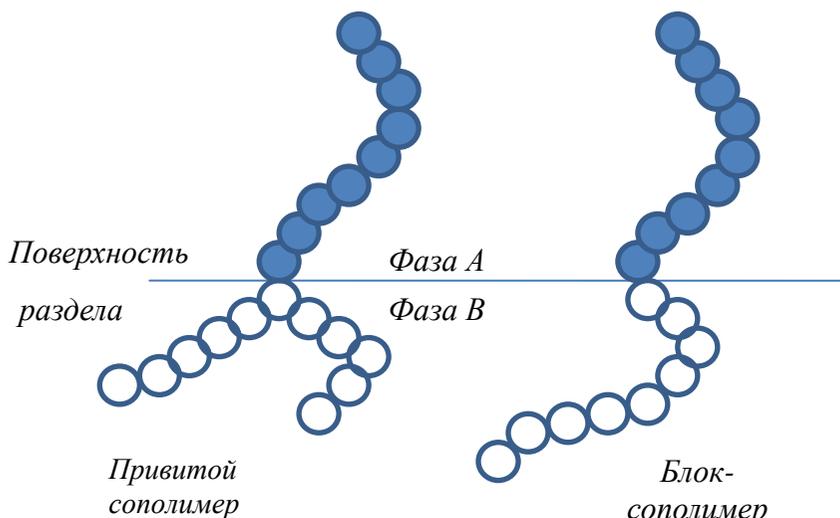


Рис. 12. Схематическое изображение идеальной локализации привитого и блок-сополимеров на поверхности раздела между полимерными фазами А и В

В качестве совместителей подобного рода для многих бинарных смесей полимеров были предложены так называемые иономеры - сополимеры этилена и (мет)акриловой кислоты в солевой форме [100, 101]. Показано, что такие иономеры могут оказывать хорошее компатибилизирующее действие, в том числе для смеси ПП/СКЭПТ, что объяснено механизмом образования физической сети зацеплений и образованием привитых сополимеров.

Авторами другой публикации было установлено, что желаемый эффект модификации может быть достигнут даже в том случае, если только один из сегментов привитого или блок-сополимера термодинамически совместим с одной из фаз или хотя бы сегментально растворим в ней [102]. В сообщении [103] было констатировано, что использование графт-сополимера СКЭПТ-*g*-МАН (малеиновый ангидрид) в качестве компатибилизатора смеси ПП/СКЭПТ позволило улучшить свойства таких композиций. Об аналогичном повышении ударной прочности смеси ПП/СКЭПТ с использованием СКЭПТ с привитым МАН также сообщается в работах [104, 105]. Подобные результаты показывают, что даже небольшая степень прививки (0,3 % мас.) МАН на СКЭПТ за счёт полярного эффекта ангидридных групп может способствовать увеличению адгезионного взаимодействия фаз ПП и СКЭПТ, приводящему к упрочняющему эффекту для всей композиции. В [106] были изучены механические свойства и морфологические особенности структуры смесей ПП/СКЭПТ, содержащих сульфатированный иономер (соль Zn^{2+}) на базе СКЭПТ. Данные рис. 13 демонстрируют улучшение морфологии смесей ПП/СКЭПТ при использовании данного иономера, что закономерно сопровождается повышением ударо- и деформационно-прочностных свойств таких композиций.

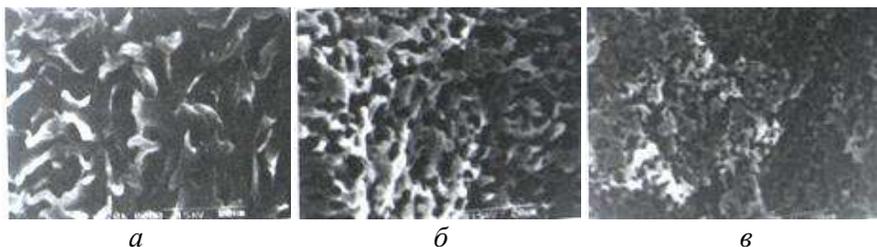


Рис. 13. SEM – фотографии разрушенных и протравленных образцов смесей ПП/СКЭПТ: а – ПП/СКЭПТ; б – ПП/0,03 % мол. Zn-СКЭПТ; в – ПП/ 0,06 % мол. Zn-СКЭПТ

Авторами работы [107] изучен эффект влияния ПП с привитыми группами итаконовой кислоты и её производных на совместимость и свойства смесей ПП-СКЭПТ. Показано, что функционализированный ПП не только оказывает заметное компатибилизирующее действие на смесь ПП/СКЭПТ, но и проявляет себя как нуклеатор

процесса кристаллизации ПП, что доказано кинетическими данными исследований.

В процессе накопления результатов многочисленных работ, посвящённых изучению природы полимерных компатибилизаторов гетерофазных смесей полимеров, были сделаны определенные выводы и заключения, касающиеся оптимальной структуры таких агентов. Было отмечено, что для максимально эффективной компатибилизации смесей при использовании блок-сополимера необходим тщательный подбор его молекулярного веса и микроструктуры, поскольку, как было установлено, низкомолекулярные блок-сополимеры имеют способность к быстрой диффузии к границе фаз, но не обеспечивают стабильной морфологии, тогда как высокомолекулярные блок-сополимеры оказываются часто неэффективными, поскольку плохо диффундируют к границам фаз и обладают низкой критической концентрацией собственного мицеллообразования. Это явление способствует ограничению количества вводимого компатибилизатора (в среднем не более 5 %). Кроме того, на рынке отсутствуют блок-сополимеры универсального действия, которые подходили бы для всех полимеров. Дополнительным недостатком полимерных компатибилизаторов является их довольно высокая стоимость [25]. Указанные недостатки полимерных совместителей стимулировали поиск новых подходов к обеспечению совместимости гетерофазных смесей полимеров.

Привлекательной альтернативой для компатибилизации явился подход, использующий реакции образования блок- или привитого сополимера *in situ* во время приготовления смеси посредством реакции на межфазной границе, происходящей благодаря введению в систему вулканизирующих агентов различной природы, известных и широко применяемых в других областях полимерной химии, например в резинотехнической отрасли. Одним из новых направлений подобной модификации свойств систем ПП/эластомер явилась так называемая динамическая вулканизация доменов эластомера в массе ПП в процессе переработки составов композиций под действием различных вулканизирующих агентов для каучуков. Этому новому подходу посвящено большое число работ. Исследователей особенно интересовало влияние динамической вулканизации СКЭПТ на ударно-прочностные свойства смеси ПП/СКЭПТ [108-111]. Вскоре было обнаружено, что при умеренной степени сшивания домены каучука способны достигать

высоких деформаций путем реструктуризации в волокнистые образования – фибриллы, обеспечивающие также достаточно высокую механическую прочность композиту. Кроме того, динамическая вулканизация позволяет получать диспергированные частицы каучука в матрице ПП определённого размера, что может положительно влиять на процесс упрочнения материала при ударных нагрузках.

Так, в работах [9, 19, 112] изучен эффект селективной вулканизации (сшивки) ненасыщенных эластомерных частиц СКЭПТ в ПП-матрице. В качестве сшивающих агентов в процессе динамической вулканизации СКЭПТ использовались фенолен-бис-малеимид и замещенный дигидрохиолин в мономерной и олигомерной формах, которые обеспечивали сшивку эластомера, не вызывая заметной деградации полипропиленовой матрицы. Повышение ударной вязкости смесей ПП/СКЭПТ после динамической вулканизации (более чем в три раза в испытании по Изоду при комнатной температуре при сравнении смесей с близкой морфологией) авторы связывают главным образом с увеличением межфазной адгезии в связи с образованием привитых сополимеров ПП-эластомер на поверхности каучуковых частиц. Улучшенная адгезия полимеров на границе раздела фаз способствует взаимодействию между зонами концентрации напряжения, развивающимися вокруг эластомерных частиц в процессе деформации, и промотирует сдвиговое течение в ПП-матрице. Кроме того, как отмечают авторы, сшивка эластомерных частиц также вносит свой вклад в стабилизацию их формы и размеров.

В работе [125] были исследованы смеси ПП (ПТР_{230/2.16} = 10 г/10 мин) со СКЭПТ (Муни₁₂₅ [1+4]=60 отн. ед.), динамически вулканизованные фенольной смолой в присутствии хлорида олова. Авторы отмечают резкое возрастание ударной вязкости смеси ПП/СКЭПТ при содержании СКЭПТ > 30 % мас. после вулканизации 10 % фенольной смолы + 2 % хлорида олова в процессе компаундирования в смесителе Брабендер при температуре 180 °С в течение 10 мин. Такой продукт обладает следующими свойствами: ПТР = 1,8 г/10 мин, E_{изг.} = 738 МПа и ε_{pp} = 140 %. Рост ударной вязкости объясняется возрастанием межфазной адгезии после вулканизации смеси ПП/СКЭПТ и стабилизацией морфологии смеси, образованием *in situ* блок-сополимера ПП-СКЭПТ. Однако в современной технологии литьевого формования тонкопрофильных изделий сырьё с такими характеристиками будет непригодно.

В работе [113] описаны результаты нового эффективного применения СКЭПТ для модификации ударопрочности ПП. СКЭПТ (вязкость по Муни 25 при 125 °С) применялся в виде предварительно приготовленных β-нуклеированных вулканизированных смесей с ПП (ПТР 3 г/10 мин) состава 50/50 посредством динамической вулканизации фенольной смолой. Показано, что ввод 20 % мас. вулканизата (содержание СКЭПТ в результирующей смеси 10 % мас.) позволяет повысить ударную вязкость по Изоду при комнатной температуре более чем в 10 раз – до 22 кДж/м² (при содержании β-нуклеатора 0,1 % мас.) при минимальных потерях в прочности и жесткости композиций. Предложенный авторами механизм упрочнения ПП включает в себя синергетическое действие β-нуклеирующей добавки и динамической вулканизации смесей ПП/СКЭПТ, что обеспечивает за счёт повышенной адгезии на границе фаз ПП/СКЭПТ эффективную передачу напряжения между диспергированными частицами и ПП-матрицей, а индуцированные механическим напряжением переходы кристаллитов ПП из β- в α-фазу способствуют повышению количества поглощенной энергии.

В работе [114] для вулканизации этиленпропиленового каучука (EPDM) в смеси с ПП была использована серная вулканизирующая система. Определено, что скорость вулканизации каучука с более низкой вязкостью по Муни выше, чем для высоковязкого каучука, что объясняется более высокой скоростью диффузии ингредиентов вулканизирующей системы. Кроме того, частичная сшивка EPDM позволяет поднять упругопрочностные свойства композиции более чем в два раза, что, по мнению авторов, вызвано двумя причинами: образованием графт-сополимеров, выполняющих роль компатибилизаторов, и увеличением эффективной молекулярной массы диспергированных в пластике макромолекул каучука. Функциональные группы должны быть тщательным образом подобраны, чтобы обеспечить возможность полноты протекания реакции за ограниченное время переработки расплава полимера. Для этого необходимо обеспечить быстрый и беспрепятственный транспорт этих реагентов в межфазную область.

Образование группировок сополимера на межфазной границе уменьшает межфазное натяжение, ведет к стерической стабилизации и сдерживает коалесценцию частиц дисперсной фазы. Это, в свою очередь, усиливает межфазную границу в твердом состоянии, что прямо пропорционально влияет на повышение ударной прочности

смеси. Кроме того, получаемая таким путём морфология гетерофазной системы более стабильна и надёжна, что расширяет диапазон условий переработки и производства таких материалов.

Другим типом модификации смесей ПП/СКЭПТ, описанным в литературе, является воздействие на них физических факторов, например звуковой волны высокой частоты [115, 116] или радиации [117]. Так, китайские исследователи [115,116] изучили процедуру обработки полимеров ультразвуковой волной большой мощности. Было показано, что при высокой интенсивности излучения сверхзвуковые волны действуют на расплав в фильере, уменьшая давление и разбухание экструдата. Определено, что средний размер частиц каучука и степень их дисперсности уменьшаются с увеличением сверхзвуковой интенсивности. Авторы этих работ полагают, что сверхзвуковая вибрация приводит к распутыванию молекулярных цепей и более глубокому проникновению фаз ПП и СКЭПТ друг в друга в процессе экструзии. После того как расплав вытекает из зоны ультразвука, процесс термодинамического контроля за конформационным набором макроцепей становится доминирующим, и цепи запутываются снова. Это дает возможность улучшить совместимость фаз ПП и СКЭПТ в конечной композиции.

Таким образом, рассмотренные методы динамической вулканизации термодинамически несовместимых смесей ПП/этилен-α-олефиновый эластомер хотя и введены в практику научных исследований относительно недавно, тем не менее показали свою высокую эффективность и результативность в совершенствовании ударо- и деформационно-прочностных свойств полипропиленовых композиций, что закономерно привело к росту разнообразия таких подходов. Однако все рассмотренные способы модификации ПП, использующие фактор повышения межфазной адгезии, имеют один общий недостаток, заключающийся в ограниченности ресурсов этих систем модификации к процессам регулирования и контроля текучести расплава конечных композиций. Все осуществленные авторами исследований попытки добиться существенного повышения текучести расплава смесей ПП и каучука за счёт использования высокоиндексных марок ПП с ПТР уровня 25 г/10 мин и выше потерпели неудачу ввиду резкого ухудшения ударопрочности конечной композиции, несмотря на усилия в повышении совместимости компонентов гетерофазной системы.

В этой связи для модификации свойств смесей ПП/СКЭПТ более предпочтительными являются подходы, предусматривающие использование пероксидных модифицирующих систем [99, 118, 119], которые благодаря своей природе дают возможность устранить основной недостаток модифицированного каучуками полипропилена – низкий уровень текучести, который не удается корректировать только посредством варьирования молекулярно-массовых характеристик полимерных компонентов смесей. Применение в качестве вулканизирующих агентов пероксидов, являющихся эффективными модификаторами реологии полипропилена по механизму его контролируемой деструкции, позволяет осуществлять комплексный подход к регулированию свойств полимерных композиций.

Исследователи из Кореи [120] оценили влияние концентрации дикумилпероксида (ДКП) на изменение вязкости смеси ПП/СКЭПТ. Ими был обнаружен двойственный характер влияния пероксида на конечную вязкость композиций в зависимости от соотношения ПП/СКЭПТ. Так, при соотношении 25/75 вязкость системы с ростом концентрации ДКП уменьшается, при обратном же соотношении (75/25) вязкость смеси с увеличением концентрации ДКП непрерывно растёт. Промежуточные составы ПП/СКЭПТ демонстрируют различный вклад процессов сшивания СКЭПТ и деструкции ПП в конечную вязкость получаемых композиций.

В работе [32] авторы использовали два способа приготовления смесей ПП/СКЭПТ: смешение каучука (с вязкостью по Муни 74 ед. при 125 °С) ПП разных марок со значениями ПТР от 1,1 до 10,5 г/10 мин; пероксидную модификацию смеси каучука (с вязкостью по Муни 33 ед. при 125 °С) с ПП с ПТР 0,3 г/10 мин. Авторами отмечено, что при близких значениях ПТР и размеров частиц дисперсной фазы температура хрупкопластичного перехода для обработанных пероксидом смесей ($T_{хв}$) заметно ниже, чем для смесей, приготовленных простым смешением (без использования пероксида). Отмеченный эффект связывался с образованием *in situ* компатибилизирующих продуктов посредством реакций прививки радикалов полипропилена к СКЭПТ, а также сшивкой макромолекул каучука, что в обоих случаях приводит к стабилизации достигнутых размеров частиц дисперсной фазы за счет снижения эффективности процессов их коалесценции. Авторы [32] заключают, что таким способом можно получить смеси ПП/СКЭПТ с повышенным ПТР и пониженной температурой хрупкопластичного перехода.

Более широкие возможности контроля вязкости и ударной прочности конечных продуктов предоставляют бинарные пероксидные системы модификации, включающие органический пероксид и монолибо полифункциональный виниловый мономер в качестве соагента динамической вулканизации доменов каучука. В работе [121] описаны процессы модификации тройной смеси ПП/СКЭПТ/ПЭ пероксидом 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопропил) бензол в количествах до 0,03 % совместно с соагентом вулканизации триметилпропантриакрилатом (ТМППА) в количестве 0,15-0,6 %. Авторы обнаружили, что введение пероксида в смесь приводит к незначительному снижению ударной прочности и модуля упругости композиции. Для сохранения значений ударной вязкости на исходном уровне необходимо дополнительное небольшое добавление ТМППА совместно с пероксидом. В оптимальном варианте состава модифицирующей системы 0,01 % пероксида и 0,3 % ТМППА ударная прочность продукта достигает максимального значения, полученного в этих исследованиях, т. е. 160 Дж/м. Авторы работы объясняют полученный эффект главным образом фактором увеличения межфазной адгезии и снижением размера частиц динамически вулканизированного каучука.

В работе [99] также исследовались возможности пероксидной модификации смесей ПП/СКЭПТ в присутствии соагентов вулканизации. В качестве соагентов вулканизации были использованы непредельные винильные или аллильные соединения. Однако в материалах этих работ отсутствует строгое научное обоснование выбора конкретной структуры соагента. Здесь также не рассматривались возможности создания одновременно высокотекучих и высокоударопрочных композиций ПП.

В работе [118] проведено исследование возможностей компатибилизации *in situ* смесей ПП/этиленоктеновый сополимер (эластомерные продукты торговой марки Engage от компании Dow). Для модификации смесей использовалась система (% мас.): пероксид (0,3)/стирол (6,0)/полифункциональный мономер (0,8). В качестве полифункциональных мономеров использовались триметилпропантриакрилат и диэтиленгликоль диакрилат. Установлено, что процесс реакционной экструзии обеспечивает стабилизацию доменов дисперсной фазы в матрице, снижает средний размер доменов и обеспечивает эффективный механизм переноса напряжения между фазами. Комбинация пероксидного инициатора, стирола и полифункционального ак-

рилата обеспечивает высокую эффективность прививки, низкую текучесть расплава, повышенную прочность расплава и очень высокую ударную прочность. Изучены морфологические особенности полученных смесей, обеспечивающие повышенное сопротивление удару. Отмечено, что высокая степень прививки в случае модифицирующей системы со стиролом и акрилатом в сочетании с малыми размерами эластомерных доменов (10-300 нм) приводит к возрастанию запутанности макромолекул, образованию большого числа физических зацеплений и ковалентных связей и изменению полей механических напряжений на поверхности раздела частиц. Особенностью кристаллической фазы ПП является формирование специфической мелкокристаллической структуры: увеличение площади поверхности кристаллитов сопровождается повышением их поверхностной энергии, что облегчает протекание процессов плавления и рекристаллизации в процессе деформации и в целом повышает эффективность процессов поглощения и диссипации энергии. Кроме того, отмечено образование β -фазы ПП, которая, как известно, обладает более выраженной способностью к абсорбции энергии по сравнению с α -фазой вследствие больших размеров кристаллографической решетки и более низкой энтальпии плавления. Для изучения влияния молекулярно-массовых характеристик эластомера на свойства модифицированных смесей в работе проведены исследования с использованием сополимеров пяти марок Engage, отличающихся содержанием октена-1 и молекулярной массой. Показано, что эластомер с высокой плотностью дает смеси с повышенными модулем упругости и пределом текучести, но невысокой ударной прочностью, что связывают с пониженной эффективностью привитой сополимеризации. Низкая ударная прочность смесей с низкомолекулярным эластомером объясняется недостаточным уровнем межмолекулярных зацеплений и выраженной тенденцией к коалесценции. Недостатками данной работы являются ограниченность использования результатов и отсутствие системного подхода к изучению модифицирующих систем пероксид-полифункциональный виниловый мономер для создания одновременно высокотекучих и высокоударопрочных композиций ПП.

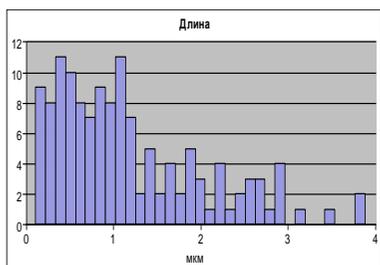
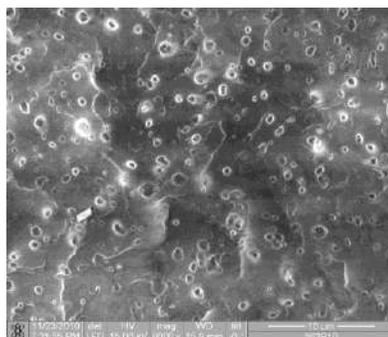
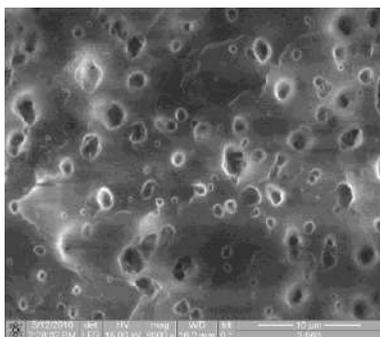
В работе [20] изучалась модификация смесей полипропилен/этиленпропиленовый каучук в массовом соотношении 80/20 для ряда этиленпропиленовых каучуков различных производителей с различным уровнем молекулярно-массовых характеристик. Смеси под-

вергались модификации пероксидными системами различного состава: использовались соагенты вулканизации различной функциональности в разных соотношениях с пероксидом. Показано, что молекулярно-массовые характеристики каучука оказывают определяющее влияние на результат модификации смесей – наиболее важными из них являются степень разветвленности макромолекул каучука и его молекулярная масса. Установлено, что если для высокомолекулярных каучуков достаточно эффективным оказывается применение только пероксида, то для низкомолекулярных каучуков для достижения сравнимых результатов по ударной прочности необходимо применение системы пероксид-полифункциональный виниловый (аллильный) мономер. Использование высокомолекулярных каучуков позволило получить смеси с повышенными значениями ПТР (25-30 г/10 мин) при сохранении высокого уровня ударной прочности по Изоду (более 500 Дж/м).

Повышение ударно-прочностных характеристик смесей, модифицированных в процессе компаундирования, автор связывает в первую очередь с улучшением степени диспергирования эластомерной фазы. Это подтвердилось методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 14 приведены микрофотографии и диаграммы распределения частиц каучука СКЭПТ в немодифицированных композициях (а) и при введении 0,1 % мас. пероксида (б).

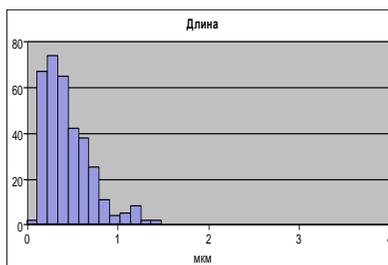
К достоинствам работы [20] можно отнести четко сформулированную проблематику двухфазных систем ПП/СКЭПТ и предложенные способы модификации таких композиций.

Несмотря на то что причины различного поведения каучуков с контрастными значениями вязкости по Муни и молекулярно-массовыми характеристиками в процессах реакционного модифицирования не были полностью установлены, обоснованные в работе [20] способы модификации композиций ПП/СКЭПТ, основанные на структурных и других особенностях полимеров, явились предпосылкой для расширения числа компонентов гетерофазных систем полипропилен/эластомер.



а

Средняя длина частицы = 1,29 мкм



б

Средняя длина частицы = 0,45 мкм

Рис. 14. Микрофотографии и диаграммы распределения по размерам частиц каучука Royalene 563 смесях ПП/СКЭПТ=80/20 с содержанием пероксида: а – 0 %мас., б – 0,1 % мас.

Основными недостатками реакторных ТРО являются сложности регулирования как совместности фаз ПП и этиленового сополимера, так и морфологии частиц эластомерного компонента. Устранение недостатков может быть достигнуто путем модификации пероксидом или пероксидом совместно с непредельным мономером [122-124], что приводит к повышению текучести и снижению размеров каучуковых доменов. Так, в работах [123,124] этиленпропиленовый сополимер с содержанием растворимой в ксилоле фракции 16 – 18 % мас. модифицировали различными пероксидами в присутствии 1,3-бутадиена. По данной технологии получались композиции с ударной вязкостью по Шарпи с надрезом при 23 °С до 5 кДж/м², модулем упругости 1100-1300 МПа и ПТР от 100 до 133 г/10 мин. Размер частиц эластомерной фазы в этих композициях был на уровне 0,8 – 1,25 мкм.

В отличие от бинарных смесей ПП/эластомер для трехфазных композиций ПП/эластомер/МНП практически не встречается работ, рассматривающих возможность их модификации в процессе реакторной экструзии. Лишь в одной работе [124] автор наряду с результатами модификации реакторного ТРО в присутствии пероксида и *пара*-дивинилбензола приводит данные по аналогичной модификации ТРО (с содержанием каучуковой фазы до 30 % мас.), наполненного тальком (10 % талька Luzenac А7 со средним размером частиц 2 мкм). Описанная в работе морфология модифицированной композиции характеризуется меньшим размером частиц каучука по сравнению с исходным ТРО, что объясняется более сильным взаимодействием фаз вследствие дополнительного связывания части каучукового компонента с полипропиленовой основой композиции. Механические свойства модифицированной композиции близки к немодифицированному образцу (при увеличении ПТР с 3 до 5 г/10 мин ударная прочность увеличилась с 67 до 71 кДж/м²). В качестве основного практического результата модификации описывается повышение устойчивости поверхности литьевых изделий к механическим повреждениям, особенно актуальное для композиций автомобильного назначения. Очевидно, что рассмотренные методы модификации также не претендуют на широкое использование.

Таким образом, на сегодняшний день разработаны разнообразные подходы к получению высокоударопрочного ПП посредством его модификации эластомером. Ключевую роль в достижении необходимого уровня базовых характеристик играют процессы модификации смеси полимеров, которые способствуют получению и стабилизации необходимой морфологии смесей путем повышения адгезии на границе раздела фаз, частичной вулканизации доменов каучука. Интерес представляют установленные возможности пероксидных модифицирующих систем, применение которых в случае смесей ПП/СКЭПТ с определенными молекулярно-массовыми характеристиками позволяет наряду с улучшением ударно-прочностных характеристик контролировать и реологические свойства смесей. Несмотря на это, в литературе практически отсутствуют систематические концептуальные исследования, претендующие на широту обобщений и на универсальность использования новых способов модификации систем ПП/эластомер и ПП/эластомер/МНП с использованием пероксидных систем, что затрудняет и замедляет их практическое освоение.

6. РЕАКЦИОННАЯ ЭКСТРУЗИЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛЯРНЫМ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМ КАУЧУКОМ

Успехи, достигнутые в динамической вулканизации смесей ПП/СКЭП(Т) в процессе реакционной экструзии способствовали расширению класса используемых эластомеров для разработки ДТЭП. Развитие нефтехимической и автомобильной отрасли поставило исследователей перед необходимостью создания материалов на основе ПП с повышенной бензо-, маслостойкостью, которой не могли обеспечить композиции ПП с неполярными каучуками. В связи с этим особый интерес вызвали полярные эластомерные продукты с карбоцепной структурой макромолекул – бутadiен-нитрильные каучуки (БНК), давно освоенные промышленностью и широко представленные на рынке. Предложенные на тот момент к практическому освоению многочисленные способы динамической вулканизации в процессе реакционной экструзии смесей ПП с различными эластомерными продуктами могли позволить решить главную проблему смесей ПП и БНК – их взаимную несовместимость ввиду разной полярности.

Проблема усложнялась тем, что для обеспечения высокого уровня бензо- и маслостойкости новых композиций требовалось вводить как можно большее количество полярного ингредиента (БНК) в смесь с ПП. Наиболее подходящим для этого способом оказалось использование динамических термоэластопластов, разработанных к тому моменту на базе смесей ПП с каучуками СКЭПТ с содержанием в них каучуковой фазы от 40 до 85 % мас. и представленных на рынке под брендом Santopren (компания Exxon Mobil).

Значительным преимуществом динамических термоэластопластов перед резинами явилось отсутствие отдельной стадии вулканизации для изготовления конечного продукта, что обеспечило разнообразие способов переработки материала в готовые изделия. На сегодняшний день ДТЭП являются одним из самых перспективных классов полимерных композиционных материалов, сочетающих свойства вулканизированных каучуков при эксплуатации и термопластов в процессе переработки. Основными преимуществами ДТЭП являются:

– возможность изготовления материалов с широким диапазоном физико-механических показателей;

- возможность использования в различных отраслях промышленности;
- переработка материалов всеми известными способами с применением стандартного оборудования для резин и пластмасс;
- более низкий удельный вес изделий из ДТЭП по сравнению с традиционными резиновыми техническими изделиями из полярных каучуков;
- озоностойкость и большой температурный интервал работоспособности ДТЭП (диапазон температур от - 60 до + 150 °С);
- безотходная технология и высокая скорость изготовления изделий, возможность многократной переработки материала без ухудшения основных технических характеристик;
- большая цветовая гамма предлагаемых изделий и легкость окраски по желанию заказчика;
- простота проведения технологической сварки, стыковки, склейки изделий, а также соэкструзии и сложного формования с различными по твердости и цвету материалами;
- перспектива получения материалов и изделий пористой структуры, в 2-3 раза облегчающей их конструкцию, с дальнейшим значительным снижением цены продукции.

Термоэластопласты могут выпускаться с использованием современного перерабатывающего оборудования по непрерывной технологии, гарантирующей стабильность свойств конечной продукции. Сочетание эластических свойств вулканизованных каучуков и конструкционных и эксплуатационных свойств термопластов ставят термоэластопласты в ряд современных и наиболее перспективных материалов для всего спектра экономики, в том числе для кабельной и электротехнической промышленности, строительства и сельского хозяйства, медицины, бытовой техники, автомобилестроения.

Одним из первых подходов к улучшению адгезионного взаимодействия разнополярных по природе полимеров БНК и ПП в составе смесевых композиций стало использование метода, уже применяемого к системам на основе ПП/СКЭПТ, а именно подбор подходящих по структуре и свойствам полимерных компатибилизаторов с двойственной по полярности природой макроцепей, обладающих поверхностно-активными свойствами и обеспечивающих повышение совместимости полимерных компонентов.

Характер структурных изменений и физико-механических характеристик композиций БНК/ПП при вводе в них различных по природе компатибилизаторов отмечен в сообщении [126]. Было обнаружено, что добавка нескольких процентов компатибилизатора, модифицированного прививкой полярных групп ПП, приводит к повышению модуля упругости, условной прочности при растяжении и уменьшению размеров доменов каучука БНК в смеси. Например, введение 1 % малеинизированного полипропилена снижает размер доменов БНК на 35 %, а введение 3 % фенольно-модифицированного полипропилена – на 77 %. Повышение дозировки совместителей до 10 – 15 % не приводит к дальнейшим изменениям свойств.

Положительное влияние на различные свойства смеси БНК/ПП путем введения в неё в качестве компатибилизирующей добавки полипропилена, модифицированного полярными группами малеинового ангидрида (МА) или фенолформальдегидными смолами (ФФС), упоминается авторами и других работ, в частности [127]. Авторами статьи [128] в качестве добавок для повышения совместимости термопластичного эластомера ПП/БНК были исследованы хлорированный полиэтилен (ХПЭ), высокохлорированный полиэтилен (ВХПЭ) и хлорированный полипропилен (ХПП) в сравнении с малеинизированным ПП (МПП). Были определены оптимальные концентрации этих добавок в смеси ПП/БНК: 9, 8, 6 и 7 % мас. соответственно, причем наилучшие результаты были получены при использовании ХПП.

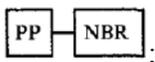
Новый способ повышения совместимости фаз в смесевом термопластичном эластомере полипропилен/вторичный БНК был предложен авторами сообщения [129]. В качестве компатибилизатора использовалась эпоксидная смола (диглицидиловый эфир бисфенола-А - ДГЭБА). Показано, что введение ДГЭБА улучшает прочность при разрыве, удлинение при разрыве, модуль Юнга в различных по соотношению компонентов смесях (ПП/БНК от 80/20 до 40/60), повышает маслостойкость смесей и улучшает их перерабатываемость. Улучшение прочностных свойств авторы связывают с повышением межфазной адгезии, вероятно, за счет химического взаимодействия эпокси-групп смолы с функциональными группами нитрильного каучука.

В заявках [130, 131] описан другой подход, направленный на повышение адгезионного взаимодействия между разнородными фазами ПП и БНК. Он заключается в предварительном смешении минерального дисперсного наполнителя, в частности технического углеро-

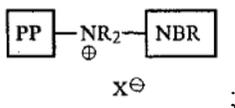
да, с неполярным полипропиленом. Предполагается, что повышение адгезии и комплекса свойств композиций обусловлено связыванием полимеров на границе раздела фаз через частицы наполнителя. Таким образом, изменение порядка ввода наполнителя в полимерную смесь приводит к существенным изменениям свойств термоэластопласта.

В ходе развития представлений о механизме и результатах действия компатибилизаторов на взаимодействие между двумя разнородными полимерами при их смешении в расплаве было обнаружено, что более эффективными могут являться компатибилизирующие системы, в которых взаимодействие полимеров разных фаз не ограничивается межмолекулярными силами, а приводит к образованию прочной химической связи и формированию привитых и блочных структур. Это соответствует известным научным представлениям о том, что использование блок-сополимеров с блоками, идентичными по природе полимерам смеси, способно повышать технологическую совместимость системы. Авторами [132, 133] было предложено несколько вариантов получения (или образования *in situ*) блочных полимерных продуктов, повышающих межфазную адгезию и, следовательно, совместимость смеси ПП/БНК:

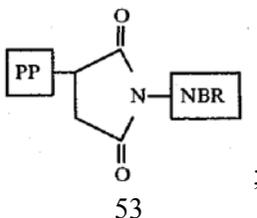
- обработка перекисью расплава смеси полипропилена с небольшими количествами низкомолекулярного БНК с образованием продуктов радикального присоединения ПП-БНК



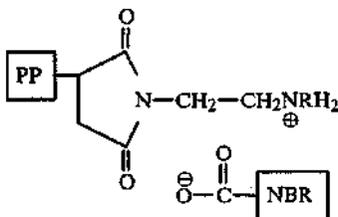
- взаимодействие в расплаве галогенированного ПП с БНК, содержащим аминные группы, с образованием солевых мостиковых связей



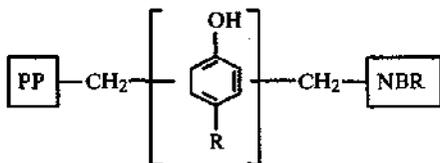
- взаимодействие в расплаве малеинизированного полипропилена с БНК, содержащим аминные группы, с образованием малеимидных мостиковых связей



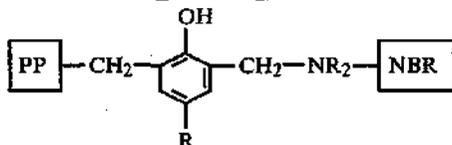
- взаимодействие в расплаве малеинизированного полипропилена, обработанного полиэтиленполиамином, с БНК, содержащим карбоксильные группы



- обработка расплава полипропилена диметилфенольными производными в присутствии катализатора с последующим смешением с БНК



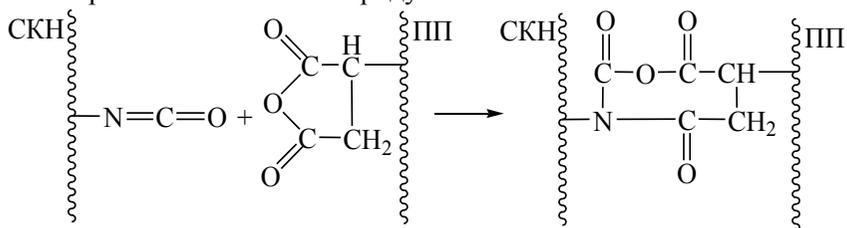
- обработка расплава полипропилена диметилфенольными производными в присутствии катализатора с последующим смешением с БНК, содержащим аминные группы.



Другими исследователями проводилось изучение компатибилизирующего действия различных марок функционализированного полипропилена в смесях ПП с карбоксилированным нитрильным каучуком (БНК-АК). Так, в [134] изучена компатибилизация смесей ПП/БНК-АК полипропиленом с привитым глицидилметакрилатом (ГМА), в [135] полипропиленом с привитым 2-изопропенил-2-оксазолином (ИПО). В материалах сообщения [136] приведены данные по сравнительному изучению эффективности действия совместителей на основе полипропилена с привитыми группами ГМА, ИПО, 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), 2-гидроксипропилметакрилата (ГПМА), третбутиламиноэтилметакрилата (ТБАЭМА) и диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА). Эффективность введения этих компатибилизаторов оценивалась по улучшению ударно-прочностных

свойств (ударной вязкости по Шарпи с надрезом) и морфологии смесей. Показано, что введение большого количества среднефункционализованного полипропилена более эффективно, чем добавка небольших количеств высокофункционализованного. Обнаружено, что наиболее эффективными оказались добавки полипропилена с привитыми группами ГМА и ИПО, которые приводили к 9-13-кратному увеличению энергии удара относительно чистого полипропилена и некомпатибилизированной смеси.

В материалах диссертационной работы А.Г. Карпова [137] с целью повышения совместимости смеси ПП/БНК использованы продукты взаимодействия малеинизированного полипропилена с БНК, модифицированным изоцианатом, или с БНК, гидратированным в присутствии щелочи до образования амидных групп (оптимальное соотношение модифицированного полипропилена и БНК 1:1). Для варианта с модифицированным изоцианатом БНК предложена следующая схема образования блочного продукта:



Автор отмечает, что при использовании изоцианатно-модифицированного БНК механические свойства целевого ТЭП значительно выше, чем в случае использования гидратированного БНК. Оптимальное содержание совмещающей добавки в смеси ПП/БНК составляет около 30 % мас.

Несмотря на определённые успехи, достигнутые в совершенствовании способов компатибилизации смесей полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком, смесевые термоэластопласты, особенно с большой объёмной долей БНК, по физико-механическим, теплофизическим и высокоэластическим характеристикам значительно уступали обычным вулканизатам нитрильного каучука.

Следующим шагом в совершенствовании структуры и свойств смесей ПП/БНК явилась идея, заключающаяся в проведении так называемой динамической вулканизации каучуковой фазы непосредственно в процессе смешения её с расплавом ПП при переработке. Это обеспечивало дополнительное усиление взаимодействия в системе

ПП/БНК не только за счёт межфазной энергии, но и вследствие увеличения когезионной прочности самих частиц каучука посредством создания в них вулканизационной сетки. Изначально выбор исследователей привлёк наиболее распространённый и широко известный класс промышленных вулканизирующих агентов и ускорителей вулканизации диеновых каучуков, в том числе БНК – сера и сероорганические соединения. В сообщении [138] было отмечено, что в смеси ПП/БНК (70/30), динамически вулканизованной с использованием серной системы вулканизации и в присутствии 5 % мас. малеинизированного ПП торговой марки Polybond 3150, заметно возрастают физико-механические и ударно-прочностные характеристики образующихся продуктов, что связывается с совместным влиянием компатибилизации (уменьшение размеров частиц дисперсной фазы каучука) и сшивания БНК.

Авторами [139] заявлен способ получения динамического термоэластопласта на базе смеси ПП/БНК с использованием серной вулканизирующей системы, где в качестве компатибилизирующей добавки выступает ПП с привитым МА либо акриловой кислотой в сочетании с диамином для усиления взаимодействия с нитрильными группами БНК. Получаемый ДТЭП имеет прочность 10-20 МПа, относительное удлинение 300-500 % и твёрдость по Шору 80А (50Д). Высокой прочностью отличается также ДТЭП [140], получаемый динамической вулканизацией смеси ПП с БНК (СКН-26, СКН-40) либо с другими полярными каучуками, например с полихлоропреновым или полиуретановым (СКУ-8), с помощью серной вулканизирующей системы в присутствии ускорителя ZnO. Улучшение совместимости ПП и БНК достигается предварительным введением в массу ПП дисперсных частиц минеральных наполнителей, в частности сажи. За счет поверхностной активности частиц наполнителя, диффундирующего в фазу каучука в процессе смешения с ПП, происходит дополнительное связывание макромолекул ПП с БНК. Получаемый материал обладает прочностью при разрыве 21,4 МПа, относительным удлинением при разрыве 700 %, относительным остаточным удлинением 25 %, ПТР_{230/21,6кг} 0,2 г/10 мин.

Несмотря на высокие физико-механические показатели, ДТЭП, получаемые с использованием серной вулканизирующей системы, отличаются очень низкой текучестью и сильным, неприятным запахом, выделяемым при переработке в расплаве, что резко ухудшает их тех-

нологические, эксплуатационные и санитарно-гигиенические качества, что стимулировало поиск других вулканизирующих систем. В этой связи внимание исследователей привлекли более гибкие в технологическом плане фенольные, или так называемые смоляные, системы сшивки на основе резольных ФФС, эффективность действия которых резко повышается в присутствии ускорителей - катализаторов Фриделя-Крафтса (обычно хлорид двухвалентного олова либо цинка).

В монографии [141] описывается динамическая вулканизация смесей ПП/БНК фенольной системой в присутствии малеинизированного ПП с использованием специально синтезированного БНК с концевыми аминными группами. Свойства и механизм действия фенольной вулканизирующей системы в смесях ПП/БНК подробно освещены рядом публикаций. Методом позитронной аннигиляционной спектроскопии [142, 143] было изучено влияние компатибилизатора и процесса динамической вулканизации на изменение величины свободного объема в смесях ПП/БНК (50:50). Динамическая вулканизация проводилась с использованием фенольной системы сшивки в присутствии хлорида олова. Компатибилизация системы осуществлялась введением малеинизированного полипропилена, карбоксилированного БНК и связывающего их агента - триэтилентетрамина. Показано, что в невулканизированных смесях с увеличением содержания каучука средний размер пор увеличивался, что означало несовместимость компонентов смеси. Динамическая вулканизация в присутствии 5 % сшивающего агента снижала средний размер пор вследствие сшивок как внутри частиц каучука, так и, возможно, на поверхности раздела фаз. Снижение свободного объема пор и повышение механических характеристик ДТЭП в присутствии 2,5 % компатибилизатора авторы связывали с улучшением межфазной адгезии компонентов смеси.

Компанией Monsanto (USA) запатентован состав и способ получения ДТЭП на основе ПП/БНК с использованием фенольной вулканизирующей системы (смола SP-1045 + SnCl_2) [144]. Компатибилизатором в данной композиции служила смесь малеинизированного ПП и жидкого нитрильного каучука с привитыми аминогруппами. Продукты отличались высокими прочностными показателями: прочность при разрыве 17-23 МПа, относительное удлинение при разрыве 330-500 %. Однако такие ДТЭП отличались малой технологичностью, низкой текучестью, высокой твёрдостью поверхности, большой жёсткостью и невысокими высокоэластическими показателями.

Авторам заявки [145] частично удалось понизить жёсткость и увеличить эластичность ДТЭП, синтезируемых рассмотренным выше способом, за счёт использования жидкого мягчителя – масла неароматической природы. Однако компатибилизация смеси ПП/БНК с помощью одного лишь полярного полиолефина не позволила достичь высокого уровня физико-механических свойств конечного материала.

Более сбалансированный и многосторонний подход представили авторы заявки [146]. Повышенная совместимость ПП и БНК в представленной композиции ДТЭП, вулканизуемой обычной фенольной системой, обеспечивается по нескольким механизмам – за счёт реакций взаимодействия входящего в рецептуру малеинизированного ПП с функциональными группами бутадиен-нитрильного каучука, реакцией МА-ПП с участием соагента – полиизоцианата, а также за счёт образования в процессе этих реакций высокоэффективного компатибилизатора – блок- и привитого сополимера ПП-МА-ПИЦ-БНК. Для повышения мягкости и улучшения высокоэластических свойств таких продуктов применяются не только добавки жидких пластификаторов различной природы, но и неполярных каучуков, таких как СКЭПТ и бутилкаучук. В результате авторами изобретения предлагается широкая линейка ДТЭП на основе ПП/БНК с приемлемыми значениями показателя текучести ПТР_{190/10кг} 2,3-7,2 г/10 мин, твёрдостью по Шору 60-88 ед. Шор А, прочностью 8-16 МПа и относительным удлинением 410-520 %.

Следует заметить, что смоляные системы вулканизации имеют ряд неустраняемых недостатков, делающих её малопривлекательной для широкого применения в промышленности. К ним прежде всего относится высокая токсичность ФФС и катализаторов её отверждения, что резко понижает экологическую и санитарно-гигиеническую безопасность получаемых материалов. Кроме того, определённые особенности химического поведения фенольной системы вулканизации существенно затрудняют применение её в непрерывной и высокопроизводительной реакционной экструзионной технологии производства ДТЭП. Так, для фенольной системы вулканизации каучуков характерен относительно низкий температурный оптимум эффективной работы в присутствии стандартных катализаторов отверждения (150-175 °С), что практически невозможно реализовать при экструзионной переработке ПП.

В связи с отмеченным, большое внимание ученых привлек метод пероксидной динамической вулканизации ДТЭП с использованием высокотемпературных пероксидов, исключая недостатки смоляной вулканизации. Известной специфической особенностью пероксидных вулканизирующих систем является их способность ускорять радикально-цепные процессы деструкции макроцепей ПП в процессе его переработки в расплаве, что может негативно отразиться на комплексе свойств конечных продуктов. Решением указанной проблемы, как и в случае систем ПП/СКЭПТ, может быть совместное использование пероксидов с соагентами вулканизации – полифункциональными виниловыми мономерами различной природы, сдвигающими равновесие реакций деструкция – сшивание в пользу последней. Кроме того, полярные функциональные группы, входящие в состав соагента, в значительной мере определяют его способность улучшать взаимодействие двух разнополярных полимеров, таких как ПП и БНК.

Рядом исследователей была обнаружена высокая эффективность действия такого полярного соагента, как N,N'-,n(м)фенилендималеимид (МДИ), существенно снижающего степень деструкции ПП под действием пероксида при динамической вулканизации смесей ПП/БНК. В статье [147] была изучена вулканизирующая система дикумилпероксид/ N,N'-м-фенилен-бис-малеимид для получения ДТЭП ПП/БНК (30/70) в присутствии компатибилизирующего агента. В качестве компатибилизатора авторы использовали маленинизированный ПП в комплексе с аминсоединением и ПП с привитыми группами ГМА и с добавкой аминсоединения или без неё. Были определены физико-механические свойства ДТЭП, его маслостойкость и морфология смесей. Компатибилизаторы вводились в суммарной концентрации 5 % мас. совместно карбоксилированным БНК в различных дозировках. Было отмечено, что использованная сшивающая система обеспечивает достаточно хорошие механические свойства ДТЭП даже без введения полимерных компатибилизаторов, что связывается с улучшением совместимости системы в присутствии бисмалеимида. Введение упомянутых компатибилизаторов приводит к дополнительному улучшению механических свойств ДТЭП и устойчивости к повторным переработкам.

Компанией Shanchai SUNNY CO запатентован ДТЭП на базе ПП/БНК [148], содержащий 20-30 % мас. гомополипропилена (ПТР 1-3 г/10 мин) и 60-70 % БНК, с вулканизирующей системой

пероксид/ бисмалеимид. В качестве компатибилизатора использовали хлорированный ПП или ПЭ в дозировке 5- 15 % мас. Несмотря на высокие прочностные показатели (11,5-12,3 МПа), конечные продукты обладали низкой эластичностью и высокой твёрдостью поверхности (83-96 ед. Шор А). Технологические свойства ДТЭП также невысоки: они могут перерабатываться только экструзионным методом, а высокая вязкость расплава и ограниченность температурного диапазона переработки затрудняет их использование при литье под давлением.

В Японии запатентована термопластичная эластомерная композиция [149] для литья под давлением. Решением задачи улучшения реологических характеристик ДТЭП явилось использование БНК со специальной структурой, образуемой частичным гидрированием двойных связей звеньев бутадиена и (или) включением звеньев третьего сомономера в структуру макромолекул в процессе полимеризации мономеров в реакторе. В результате образуются более гибкие цепи БНК, имеющие как минимум две температуры стеклования. Кроме того, в состав композиции входит жидкий мягчитель, например вазелиновые или нафтенновые масла, а также обычные сложноэфирные пластификаторы, такие как фталаты, адипинаты, себацинаты и их комбинации. Полученные рассмотренным методом ДТЭП отличаются повышенной мягкостью и высокой текучестью. Однако прочностные и высокоэластические характеристики, а также износостойкость поверхности литьевых изделий ДТЭП вследствие низкой межфазной энергии в композиции ДТЭП из-за недостаточной компатибилизации ПП и БНК находятся на достаточно низком уровне.

Авторы [150] в качестве соагентов пероксидной вулканизации ПП/БНК используют более полярные и легко полимеризующиеся мономеры – сложноэфирные производные акриловой, метакриловой кислот, винилбутират и др., что, несомненно, приводит к усилению взаимодействия между фазами ДТЭП, протекающего в процессе его динамической вулканизации. В качестве смягчающих агентов наряду с минеральным маслом в состав рецептуры ДТЭП включён высокотекучий ПЭВД, что определённо должно сказаться на повышении прочностных показателей продуктов динамической вулканизации. Для улучшения стойкости к истиранию и снижения «царапаемости» изделий в составе композиции предусмотрено использование 0,4-5,0 % мас. минеральных наполнителей (смесь CaCO_3 и SiO_2). Недостатками представленных композиций являются низкие значения

$ПТР_{230/2,16кг} < 0,9$ г/10 мин, а также невысокие физико-механические характеристики «мягких» (с твёрдостью по Шору ниже 65 ед. Шор А) ДТЭП: прочность при разрыве менее 5,2 МПа, относительное удлинение при разрыве менее 210 %.

Основным отличием способа динамической пероксидной вулканизации смеси ПП/БНК, предлагаемого в японском патенте [151], от его предыдущих аналогов является оригинальный состав соагентов вулканизирующей группы, в котором наряду с тщательно подобранной по соотношению и суммарной концентрации системой высокоактивных полярных и полифункциональных виниловых мономеров – тройной смеси из триметилпропантриакрилата (ТМПТА), ГМА и МА – дополнительно содержится соагент, представляющий собой олигомерный полибутadiен с гидроксильными функциональными группами. Его присутствие является ключевым и весьма заметным образом сказывается на улучшении физико-механических показателей ДТЭП, что явно указывает на положительное влияние этого соагента на усиление межфазного взаимодействия в системе ПП/БНК. Присутствие гидроксильных групп в структуре олигомерного ПБ, по всей видимости, направлено на усиление химического взаимодействия с нитрильными группами БНК (вероятно, по механизму нуклеофильного присоединения – алкоголиза) в процессе динамической вулканизации.

Другой важной и характерной особенностью способа динамической вулканизации смеси ПП/БНК, заявленной в данном патенте, является обязательное наличие в составе рецептуры полимерного эластифицирующего агента, в качестве которого выступает этиленпропилендиеновый каучук (EPDM). Его влияние сказывается на улучшении прочности и относительного удлинения вулканизатов, при этом продукты становятся более мягкими и стойкими к термоокислительному старению. Дополнительной возможностью для большего повышения мягкости продуктов служит использование низкомолекулярных (парафиновые масла либо сложнoэфирные пластификаторы) и полимерных (в основном SEBS) мягчителей. Хотя их присутствие, как указывается в патенте, необязательно. Кроме того, в составе композиции присутствуют другие известные добавки (стабилизаторы, антиоксиданты, минеральные наполнители), способствующие улучшению отдельных эксплуатационных свойств материала.

Несмотря на предпринятые в рамках данного патента шаги к повышению совместимости фаз в динамически вулканизуемой сме-

си ПП и БНК за счёт использования особого модификатора – олигомерного ПБ с гидроксильными группами, способными к химическому взаимодействию с нитрильными группами БНК, авторам не удалось устранить ряд недостатков, затрудняющих широкое практическое применение таких ДТЭП. К недостаткам можно отнести высокую вязкость расплава, возникающую вследствие ряда обстоятельств:

- слишком высокая активность полифункциональных мономеров соагентов динамической вулканизации каучуков, в особенности ТМПА, способствующая избыточному сшиванию каучуковой фазы (БНК и СКЭПТ);

- низкое содержание ПП в составе композиции ДТЭП, в особенности в мягких композициях (твердость менее 70 ед. Шор А), что не может обеспечить необходимый уровень текучести продуктов. Так, содержание изотактического ПП в составе мягкого ДТЭП (твердость 66 ед. Шор А), приведенном авторами патента в примере, составляет всего 9,2 % мас. от массы каучуков БНК и СКЭПТ в композиции, что не может обеспечить хорошего диспергирования каучуковой фазы в непрерывной матрице ПП;

- выбор СКЭПТ в качестве основного эластифицирующего компонента оказался не вполне удачным ввиду его термодинамической несовместимости с матрицей ПП, что приводит к преимущественной локализации СКЭПТ в матрице БНК и соответственно к относительному уменьшению объёма непрерывной фазы ПП, а также ввиду высокой молекулярной массы СКЭПТ, способствующей низкой текучести продуктов. Кроме того введение СКЭПТ в состав композиции ДТЭП существенно снижает её бензотермостойкость, которая является одним из наиболее важных свойств таких материалов.

Выбор олигомерного гидроксильированного олигополибутадиена в качестве соагента динамической вулканизации, способствующего усилению взаимодействия ПП и БНК в данной композиции, оказался не очень удачным с точки зрения практики (дорогостоящий продукт, получаемый по сложной технологии) и относительно низкой химической активности вследствие пониженной подвижности в процессах диффузии относительно больших по объёму олигомерных молекул в расплаве субстрата. Последнее обстоятельство отражается, например, в невысоких значениях относительного удлинения при разрыве, особенно мягких ДТЭП. В примере патента приводится значение относительного удлинения при разрыве мягкого ДТЭП (твердость

66 ед. Шор А), равное 230 %, что значительно ниже, чем значение твердости для ненаполненных вулканизатов соответствующих каучуков. Как известно, данный параметр для многофазных полимерных систем контролируется силой межфазного взаимодействия, что, очевидно, указывает на необходимость его повышения.

Таким образом, обзор литературных и патентных источников, посвящённых исследованиям по разработке способов создания и совершенствования характеристик ударопрочных и бензомаслостойких систем на основе смеси ПП с БНК, показал, что ключевым моментом при создании качественных композиций ДТЭП является обеспечение необходимого уровня адгезионного взаимодействия между фазами разнополярных полимеров ПП и БНК.

По сравнению с системами ПП/СКЭПТ способы компатибилизации смесей ПП/БНК отличаются большим разнообразием и выбором химических агентов-модификаторов и способов динамической вулканизации этих композиций. Причиной является высокая химическая активность и специфический характер взаимодействия полярных функциональных групп БНК с реагентами. Однако это может способствовать неконтролируемому усилению когезионного взаимодействия внутри фазы самого нитрильного каучука, что может затруднить межфазное взаимодействие и процессы диспергации БНК в матрице ПП. Поэтому рядом исследователей для лучшего регулирования процессов динамической вулканизации систем ПП/БНК был использован подход, заключающийся во введении в состав ДТЭП низкомолекулярных пластификаторов, а также олигомерных и полимерных мягчителей, которые за счёт селективного проникновения в фазу БНК, т.е. её разбавления, снижали вклад вулканизационных процессов внутри фазы и усиливали межфазное взаимопроникновение.

Тем не менее, несмотря на разнообразие подходов, решить вопрос одновременного улучшения межфазного взаимодействия и получения высокотекучих, высокотехнологичных и стойких к воздействию нефтепродуктов при повышенных температурах ДТЭП на базе смесей ПП/БНК в рамках рассмотренных исследований не удалось.

7. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ СПОСОБОВ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОУДАРОПРОЧНЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ КОМПАУНДОВ

С тех пор как развитие рынка полипропиленовых компаундов стало одним из приоритетных направлений развития автомобильной отрасли, вопросы совершенствования характеристик ударопрочных бинарных (ПП/эластомер) и тройных (ПП/эластомер/МНП) систем заняли ключевое место в научных исследованиях R&D-центров передовых в технологическом отношении стран. Одним из наиболее результативных направлений совершенствования свойств компаундов ПП стала реализация идеи использования полимерной базы, состоящей из смеси термопластичного (ПП) и эластомерного компонентов, сочетающей преимущества обеих фаз: жесткость, прочность, теплоустойчивость и текучесть ПП и эластичность, ударопрочность и морозостойкость эластомера (каучука). Наиболее простым и технологичным способом получения таких систем является процесс компаундирования (смешения) в расплаве этих компонентов с использованием известных типов перерабатывающего оборудования, прежде всего экструзионного. Такой подход оказался более гибким и универсальным по сравнению с совмещением ПП и эластомера в реакторе полимеризации при многостадийном ведении процесса синтеза полимера.

Дальнейшие исследования были направлены на минимизацию главного недостатка бинарных систем ПП/эластомер – термодинамической несовместимости полимерных ингредиентов, вызывающей процесс спонтанного (по механизму спинодального распада) разделения гомогенного расплава на две полимерные фазы при его охлаждении. Формируемая при этом неоднородная грубодисперсная структура негативно сказывалась на свойствах композиций, прежде всего на ударопрочности. Основным направлением поиска путей улучшения структуры и свойств таких систем стали разработки способов повышения совместимости полимерных компонентов за счёт характеристик самих полимеров и улучшения процессов взаимодействия их макромолекул на границах фаз ПП и эластомера (каучука) за счёт снижения межфазной поверхностной энергии. На основании многочисленных исследований были определены основные структурно-термодинамические критерии, по которым можно было осуществлять выбор полимерных ингредиентов и в определённых рамках контроли-

ровать необходимые параметры конечных композиций. Такими критериями наряду со значением критической величины температуры хрупкопластического перехода T_{xb} [21] явились также оптимальные значения величин среднего диаметра частиц каучука $D_{w(n)}$ [22] и критического среднего расстояния между частицами каучука ID_c [23].

Следующим этапом исследований, учитывающим указанные критерии, явился подбор полимерных ингредиентов с соответствующими молекулярно-массовыми, макро- и микроструктурными характеристиками и кристалличностью, максимально подходящими для создания смеси с оптимальным балансом свойств либо с превалированием отдельных наиболее ценных в практическом отношении свойств композита. Однако такой подход сильно ограничивал возможности варьирования свойств конечных продуктов ввиду неустраняемого недостатка – отсутствия возможности влиять на межфазную поверхностную энергию взаимодействия, которая во многом (согласно целому ряду работ) определяет свойства гетерофазных систем.

Более значительных успехов в создании высокоударопрочных компаундов ПП помогли достичь способы, в которых предлагалось учитывать фактор межфазной адгезии и дополнительно вводить в композиции полимерные компатибилизирующие добавки, обладающие способностью снижать поверхностную энергию в гетерофазных системах за счет двойственной природы фрагментов макромолекул, в идеале идентичных по структуре каждому из составляющих полимеров смеси (блочная и/или привитая структура цепей). Этот подход обладал большей результативностью и универсальностью действия ввиду уже имеющегося на тот момент широкого выбора полимерных компатибилизаторов, отличающихся структурно-химическими особенностями, в том числе за счет использования привитых полярных функциональных группировок. Универсальный характер этого подхода заключался в положительном эффекте, достигаемом не только при использовании в бинарных системах ПП с неполярными эластомерами, но и в смесях ПП с полярными каучуками, такими как БНК, и в тройных системах ПП/ эластомер/ МНП. В случае ПП/ эластомер/ МНП введение полимерных поверхностно-активных добавок оказывало дополнительное влияние на морфологию трёхфазных систем, заключающееся в возможности регулирования соотношения граничных структур как в системах, где частицы МНП инкапсулированы эластомером (структура ядро/оболочка), так и в системах с отдельным рас-

положением частиц наполнителя и эластомера в матрице ПП. Несмотря на многочисленные преимущества, данный способ совершенствования структуры и свойств двух-, трёх- и многофазных систем на базе ПП имел и существенные недостатки, ограничивающие его применение. К ним можно отнести ограничения, касающиеся макромолекулярной структуры полимерных компатибилизаторов и использования их в невысоких концентрациях как по физико-химическим, так и по экономическим соображениям. Также можно указать на отсутствие возможности влияния на когезионную прочность дисперсной фазы каучука и невозможность создания одновременно высокотекучих и высокоударопрочных продуктов.

Для устранения вышеперечисленных недостатков полимерных компатибилизаторов, предварительно синтезируемых на отдельной стадии, был разработан подход, заключающийся в создании подобных продуктов *in situ*, т.е. в процессе компаундирования смесей ПП/эластомер за счёт проведения динамической вулканизации эластомерной фазы. Преимуществом такого подхода наряду с экономической целесообразностью явилась возможность более глубокого влияния на усиление межфазного адгезионного взаимодействия в таких системах за счёт как высокой полярности вулканизирующих агентов, так и образования химической связи между полимерными макромолекулами на межфазной границе. В данном случае речь может уже идти о более глубоких процессах химической модификации полимеров. Дополнительным преимуществом оказалась возможность селективного сшивания макромолекул в частицах эластомерной фазы, распределённых в матрице ПП. Все эти отличительные факторы способствовали в результате дальнейших научных исследований успешному развитию процессов совершенствования ударо- и деформационно-прочностных свойств двухфазных систем ПП/ эластомер.

Наряду с достоинствами метода были обнаружены и недостатки, связанные с проведением динамической вулканизации эластомерной фазы смесей ПП/эластомер с применением таких наиболее распространённых вулканизирующих систем, как серная, фенольная (смоляная) и бис-малеимидная. Кроме неудовлетворительных санитарно-гигиенических свойств, эти системы обладали и специфическими недостатками: серная – неприятным запахом продуктов вулканизации, фенольная – низкой технологичностью, бис-малеимидная – окрашиваемостью продуктов. Общим, наиболее существенным недостатком

этих вулканизирующих систем является невозможность создания одновременно высокотекучих и высокоударопрочных композиций ПП.

Лишена всех перечисленных недостатков пероксидная вулканизирующе-модифицирующая система. Исследователи, которые воспользовались возможностью применения бинарной пероксидной системы, состоящей из пероксида и соагента – винилового мономера (либо системы мономеров), для совершенствования свойств смеси ПП/эластомер наиболее далеко продвинулись в создании целенаправленного и регулируемого способа получения ударопрочных композиций ПП с заранее заданными свойствами [20, 99, 118, 121-124]. Однако следует констатировать, что все эти исследования не были завершены и не претендуют на создание совокупности принципов универсального использования результатов, распространяемых на множество других систем ПП/эластомер и ПП/эластомер/МНП.

Основная этому причина видится в отсутствии контроля влияния структуры и протяжённости (объёма) переходного слоя между термодинамически несовместимыми фазами полимерных компонентов на свойства материала. Согласно известным теоретическим представлениям, отражённым в монографии Ю.С. Липатова [152], именно природа переходного слоя оказывает наибольшее влияние на свойства многофазных микрогетерогенных полимерных систем с большой величиной межфазной поверхности, в частности систем ПП/эластомер со средним диаметром коллоидных эластомерных частиц от 100 нм до 1мкм. Вероятно, именно подход с использованием бинарных пероксидных систем модификации дает возможность влиять на структуру и протяженность переходного слоя, что должно отразиться на ударопрочностных и других свойствах конечных композиций.

Результаты упомянутых исследований не объясняют причину того, что все предварительно синтезируемые полимерные компатибилизаторы не обеспечивают должного повышения ударопрочности компаундов, получаемых на базе высокотекучих марок ПП с ПТР порядка 20 г/10 мин и более, в отличие от модификации пероксидной системой *in situ*, где ПТР продуктов может быть значительно выше, несмотря на способность каучука и МНП резко снижать ПТР ПП. Объяснением этой причины может служить наличие межфазного слоя, активно формируемого с участием бинарной пероксидной системы, влияющего на создание и стабилизацию морфологии одновременно высокотекучего и высокоударопрочного ПП компаунда.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вольфсон, С. И. Полипропилен и концепция жизненного цикла полимера / С. И. Вольфсон // Пластические массы. – 1995. – №5. – С. 28.
2. Иванюков, Д. В. Полипропилен (свойства и применение) / Д. В. Иванюков. – М.: Химия, 1974. – 272 с.
3. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / под ред. П. И. Захарченко. – М.: Химия. – 1971. – 607 с.
4. СКЭПТ – синтетические каучуки будущего [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.lgz./article/-47-6440-27-11-2013/skept-sinteticheskie-kauchuki-buduschego>, свободный
5. Нильсен, Л. Механические свойства полимеров и полимерных материалов/ Л. Нильсен, Е. Лоуренс. - М.: Химия. –1978. – 312 с.
6. Бартнев, Г. М. Прочность и разрушение высокоэластических материалов/ Г. М. Бартнев, Ю. С. Зуев// М. – Л.: Химия, 1964. – 387 с.
7. Masayuki Yamaguchi, Hiroshi Miyata. Compatibility of binary blends of polypropylene with ethylene- α -olefin copolymer// Journal of Applied Polymer Science. 1996. Vol. 62. С. 87-97.
8. Elvira B. Rabinovitch, James W. Summer and Greg Smith. Impact modification of polypropylene // Journal of vinyl and additive technology. 2003. Vol. 9. No. 2. С. 90-95.
9. Masaru Ishikawa, Masataka Sugimoto and Toshio Inoune. Mechanism of toughening for polypropylene blended with ethylene-propylene-diene rubber following selective crosslinking // Journal of Applied Polymer Science. 1996. Vol. 62. С. 1495-1502
10. Wei Jiang, Donghong Yu, Lijia An. Brittle–ductile transition of polypropylene/ethylene–propylene–diene monomer blends induced by size, temperature, and time // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2004. Vol. 42. С. 1433–1440
11. Y. H., Sun S. L., Tan Z. Y, Zhou C., Zhang H. X. Compatibilization of PP/EPDM blends by grafting acrylic acid to polypropylene and epoxidizing the diene in EPDM // Journal of applied polymer science. – 2006. V. 102. – P. 3949-3954.
12. Hongwel Bal, Yong Wang, Bo Song, Ting Huang, Liang Han. Effects of nucleating agents on microstructure and fracture toughness of

poly (propylene)/ ethylene-propylene-diene terpolymer blends // Journal of applied polymer science. Part B: Polymer Physics. – 2009. V. 47. – P. 46-59.

13. Martuscelli E., Silvestre C., Bianchi L. Properties of thin films of isotactic polypropylene blended with polyisobutylene and ethylene-propylene-diene terpolymer rubbers // Polymer. – 1983. – Vol. 24. – P. 1458-1468.

14. Ударопрочные полиолефиновые композиции. Патент № 2308470 (РФ): МПК7 C08L23/10. Заявитель Пелликони Антео, Анджелини Антонелла. Дата подачи заявки: 2003.06.11. Дата публикации: 2005.06.27

15. Propylene polymer composition with improved mechanical properties. Патент № 1354901 (США). МПК7 C08F10/06. Заявитель BOREALIS GMBH. Дата подачи заявки: 18.04.2002 Дата публикации: 2003.10.22

16. David J. Lohse. The melt compatibility of blends of polypropylene and ethylene-propylene copolymers // Polymer Engineering and Science. – 1986. – Vol. 26. – P. 1500–1509

17. Каргин, В. А. Структура и механические свойства полимеров/ В. А. Каргин// Избр. труды. – М., 1979. – 451 с.

18. Byoung Chul Kim, Seung Sang Hwang. Toughening of PP/EPDM blend by compatibilization // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – Vol. 78. – P. 1267-1274.

19. Toshio Inoue. Selective crosslinking reaction in polymer blends. II. Its effect on impact strength and other mechanical properties of polypropylen/unsaturated elastomer blends // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – Vol. 54. – P. 723-733

20. Бауман, Н.А. Получение высокоударопрочных композиций на основе полипропилена и этиленпропиленового каучука: дис. канд. техн. наук/ Н.А. Бауман. – Казань: изд-во КГТУ, 2010. – 154 с.

21. Weidisch,R; Stamm,M; Schubert,D.W.; Arnold,M; Budde,H; Horing,S. Macromolecules. – 1999. – V. 32. – P. 3405.

22. L.D. Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli and G. Sticotti. Melt rheology, Phase structure and impact properties of injection-moulded samples of isotactic polypropylene/ ethylene-propylene copolymer (iPP/EPR) blends : influence of molecular structure of EPR copolymers. Polymer. – 1993. –Vol.34. – № 17. – P. 3671-3681.

23. Margolina,A; Wu,S. Polymer, 1988, 29, 2170.2.Wu,S. J. Appl. Polymer Science. – 1988. – Vol. 35. – P. 549.

24. A. van der Wal, A.J.J. Verheue, R.G. Gaymans. Polypropylene – rubber blends: 4. The effect of the rubber particle size on the fracture behavior at low and high test speed. *Polymer*. – 1999. – Vol. 40. – P. 6057-6065.
25. Пол, Д. Р. Полимерные смеси / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл под ред. Д. Р. Пола и К.Б. Бакнелла – СПб.: НОТ. – 2009. – Том 2. – 606 с.
26. Galeski, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems /A. Galeski //Prog. Polym. Sci. – 2003. – V.28. – P.1643.
27. Delhaye, V. 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. – V.38, – P.208.
28. Wu, S. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening/ S. Wu //Polymer. – 1985. – V.26. – P.1855.
29. Wu, S. A generalized criterion for rubber toughening: the critical matrix ligament thickness/S. Wu //J. Appl. Polym. Sci. – 1988. – V.35. – P.549.
30. Paul, D.R. Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence/D.R. Paul, C.B. Bucknall //Polymer. – 2009. – V.23. – P. 5539.
31. Paul, D.R. Notched impact behavior of polymer blends: Part 2: Dependence of critical particle size on rubber particle volume fraction/D.R. Paul, C.B. Bucknall//Polymer. – 2009. – V.50. – P.5539.
32. Van der Wal, A. Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behavior /A. Van der Wal, J.J. Malder, J. Oderkerk, R.G. Gaymans //Polymer.– 1998. – V.39. – P.6781.
33. Elvira B. Rabinovitch, James W. Summer and Greg Smith. Impact modification of polypropylene // Journal of vinyl and additive technology. – 2003. – Vol. 9. – No. 2. – C. 90-95.
34. Polypropylene-based resins and polypropylene-based compositions: EP 1249471/ Nakagawa Masaru, Toda Masatoshi, Kobayashi Yutaka, Yamada Motoki/ Prime Polymer Co. 16.10.2002.
35. Polypropylene resin compositions for car upholstery: EP 0697435 / Nomura Takao, Akagawa Tomohiko, Sakai Ikunori, Hinenoya Saburo / Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha, Ube Industries. 21.02.1996.
36. Polypropylene resin compositions: EP 0778314 / Nomura Takao, Sakai Ikunori, Beppu Takayuki, Moteki Yoshihiro, Jagawa Yasutoshi, Nishio Takeyoshi/ Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha, Ube Industries. 05.12.1996.

37. Automotive interior compound : EP 2386602 / Lederer Klaus, Kastner Erwin / Borealis AG. 20.04/2010.

38. Пат. US 6,391,977 B1 от 21.05. 2002 г.

39. Заявка 2007/060114 A1WO, МПК C08L 23/10, B29C 45/00, C08F 10/06, C08L 23/08, C08L 23/14. Impact resistant polyolefin composition [Текст] / Massari Paola, News Jean, Ciarafoni Marco: заявитель Basell Polyolefine Italia S.P.L. – № 2006/068423, заявл. 31.05.2007, опубл. 31.05.2007.

40. Заявка 2007/057361 A1 WO, МПК C08F210/02. Propylene-ethylene copolymers and process for their preparation [Текст] / Dino Vacchi, Anna Fait, Giampiero Morini, Giampaolo Pellegatti, Fabrizio Piemontesi: заявитель Basell Polyolefine Italia S.P.L. – № 2006/068354, заявл. 10.11.2006, опубл. 24.05.2007.

41. Заявка 2008/012144 A1 WO, МПК C08F 10/06. Propylene polymers [Текст] / Claudio Cavaliere, Enrico Beccarini, Camillo Cagnani: заявитель Basell Polyolefine Italia S.P.L. – № 2007/056000, заявл. 18.06.2007, опубл. 31.01.2008.

42. Патент 6586531 В US, МПК C08J3/22, C08L23/08, C08L23/10, C08L23/12, C08L23/14, C08L23/16. Polyolefin masterbatch and composition suitable for injection molding [Текст] / Junichiro Washiyama, Kazuhiko Minowa, Hiroshi Takenouchi, Takeshi Nakajima, Masamitsu Yamauchi, Yutaka Yokoyama, Anteo Pelliconi: заявитель Basell Polyolefine Italia S.P.A. – № 09/963529, заявл. 27.09.2001, опубл. 01.07.2003.

43. Патент 6723829 В US, МПК C08F10/00, C08F210/16, C08F210/06, C08F8/50. Heterophasic copolymers [Текст] / Bo Malm, Pirjo Jääskeläinen, Torvald Vestberg: заявитель Borealis Technology Oy. – № 10/129834, заявл. 12.11.1999, опубл. 20.04.2004.

44. Заявка 2012/028252 A1 WO, МПК C08L 23/10, C08F 10/06, C08F 297/08, C08L 23/12, C08L 23/14. Heterophasic polypropylene with high flowability and enhanced mechanical properties [Текст] / Petar Doshev, Saeid Kheirandish, Claudia Kniesel: заявитель Borealis Ag. – № 2011/004011, заявл. 10.08.2011, опубл. 08.03.2012.

45. Заявка 2008/061843 A1 WO, МПК C08L 23/10, C08J 5/18, C08L 23/08. Polyolefin compositions [Текст] / Roberta Marzolla, Marco Ciarafoni, Michele Grazzi, Paola Massari, Jean News: заявитель Basell Polyolefine S.R.L. – № 2007/060756 заявл. 10.10.2007, опубл. 29.05.2008.

46. Заявка 2011/008589 A1 WO, МПК C08F 297/08, C08F 8/50, C08L 23/14. Polypropylene impact copolymers having high melt flow and izod ductility [Текст] / Mallen Michael P. Zum: заявитель Dow Global Technologies Inc. – № 2010/041031, заявл. 06.07.2010, опубл.20.01.2011.

47. Патент 7288598 В US, МПК C08L23/12, C08L23/00, C08L23/08, C08L23/10, C08F10/02. Polyolefin masterbatch for preparing impact-resistant polyolefin articles [Текст] / Anteo Pelliconi, Enea Garagnani, Yutaka Yokoyama, Junichiro Washiyama, Hiroshi Takenouchi, Takeshi Nakajima: заявитель Basell Polyolefine Italia S.P.A. – № 10/506950, заявл. 06.03.2003, опубл. 30.10.2007.

48. Radusch, H.-J. Phase behavior and mechanical properties of heterophasic polypropylene-ethylene/propylene copolymers systems / Hans-Joachim Radusch, Peter Doshev, Gerd Lonse //Polymery. – 2005. – V.50. – № 4. – P.279.

49. Jiang W., Tjonga S.C., Li R.K.Y. Brittle–tough transition in PP/EPDM blends: effects of interparticle distance and tensile deformation speed // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 3479–3482

50. Ударопрочные полиолефиновые композиции. Патент № 2308470 (РФ): МПК7 C08L23/10. Заявитель Пелликони Антео, Анджелини Антонелла. Дата подачи заявки: 2003.06.11. Дата публикации: 2005.06.27

51. Moczo, J. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties /Janos Moczo, Bela Pukanszky //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2008. – № 14. – P.535-563.

52. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: «Химия». – 1991. – 260 с.

53. McGenity, P. M. Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength / P. M. McGenity, J. J. Hooper, C. D. Paynter, A. M. Riley, C. Nutbeem, N. J. Elton and J. M. Adams //Polymer. – 1992. – V.33. – № 24. – p.5215.

54. Menczel, J. Influence of nucleating agents on crystallization of polypropylene / J. Menczel, J. Varga // J. Thermal. Anal. – 1983. – № 28. – P.161.

55. Fujiyama, M. Structures and properties of injection moldings of crystallization nucleator-added polypropylenes. I. Structure–property relationships / M. Fujiyama, T. Wakino //J. Appl. Polym. Sci. – 1991. – V.42. – P.2739.

56. Argon, A.S. Toughenability of polymers / A.S. Argon, R.E. Cohen, //Polymer. – 2003. – V.44. – P.6013.

57. Mareri, P. Mechanical behavior of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment / P. Mareri, S. Bastide, N. Binda, A. Crespy //Composites Science and Technology. – 1998. – V. 58. – P. 747.

58. Garcia-Martinez, J.M. A dynamic–mechanical study of the role of succinil-fluoresceine grafted atactic polypropylene as interfacial modifier in polypropylene/talc composites. Effect of grafting degree / J.M. Garcia-Martinez, O. Laguna, S. Areso, E.P. Collar //European Polymer Journal. – 2002. – V.38. – P.1583.

59. Collar, E.P Succinyl fluorescein grafted atactic polypropylene as an interface modifier in polypropylene/talc composites: a thermal study under dynamic conditions / E.P Collar, O. Laguna, S. Areso, J.Ma Garcia-Martinez //European Polymer Journal. – 2003. – V.39. – Issue 1. – P.157.

60. Zuiderduin, W.C.J Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles / W.C.J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huetink, R.J. Gaymans //Polymer. – 2003. – V.44. – P.261.

61. Нестеренкова, А.И. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена / А.И. Нестеренкова, В.С. Осипчик, //Пластические массы. – 2007. – № 6. – С. 44.

62. Zhou, Xing-Ping Intercalated structure of polypropylene/in situ polymerization-modified talc composites via melt compounding / Xing-Ping Zhou, Xiao-Lin Xie, Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai, //Polymer. – 2007. – V.48. – p.3555.

63. Jancar, J. In: Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites / J. Jancar, M. Kummer, J. Kolarík, Ed. H. Ishida. – New York.: Elsevier, 1988. – 705 p.

64. Felix, J.M. Formation of entanglements at brushlike interfaces in cellulose–polymer composites / J.M. Felix, P. Gatenholm //J. Appl. Polym. Sci. – 1993. – V.50. – P. 699.

65. Заявка 2005/0049346 US, МПК C08L53/00, B29B7/00, B29K105/16, C08L21/00, C08J5/18, C08K3/00, B29K23/00, C08L23/00, C08J3/22. Filler concentrates for use in thermoplastic materials [Текст] / Pierre Blanchard, Maurice Husson: заявитель Omia SAS – № 10/939348, заявл. 14.09.2004, опублик. 03.03.2005.

66. Патент PCT № WO 2008/002841 A2 от 3.01.2008 г.

67. A.M. Riley, C.D. Paynter, P.M. McGenity, J.M. Adams // *Plast. Rubber Process. Appl.* 1990. – № 14. – P. 85.
68. Busigin, C. The properties of mica-filled polypropylenes / C. Busigin, R. Lahtinen, G.M. Martinez, G. Thomas, R.T. Woodhams // *Polym. Eng. Sci.* – 1984. – V. 24. – P.169.
69. Leong, Y.W. Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites / Leong Y. W., Abu Backar M.B., Mohd. Ishak Z.A., Ariffin A., Pukanszky B. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – V. 91. – № 5. – P.3315.
70. Gafur, Md. Abdul Structures and properties of the compression-molded isotactic-polypropylene/talc composites: Effect of cooling and rolling / Md. Abdul Gafur, Rahima Nasrin, Md. Forhad Mina, Md. Abu Hashan Bhuiyan, Yukihiro Tamba, Tsutomu Asano // *Polymer Degradation and Stability.* – 2010. – V.95. – P. 1818.
71. Kunkel, F. Talcum Particle Reinforced Thermoplastics Part I: Influences of Processing Conditions and Experimental Characterization / Frank Kunkel, Florian Becker//*LS-DYNA Forum.* – Bamberg. – 2010.
72. Pukanszky, B. In: *Polypropylene: structure, blends and composites* / Ed. Karger-Kocsis J. – London.: Chapman&Hall, 1995. – Chapter 1.
73. Baker, R.A. *Handbook of filler for plastics* /Baker R.A., Koller L.L., Kummer P.E. – New York.: Van Nostrand Reinhold, 1987. – 2nd ed.
74. Thio, Y.S. Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles /Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // *Polymer.* – 2002. – V.43 – P.3661.
75. Получение и свойства композитов на основе полипропилена и ультрадисперсного карбоната кальция /И.Л. Дубникова [и др.] // *Высокомолекулярные соединения.* – 2008. – т.50. – № 12. – С.2102.
76. Jerabek, M. Filler/matrix-debonding and micro-mechanisms of deformation in particulate filled polypropylene composites under tension / Michael Jerabek, Zoltan Major, Károly Renner, János Móczó, Béla Pukánszky, Reinhold W. Lang, // *Polymer.* – 2010. – V.51. – P.2040.
77. Дубникова, И.Л. Влияние размера включений на межфазное расслоение и предел текучести наполненных пластичных полимеров / И.Л. Дубникова, В.Г. Ошмян // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* – 1998. – Т.40. – № 9. – С.1481.
78. Дубникова, И.Л. Влияние межфазной адгезии на деформационное поведение и энергию разрушения дисперсно наполненного

полимера / И.Л. Дубникова, С.М. Березина, В.Г. Ошмян, В.Н. Кулезнев //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. – Т. 45. – № 9. – С.1494.

79. Molnar, Sz. Impact fracture study of multicomponent polypropylene composites /Sz. Molnar, B. Puka'nszky, C.O. Hammer, F.H.J. Maurer, //Polymer. – 2000. – V. 41. – P.1529.

80. C. O. Hammer, F.H.J. Maurer. Control of the structure and properties of barium sulfate-filled blends of polypropylene and ethylene propylene copolymers. J. of Material Science, 34 – 1999-p. 5914-59-18.

81. . Morawiec, J. Polypropylene composition containing talc for injection moulded car bumpers /Morawiec J., Galeski A., // Technical Report No.1. – Centre of Molecular and Macromolecular Studies. Polish Academy Sciences. – Lodz, Poland, 1998.

82. Strieker, F. Influence of thermoplastic elastomers on mechanical properties and morphologies of isotactic polypropylene / glass bead hybrid composites /Strieker F., Multhaupt R.//J. Appl. Pol. Sci. – 1996. – V.62. – P. 1799.

83. Premphet, K. Phase structure and property relationships in ternary polypropylene/elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity /Premphet K., Horanont K.//J. Appl. Pol. Sci. – 2000. – V.76. – P. 1929.

84. Premphet-Sirisinha, K. Changes in morphology and properties by grafting reaction in PP/EOR/CaCO₃ ternary composites /Premphet-Sirisinha K., Preechachon I. //J. Appl.Pol. Sci. – 2003. – V. 89. – P. 3557.

85. Mouzakis, D.E. Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer composites by using the essential work-of-fracture method /Mouzakis D.E., Strieker F., Multhaupt R., Karger-Kocsis J.//J. Mater. Sci. – 1998. – V.33. – P. 2551.

86. Long, Yu Brittle-Ductile, Transition of PP/Rubber/Filler Hybrids / Yu Long, Robert A. Shanks, // In: Imaging and Image Analysis Applications for Plastics Society of Plastics Engineers. Ed. Pourdeyhimi B. – Hardbound, USA.: William Andrew Inc. – 1999. – 315 p.

87. Березина, С.М. Роль эластичных и жестких включений в процессах пластического течения и разрушения наполненного полипропилена: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. / С.М. Березина. Москва.: ИХФ РАН, 2005. – 162 с.

88. Denac, M. Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 1. Structure. /Matjaz Denac, Ivan Smit, Vojko Musila // Composites. – 2005. – Part A. – V. 36. – P.1094.

89. Denac, M. Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties /Matjaz Denac, Ivan Smit, Vojko Musila // Composites. – 2005. – Part A. – V.36. – P.1282.
90. Patrick, C. The Effect of talc mineral fillers on the physical properties of Ethylene-Octene/Polypropylene blends / Patrick C. Wernett, Henry E. Wiebking, Dennis L. Prendes, // Proc. of 4th SPE Automotive TPO Global Conference. – Dearborn, Michigan USA. – 2004.
91. Tiwari, Rajkiran R. Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 1. Morphology / Rajkiran R. Tiwari, D.R. Paul //Polymer. – 2011. – V. 52. – P. 4955.
92. Lee, H.-s. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties /Hyuk-soo Lee, Paula D. Fasulo, William R. Rodgers, D.R. Paul //Polymer. – 2005. – V.46. – P. 11673.
93. Hejazi, I. Effect of material and processing parameters on mechanical properties of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene-Monomer/clay nanocomposites /Iman Hejazi, Farhad Sharif, Hamid Garmabi //Materials and Design. – 2011. – V.32. – P.3803.
94. Kim, D.H. Effect of The ratio of maleated PP to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part.1 Morphology and mechanical properties /Kim D.H., Fasulo P.D., Rodgers W.R., Paul D.R. //Polymer. – 2007. – V.48. – P.5960.
95. Lim, J. W. Morphology, thermal and mechanical behavior of polypropylene nanocomposites toughened with poly(ethylene-co-octene) /Jian Wei Lim, Azman Hassan, Abdul Razak Rahmat, Mat Uzir Wahit //Polymer International. – 2006. – V.55. – P.204.
96. Smit, I. Structuring of polypropylene matrix in composites /Ivan Smit, Matjaz Denac, Iztok Svab, Gregor Radonjic, Vojko Musil, Tanja Jurkin, Andela Pustak //Polimeri. – 2009. – V.30. – P.183.
97. Obata, Y. The Effect of Talc on the Crystal Orientation in Polypropylene/Ethylene-Propylene Rubber/Talc Polymer Blends in Injection Molding /Yutaka Obata, Takashi Sumitomo, Toshikazu Ijitsu, Masatoshi Matsuda, Takao Nomura //Polymer Engineering and Science. – 41. – I. 3. – P.408.
98. Moritomi, S. Polypropylene Compounds for Automotive Applications /Satoru Moritomi, Tsuyoshi Watanabe, Susumu Kanzaki //R&D Report “SUMITOMO KAGAKU”. – 2010.
99. Shariatpanahi H., Nazokdast H., Dabir B., Sadaghiani K., Hemmati M. Relationship between interfacial tension and dispersed-phase

particle size in polymer blends. I. PP/EPDM // Journal of applied polymer science. – 2002. – Vol. 86. – P. 3148-3159.

100. Polypropylene composition having good transparency and improved impact resistance. Патент № 5541260 (США): МПК7 C08L23/08. Заявитель Anteo Pellicony, Antonio Ciarrocchi. Дата подачи заявки: 1995.3.06. Дата публикации: 1996.07.30

101. Edwin A. Murillo, Betty L. Lopez. Study of the impact resistance of physically and dynamically vulcanized mixtures of PP/EPDM // Macromol.Symp. – 2006 – P. 131-139.

102. Longxiang Tang, Baojun Qu, Xiaofeng Shen. Mechanical properties, morphological structure, and thermal behavior of dynamically photocrosslinked PP/EPDM blends // Journal of Applied Polymer Science. 2004. – Vol. 92. – P. 3371–3380

103. Кристаллизация полипропилена, модифицированного синтетическим этиленпропиленовым тройным каучуком/ Ю. В. Мясникова [и др.] // Пластические массы. – 2008. – №10. – С. 16-19

104. Прут, Э. В., Зеленецкий, А. Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе // Успехи химии. 70. 2001. С. 72-87

105. Byoung Chul Kim, Seung Sang Hwang. Toughening of PP/EPDM blend by compatibilization // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – Vol. 78. – P. 1267-1274

106. Zhanpai Su, Pingkai Jiang, Qiang Li. Mechanical properties and morphological structures relationship of blends based on sulfated EPDM ionomer and polypropylene // Journal of applied polymer science. 2004. – Vol. 94. – P. 1504-1510.

107. Mehrdad Yazdani-Pedram Raúl Quijada, Miguel A. López-Manchado. Use of monomethyl itaconate grafted poly(propylene) (PP) and ethylene propylene rubber (EPR) as compatibilizers for PP/EPR blends // Macromolecular Materials and Engineering. – 2003. – Vol. 288. – P. 875–885.

108. Тин Маунг Тве, Д.В. Болеева, И.Ю. Мамонова, Л.С. Шибряева, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова. Изучение свойств полипропилена, модифицированного этиленпропиленовыми каучуками // Пластические массы. 2007. №2. С. 36-39.

109. Некоторые особенности структуры и их влияние на термоокисление смесей изотактического полипропилена и этиленпропи-

ленового сополимера/ Л. С. Шибряева [и др.]// Пластические массы. – 2007. – № 4. – С. 17-22.

110. Ударопрочные полиолефиновые композиции. Патент № 2308470 (РФ): МПК7 C08L23/10. Заявитель Пелликони Антео, Анджелини Антонелла. Дата подачи заявки: 2003.06.11. Дата публикации: 2005.06.27

111. Nitta K., Shin Y., Hashiguchi H. Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene-propylene copolymers // Polymer. – 2005. – V. 46. – P. 965-975.

112. Inoue, T. Selective Crosslinking Reaction in Polymer Blends. III. The Effects of the Crosslinking of Dispersed EPDM Particles on the Impact Behavior of PP/EPDM Blends /T. Inoue, T. Suzuki //Journal of Applied Polymer Science. – 1995. – V.56. – P.1113.

113. Ma, Li-Feng Toughening of Polypropylene with β -Nucleated Thermoplastic Vulcanizates Based on Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Rubber Blends /Li-Feng Ma, Wei-Kang Wang, Rui-Ying Bao, Wei Yang, Bang-Hu Xie, Ming-Bo Yang, //Materials and Design. – 2013. – V.51. – P. 536-543.

114. Krisztina A. Vincze-Minya and Alois Schausberger. Influence of the phase morphology on the viscoelastic behaviour of polymer blends (PP-EPR) // Monatshefte für Chemie. – 2006. – V.137. – P. 911-918.

115. Yingzi Chen, Yurong Cao, Huilin Li. Effect of ultrasound on extrusion of polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blend: processing and mechanical properties // Journal of applied polymer science. 2003. – V. 90. – P. 3519-352.

116. Yingzi Chen and Huilin Li. Effect of ultrasound on extrusion of PP/EPDM blends structure and mechanical properties // Polymer engineering and science. – 2004. – V. 44. – P. 1509–1513.

117. Zaharecu T., Setnescu R., Jipa S., Setnescu T. Radiation processing of polyolefin blends. I. Crosslinking of EPDM–PP blends // Journal of applied polymer science. 2000. – V. 77. – P. 982-987.

118. Tortorella, N.F. High impact strength polymers having novel nano-structures produced via reactive extrusion. PhD thesis / N.F. Tortorella. Florida.: University. – 2005. – 288 p.

119. Заявка 2011/0118400 US, МПК C08K5/098, C08L23/30 A1. Process for Preparing Modified Polypropylene Compositions [Текст] / Pe-

ter Neuteboom: заявитель Saudi Basic Industries Corporation. – № 13/054607, заявл. 10.07.2009, опубл. 19.05.2011.

120. Chang Sik Ha Structure and Properties of dynamically cured EPDM/PP blends// Journal of applied polymer science. – 1986. – V. 32. – P. 6281-6297.

121. Byung Kyu Kim and Chi Hoon Choi Reactive extrusion of polyolefin ternary blends // Journal of applied polymer science. – 1996. – V. 60. – P. 2199-2206.

122. Заявка 2011/0118400 US, МПК C08K5/098, C08L23/30 A1. Process for Preparing Modified Polypropylene Compositions [Текст] / Peter Neuteboom: заявитель Saudi Basic Industries Corporation. – № 13/054607, заявл. 10.07.2009, опубл. 19.05.2011.

123. Патент 1354901 EP, МПК C08F10/06, C08F255/00, C08F255/02, C08F297/08, C08L23/10, C08L51/06. Propylene polymer composition with improved mechanical properties [Текст] / Reichelt Norbert, Pham Tung: заявитель Borealis GMBH. – № 20020008711, заявл. 18.04.2002, опубл. 22.10.2003.

124. Pham, T. Interfacial strengthening of high-impact polypropylene compounds by reactive modification /Tung Pham, Markus Gahleitner //Composite Interfaces. – 2005. – V. 12. – No. 8-9. – P.707.

125. Jain A. K., Nagpal A. K., Singhal R. Effect of dynamic cross-linking on impact strength and other mechanical properties of polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – V. 78. – P. 2089.

126. Snoopy George, L. Prasannakumari, Peter Koshy, K.T. Varughese, Sabu Thomas. Tearing behavior of blends of isotactic polypropylene and nitrile rubber: influence of blend ratio, morphology and compatibilizer loading.// Materials Letters. – 1996. – V.26. – №.1-2. – P.51-58.

127. Snoopy George, K. Ramamurthy, J.S. Anand, G. Groeninckx, K.T. Varughese, Sabu Thomas. Rheological behavior of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrylonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization.// Polymer, 1999. – V.40. – № 15. – P.4325-4344.

128. Jiongxi Pan, Haiqing Hu, Zhaoge Huang, Yuzhong Duan. The influence of compatibilizers on nitrile-butadiene rubber and polypropylene (NBR/PP) blends.// Polymer-plastics Technology and Engineering, 2001.- V.40. – № 5. – P.593-604.

129. H. Ismail, D. Galpaya, Z. Ahmad. The compatibilizing effect of epoxy resin (EP) on polypropylene (PP)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends.// *Polymer Testing*. – 2009. – V.28. – № 4. – P.363-370.
130. Пат. России 2138522 опубл. 27.09.1999 Способ получения термопластичной резиновой смеси.
131. Пат. России 2312872 опубл. 20.12.2007 Способ получения термопластичной резины.
132. Пат. США 4299931 опубл. 10.11.1981 Compatibilized polymer blends.
133. Пат. США 4355139 опубл. 19.10.1982 Compatibilized polymer blends.
134. Li-Feng Chen, Betty Wong, W.E. Baker. Melt grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene and reactive compatibilization of rubber toughened polypropylene.// *Polymer Engineering & Science*. – 1996.- V.36. – № 12. – P.1594-1607.
135. N.C. Liu, W.E. Baker. Basic functionalization of polypropylene and the role of interfacial chemical bonding in its toughening.// *Polymer*. –1994. – V. 35. – № 5. – P.988-994.
136. N.C. Liu, H.Q. Xie, W.E. Baker. Comparison of the effectiveness of different basic functional group for the reactive compatibilization of polymer blends.// *Polymer*, 1993. – V. 34. – № 22. – P.4680-4687.
137. Карпов, А.Г.. Маслостойкий динамический термоэластопласт на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена.// Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. – Казань. – 2008.
138. M. Hernandez, J. Gonzales, C.Albano, M. Ichago, D. Lovera. Thermal and mechanical characterization of PP/NBR blends.// *Rev. Fac. Ing. UCV*. – 2006. – V.21. – № 1.
139. Пат. CN 1252419 от 10.05.2000 г.
140. RU 2312872 от 20.12.07 г.
141. Thermoplastic Elastomers/ Geoffrey Holden, Hans R. Kricheldorf, Roderic P. Quirk. Hanser Verlag. – 2004.
142. B.G. Soares, M.S.M. Almedia, C. Ranganathaiian, M.V. Deepa Urs, Siddaramaiah. The characterization of PP-NBR blends by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS): The effect of composition and dynamic vulcanization.// *Polymer Testing*, 2007. – V.26. – № 1. – P.88-94.
143. B.G. Soares, M.S.M. Almedia, M.V. Deepa Urs, G.N. Kumaraswamy, C. Ranganathaiian, Siddaramaiah, R. Mauler. Influence of

curing agent and compatibilizer on the physicomachanical properties of polypropylene/nitrile butadiene rubber blends investigated by positron annihilation lifetime technique.// Journal of Applied Polymer Science, 2006. – V.102. –№ 5. – P.4672-4681.

144. Пат. US 4355139 от 19.10.82 г.

145. JP 2006008770 от 12.01.2006 г.

146. RU 2366671 от 10.09.2009 г.

147. Bluma G. Soares, Marlucy de Oliveira, Domenica Meireles, Alex S. Sirqueira, Raquel S. Mauler. Dynamically vulcanized polypropylene/nitrile rubber blends: The effect of peroxide/bis-maleimide curing system and different compatibilizing systems.// Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – V.110.- № 6. – P. 3566-3573.

148. CN 101205331 от 25.06.2008 г.

149. Пат. JP 2003246889 от. 05.09.2003 г.

150. Пат. RU 2269549C1 от 10.02.2006 г.

151. Патент JP 2003213048 от 30.07.2003 г.

152. Липатов, Ю.С.. Коллоидная химия полимеров-Киев: Наукова Думка. – 1984. – 344 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Модификаторы ударопрочности полипропилена	4
2. Взаимосвязь структурных параметров полимерных компонентов смесей полипропилен / эластомер с ударопрочностными и другими свойствами	8
3. Получение высокоударопрочного и высокотекучего полипропилена путем реакторного синтеза эластифицированных композиций полипропилена (реакторные ТРО)	16
4. Минералонаполненные ударопрочные композиции полипропилена	18
4.1 Характер влияния минеральных дисперсных наполнителей на ударопрочность и другие свойства полипропилена	20
4.2 Трехфазные ударопрочные системы полипропилен / эластомер / минеральный наполнитель	28
5. Реакционная экструзия и динамическая вулканизация гетерофазных смесей полипропилен/ неполярные эластомеры на основе сополимеров этилена как способ повышения их совместимости и улучшения комплекса характеристик этих материалов	37
6. Реакционная экструзия и динамическая вулканизация гетерофазных смесей полипропилена с полярным бутадиеннитрильным каучуком	50
7. Сравнительный анализ современных способов создания высокоударопрочных полипропиленовых компаундов	64
Библиографический список	68

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

*Светослав Исаакович Вольфсон
Юрий Михайлович Казаков*

УДАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ,
ПОЛУЧАЕМЫЕ КОМПАУНДИРОВАНИЕМ
ПОЛИПРОПИЛЕНА С ЭЛАСТОМЕРАМИ
И НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Редактор Л. Г. Шевчук

Подписано в печать 21.03.2018

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

4,88 усл. печ. л.

5,25 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68