

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Краснов Константин Владимирович

**Разработка композитов на основе термоэластопластов
с улучшенными эксплуатационными свойствами**

2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор,
Осипчик Владимир Семенович

Научный консультант:
кандидат технических наук,
Чалая Наталья Михайловна

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Стирольные и полиолефиновые термоэластопласты	9
1.2 Композиции на основе стирольных и полиолефиновых термоэластопластов.....	14
1.3 Исследование композиций на основе стирольных термоэластопластов	18
1.4 Исследование композиций на основе полиолефиновых эластомеров	23
1.5 Влияние состава композиции на горючесть изделий технического назначения.....	26
1.6 Технология получения композиций на основе термоэластопластов.....	29
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	38
2.1 Объекты исследования	38
2.1.1 Полипропилен.....	38
2.1.2 Стирол-этилен-бутилен-стирольный сополимер	39
2.1.3 Масло-мягчитель	39
2.1.4 Микрокальцит.....	40
2.1.5 Брусит	41
2.1.6 Полиолефиновые эластомеры.....	41
2.1.7 Малеинизированный полипропилен	43
2.1.8 Органобентонит.....	43
2.2 Способы изготовления композиций и образцов для исследования.....	44
2.2.1 Способ изготовления композиций	44
2.2.2 Способ изготовления образцов.....	45
2.3 Методы исследования.....	45
2.3.1 Определение деформационно-прочностных показателей	45
2.3.2 Определение показателя текучести расплава.....	45
2.3.3 Определение теплостойкости по Вика.....	46
2.3.4 Определение ударной вязкости по Изоду с надрезом.....	46
2.3.5 Определение твердости по Шору А	48

2.3.6	Определение стойкости к горению пластмасс	48
2.3.7	Дифференциальная сканирующая калориметрия	48
2.3.8	Определение релаксационных характеристик материала в режиме постоянной деформации	50
2.3.9	Оценка вертикального распространения пламени	51
2.3.10	Реологические исследования и определение энергии активации вязкого течения	51
2.3.11	Метод динамического механического анализа	52
2.3.12	Метод рентгеноструктурного анализа	53
3.	РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	55
3.1	Исследование влияния технологических параметров компаундирования на свойства модифицированной композиции	55
3.2	Исследование влияния добавок антипирена на свойства композиций на основе термоэластопластов	68
3.3	Исследование влияния полиолефиновых эластомеров на свойства композиций	82
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	99
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100
	ПРИЛОЖЕНИЕ	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в различных отраслях промышленности, в том числе для изделий строительного назначения. Такие материалы должны обладать хорошими прочностными свойствами, высокой эластичностью и деформационной способностью, атмосферо- и озоностойкостью, стойкостью к ударным нагрузкам, долговечностью и стойкостью к знакопеременным температурам. К таким материалам можно отнести композиции на основе термоэластопластов (ТЭП), особенно смеси стирольных термоэластопластов или полиолефиновых эластомеров с полипропиленом (ПП).

В связи с возрастающими требованиями к качеству продукции, применяемой в строительстве, композиционные материалы требуют дополнительной модификации для повышения уровня свойств. Это достигается за счет введения в них различных модификаторов и применения специальных технологических приемов получения композиционных материалов.

Степень разработанности темы. Смесевые композиции на основе полипропилена и термоэластопластов вызывают большой интерес у исследователей. Смеси полипропилена и стирол-этилен-бутилен-стирольного (СЭБС) ТЭП в области исследования морфологии и реологии изучались В. Ohlsson, J.Li, B.D.Favis, R.C. Willimse и др. Огнестойкие свойства композиций на основе СЭБС, наполненные гидроксидами металлов, изучены в работах W.D. Xiao, K.A. Kibble, L.X.Zhou и W.P.Zhou. Последнее время все больший интерес представляет использование в качестве антипиренирующих добавок нанонаполнителей на основе слоистых алюмосиликатов, при введении, которых в небольшом количестве, можно значительно повысить огнестойкость композитов (С.М. Ломакин, Г.Е. Заиков, Н. Qin, S. Zhang, C. Zhao, G. Hu, M. Yang). Реологические, физико-механические, термические свойства и морфология смесей

полипропилена и полиолефиновых эластомеров описаны A.L.N. Da Silva, M.C.G. Rocha, F.M.B. Coutinho, T. McNally, X.F. Zhang, J.W. Lim.

В значительной степени эти публикации охватывают только некоторые свойства композиций на основе полипропилена и ТЭП. Комплексный анализ влияния соотношений компонентов, технологии переработки на характеристики конечного продукта в научно-технической информации отсутствует. Вопросы возможности модификации композиций под конкретное применение также не нашли должного отражения в научно-технической литературе.

Цель и задачи диссертации заключаются в разработке рецептур композиционных материалов на основе ТЭП с использованием модифицирующих добавок, исследовании технологических, прочностных и эксплуатационных свойств материалов для изготовления деталей строительного назначения. В диссертационной работе проводились исследования в следующих направлениях: модификация полимерной композиции на основе смеси стирольных ТЭП и полипропилена для улучшения эксплуатационных и деформационно-прочностных свойств; снижение горючести композиций; замена стирольных ТЭП на полиолефиновые эластомеры для улучшения технологичности.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- впервые обнаружено увеличение стойкости к термоокислительной деструкции ПКМ на основе стирольных ТЭП, модифицированных малеинизированным ПП (ПП-п-МА) и органобентонитом, что связано с изменением их морфологии;

- методом сканирующей электронной микроскопии показано, что в композиции смесей СЭБС и ПП, содержащих микрокальцит, ПП-п-МА способствует снижению размеров агломератов наполнителя по сравнению с исходным составом, что позволяет сделать вывод о компатибилизирующем действии ПП-п-МА;

- предложена модель получения нанокompозита на основе стирольного термоэластопласта, модифицированного органоглиной;

- показано, что введение 4% органобентонита в ПП и стирольный ТЭП приводит к уменьшению скорости горения и снижению удельной площади сгорания материалов за счет образования коксового слоя, являющегося тепловым и диффузионным барьером на пути распространения фронта пламени;

- исследования свойств антипирированных композиций на основе полиолефиновых эластомеров показали, что по стойкости к горению они относятся к классу ПВ-0, в отличие от образца антипирированной композиции на основе маслонаполненного СЭБС, образцы которого сгорают.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основании научных результатов, полученных в рамках данного исследования, разработаны рецептурные составы композиционных материалов на основе ТЭП строительного назначения:

- материалы для производства оконных уплотнителей с повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции на основе СЭБС, модифицированного ПП-п-МА;

- материалы для кабельно-проводниковой продукции и для кровельных мембран из полиолефиновых и стирольных термоэластопластов с пониженной горючестью.

Получен акт о внедрении результатов диссертации от ООО «Поликом» от 19 апреля 2023г.

Методология, объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования использованы ПП марки 1270, стирол-этилен-бутилен-стирольный сополимер марки Kraton G1651 (СЭБС), полиэтиленовые термоэластопласты: этилен-бутеновый сополимер Engage 7447 (ЭБС), этилен-октеновый сополимер Lucene LC 170 (ЭОС), пропилен-этиленовый сополимер Vistamaxx 6102 (ПЭС). В качестве модификатора использовали гомополимер пропилена с привитыми малеиновыми группами марки Polybond 3200 (ПП-п-МА). В качестве пластификатора стирольных ТЭП - вазелиновое масло МХ 300. В качестве наполнителя использовали микрокальцит РМ-2. В качестве антипирена использовали брусит – гидроксид магния марки «Экопирен 3,5», а также

модифицированный четвертичными аммонийными солями монтмориллонит марки «Органобентонит» ООО «Консит-А».

Композиции изготавливали следующим образом: компоненты механически перемешивались в лопастном смесителе, затем полученную смесь компаундировали в расплаве на двухшнековом экструдере со стренговой грануляцией. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением.

Определение деформационно-прочностных показателей, показателя текучести расплава, теплостойкости по Вика и ударной вязкости по Изоду с надрезом проводили по стандартным методикам ГОСТ. Теплофизические характеристики материалов и стойкость к термоокислительной деструкции изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch Polyma DSC 214. Динамический механический анализ (ДМА) проводили на ротационном вискозиметре AR2000ex. Морфологию и структуру материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL 1610LV, а также методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке D8 ADVANCE Bruker в области углов рассеяния 2θ 1–30°. Горючесть оценивалась по методике ГОСТ 28157, а также по разработанным методикам.

Положения, выносимые на защиту.

- разработка модифицированных композиционных материалов на основе ТЭП с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками;
- выявление влияния добавок нанонаполнителя на деформационно-прочностные свойства композиций на основе стирольных ТЭП;
- исследование влияния антипирирующих добавок на скорость горения композиций;
- изучение процессов термоокисления композитов на основе стирольных ТЭП, модифицированных малеинизированным полипропиленом, а также композитов, модифицированных органобентонитом;
- изучение влияния типа полиолефиновых эластомеров на свойства композиций.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов подтверждается согласованностью с общепринятыми теоретическими положениями, а также применением современных методов исследований, таких как динамический механический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ, реологические и физико-механические испытания.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: XIV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018» (Москва, 2018 г.); XXIV Международная научно-практической конференция «Актуальные вопросы современной науки и образования» (Пенза, 2022 г.); XXV Международная научно-практической конференция «Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития» (Петрозаводск, 2022 г.); L Международная научно-практическая конференция «Российская наука в современном мире» (Москва, 2022 г.); CXXXI Международная научно-практическая конференция «Инновационные подходы в современной науке» (Москва, 2022 г.).

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 8 публикациях, в том числе в 2 статьях, индексируемых в международной базе Scopus, 1 статья в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях международного уровня: опубликовано 5 работ в материалах международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, характеристики объектов и методов исследования, обсуждения результатов, заключения, списка литературы из 93 наименований. Работа изложена на 110 страницах печатного текста, содержит 20 таблиц, 52 рисунка и 1 приложение.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Стирольные и полиолефиновые термоэластопласты

Стирол-этилен-бутилен-стирольный сополимер (СЭБС) принадлежит к семейству стирольных блок сополимеров, которое является самым крупнотоннажным среди термоэластопластов. Другими двумя главными типами стирольных блок сополимеров являются следующие: стирол-бутадиен-стирольный (СБС) и стирол-изопрен-стирольный (СИС) блоксополимеры.

СБС и СИС получают анионной сополимеризацией бутадиена или изопрена со стиролом в присутствии инициатора. Средний – полибутадиеновый блок в СБС представляет собой статистическую смесь двух структурных форм молекул – 1,4- и 1,2- изомеров. СЭБС получают из СБС путем селективной гидрогенизации последнего. СЭБС более жесткий по сравнению с СБС и СИС из-за большего числа переплетений цепи в этилен-бутиленовом блоке. Благодаря насыщенным связям СЭБС обладает большей стойкостью к озону и ультрафиолету, а также теплостойкостью по сравнению с СБС и СИС [1].

Сегменты полистирола и этилен-бутилена в СЭБС несовместимы и формируют двухфазную систему, которая сохраняется даже в расплаве ниже определенной температуры. Одна фаза - низкомолекулярная и легко деформируемая, а вторая – жесткая, выполняющая функции связи между упруго-эластичными зонами. Такие свойства обуславливают возможность изменения внутренних механических характеристик ТЭП от упруго-эластичного полимера до полимерной жидкости [2]. В зависимости от содержания стирола в сополимере возможны различные структуры двухфазной системы [3,4]. Полистирольные домены имеют тенденцию к кластеризации в виде твердых доменов в мягкой этилен-бутиленовой матрице. Они связывают концы этилен-бутиленовой цепочки, образуя взаимосвязанную сеть. При нагревании эти домены размягчаются и сополимер становится жидким; при охлаждении домены снова становятся жесткими, сеть восстанавливает свои прочностные характеристики и полимер снова становится

эластичным [1]. Молекулярная и структурная формула СЭБС представлены на рисунке 1.1.1.

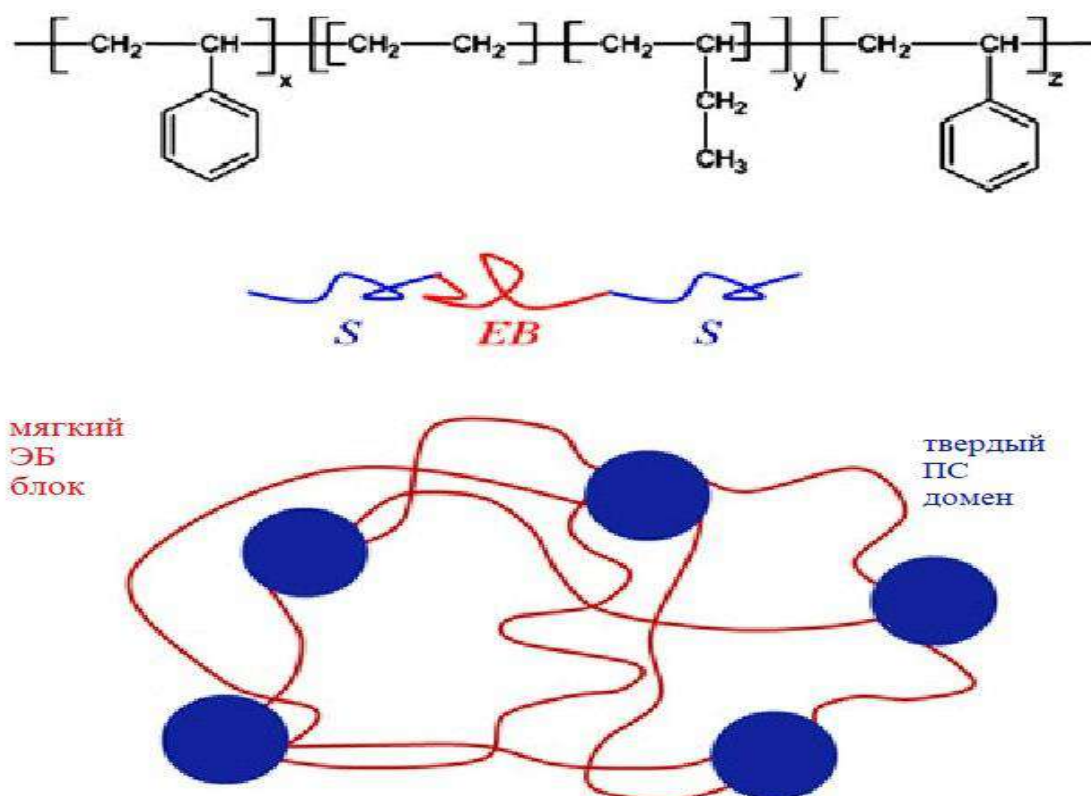


Рисунок 1.1.1 – Молекулярная и структурная формула СЭБС

При температурах выше температуры стеклования (T_c) и температуры плавления ($T_{пл}$) жесткого блока происходит их размягчение и плавление, что позволяет перерабатывать эти материалы в виде расплава [5,6]. При охлаждении или испарении растворителя жесткая фаза затвердевает и ТЭП имеет свойства эластомера и быстро восстанавливает форму после растяжения или сжатия [7]. Предельная температура применения ТЭП – температура плавления полимерной фазы. Минимальная температура применения ТЭП значительно ниже этого предела и ограничивается способностью полимера выдерживать окислительную и химическую деструкцию, которая значительно повышается при высоких температурах. Температуры стеклования и плавления основных стирольных термоэластопластов приведены в таблице 1.1.1.

Таблица 1.1.1 – Температуры стеклования и плавления твердой и мягкой фаз стирольных ТЭП

Термоэластопласт	T_c мягкой фазы, °С	T_c или $T_{пл}$ (для смесей, содержащих полипропилен*)
SBS	-90	95
SIS	-60	95
SEBS	-55	95 и 165*

Блок-сополимеры, такие как СБС, СИС и СЭБС, характеризуются температурой разупорядочивания или температурой микрофазового перехода. Это температура, при которой микрофазное разделенное состояние переходит в однофазное состояние. Степень микрофазного разделения для данного блоксополимерного состава определяется общей степенью полимеризации и параметром Флори-Хаггинса. Температура разупорядочивания характерна для данного сочетания χN (χ – параметр взаимодействия сегментов, N – степень полимеризации цепочки блоксополимера). Экспериментально показано, что симметричная триблоксополимерная система становится упорядоченной, когда произведение χN равно 18 [8,9].

Полиолефиновые эластомеры (ПОЭ) являются относительно новым классом полимеров, которые появились благодаря использованию металлоценовых катализаторов полимеризации. Представляя один из самых быстрорастущих классов синтетических полимеров, ПОЭ могут заменить целый ряд общих полимеров, включая этилен-пропиленовые каучуки, этиленвинилацетат, стирольные блок-сополимеры и поливинилхлорид. ПОЭ совместимы с большинством полиолефиновых материалов, являются отличным модификатором для пластмасс. Появление этих продуктов на рынке позволило значительно расширить ассортимент ПКМ, получаемых методом компаундирования. Менее чем за десять лет ПОЭ стали важным материалом для автомобильной промышленности (изготавливают уплотнительные элементы автомобилей, а также применяют в качестве модифицирующих добавок полимерных композиционных материалов на базе ПП), кабельно-проводниковой продукции, экструзионных и формованных

изделий, пленочных изделий, медицинских товаров, клеев, обувных композиций и вспененных материалов.

Большинство коммерчески доступных ПОЭ представляют собой сополимеры этилена-бутена или этилена-октена. Сегодня доступен широкий ассортимент продуктов со свойствами полимеров от аморфных до кристаллических и от низко до очень высоких молекулярных. Полиолефиновые эластомеры представляют собой сополимеры этилена и другого альфа-олефина, такого как бутен или октен. Металлоценовый катализатор селективно полимеризует этиленовую и сомономерную последовательности, и увеличение содержания сомономера позволяет получить полимеры с более высокой эластичностью, так как включение сомономера снижает кристалличность полиэтилена. Кроме того, молекулярный вес сополимера определяет его технологические характеристики и эксплуатационные свойства конечного продукта. Полимеры с более высокой молекулярной массой, характеризуются более высокой ударной вязкостью. Металлоценовые катализаторы содержат переходный металл (обычно металл группы 4В, такой как Ti, Zr или Hf), зажатый между одной или несколькими циклопентадиенильными кольцевыми структурами с образованием стерически затрудненного участка полимеризации [10].

Этот уникальный катализатор обеспечивает один центр полимеризации вместо множества центров традиционных катализаторов и предоставляет возможность адаптировать молекулярную архитектуру сополимеров этилена. Металлоценовый катализатор может быть использован в ряде процессов полимеризации, включая суспензионные, растворные и газофазные операции. Катализатор обычно сначала смешивают с активатором или сокатализатором, который может значительно повысить эффективность полимеризации – до миллиона единиц полимера на единицу катализатора [11]. Очень низкие уровни каталитической смеси постоянно дозируют в реактор вместе с заданным соотношением этилена и сомономера. Молекулярный вес полимера продолжает увеличиваться при полимеризации этилена и сомономера на участке катализатора

до наступления дезактивации катализатора или обрыва цепи при введении водорода в реактор [12].

По структуре ПОЭ похожи на СЭБС тем, что в них жесткие блоки также группируются в домены. Однако такие домены являются кристаллическими, а домены, образуемые полистирольными блоками, – стеклообразными.

Схематическая структура ПОЭ приведена на рисунке 1.1.2.

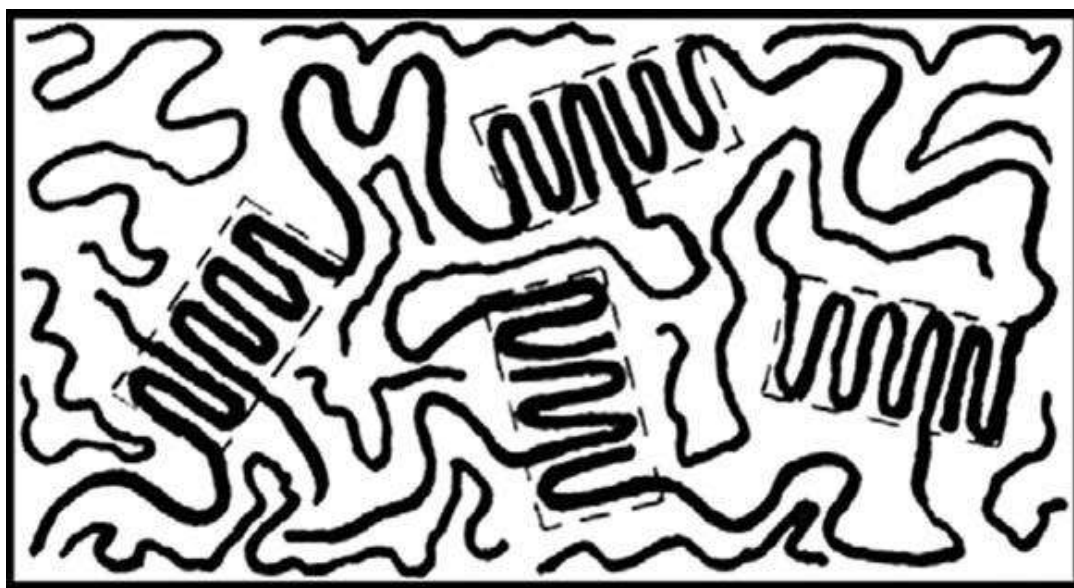


Рисунок 1.1.2 – Схематическая структура ПОЭ

Основные характеристики этилен-октенового (ЭОС), этилен-бутенового (ЭБС) и пропилен-этиленового сополимеров приведены в таблице 1.1.2.

Таблица 1.1.2 – Основные характеристики ЭОС, ЭБС и ПЭС

	ЭОС	ЭБС	ПЭС
Плотность	0,85 – 0,9	0,86 – 0,89	0,82 – 0,89
Твердость	54 – 90	43 – 85	62 – 96
Температура плавления	38 – 104	30 – 67	30 – 52*
Температура кристаллизации	-58 – -32	-58 – -39	-35 – -16
Степень кристалличности	13 – 34	12 – 28	12 – 35

* Температура размягчения по Вика

1.2 Композиции на основе стирольных и полиолефиновых термоэластопластов

Как большинство обычных вулканизирующихся каучуков и в отличие от большинства термопластичных материалов, блоксополимеры полистирол-эластомер редко используются на практике в качестве чистых материалов. Для достижения определенных характеристик и выполнения требований каждого конкретного случая конечного применения материалы смешивают с другими полимерами, маслами, смолами, наполнителями и т.д. Практически во всех случаях конечные материалы содержат менее чем 50% блок-сополимеров. Изучение конечного применения в действительности представляет собой определение возможности смешения материалов для достижения необходимых свойств [13].

Масла и смолы могут добавляться к эластомерной фазе для смягчения или повышения клейкости. Благодаря гибкой структуре стирольные блок-сополимеры совместимы со многими пластмассами, в т. ч. полиолефинами, стирольными полимерами и инженерными пластиками (ПА, ПБТ и др.). Даже небольшие добавки стирольных блок-сополимеров к инженерным пластикам улучшают их гибкость и стойкость к удару при минусовых температурах

Масла улучшают перерабатываемость, уменьшают твердость и стоимость композиции. Парафиновые масла являются предпочтительными, потому что они более совместимы с этилен-бутиленовым блоком, чем нафтеновые масла, используемые в аналогичных композициях на основе СБС. Масла с высоким содержанием ароматических веществ не совместимы с этилен-бутиленовым блоком. Также необходимо учитывать цвет и стабильность масел. При переработке при температурах, превышающих 230°C, следует применять масла с более высокой температурой вспышки, чтобы обеспечить безопасность производства, а также минимизировать образование дыма. При этом следует учитывать вязкость масел. Масла с низкой вязкостью обычно легче вводить, но из-за повышения волатильности, они имеют склонность к миграции на поверхность в готовой

композиции. Вязким маслам обычно требуется больше времени на поглощение и гомогенизацию, но они проявляют меньшую склонность к миграции.

Полипропилен как добавка действует двумя различными способами, улучшая свойства композиций. Во-первых, это дает лучшую перерабатываемость в композициях. Во-вторых, когда композиции перерабатывают под воздействием высоких сдвиговых деформаций и затем быстро охлаждают (например, литье под давлением или экструзия) полипропилен и смесь СЭБС/масло образуют две непрерывные фазы. Полипропилен не растворим при температуре эксплуатации и имеет относительно высокую температуру плавления около 165°C. Таким образом, непрерывная полипропиленовая фаза значительно улучшает как стойкость к растворителям, так и верхнюю температуру эксплуатации этих композиций.

Полипропилен повышает твердость, прочность и модуль упругости при растяжении, но уменьшает удлинение, упругость и другие характеристики эластичности ТЭП.

В настоящее время доступно множество различных типов наполнителей. Наполнители служат для корректировки внешнего вида, стабилизации размерных характеристик, увеличения поглощения масла и снижения себестоимости.

Карбонат кальция является очень распространенным наполнителем. В композициях с СЭБС для лучшего распределения рекомендуется использовать микрокальцит со средним размером частиц в диапазоне от 5 до 10 мкм. Введение наполнителя снижает прочность и удлинение при разрыве, при этом введение 100-200 массовых частей (м.ч.) наполнителя незначительно увеличивает твердость и жесткость композиции.

Изменение содержания масла и полипропилена позволяет варьировать свойства полимерного композиционного материала [14]. На рисунке 1.2.1 представлена контурная диаграмма зависимости твердости от содержания полипропилена и масла в композиции на основе СЭБС. Как видно из диаграммы, при разном соотношении количества масла и полипропилена, но при одинаковом количестве стирольного блок-сополимера, можно получить композиции с

одинаковой твердостью, но необходимо отметить, что деформационные и реологические свойства полученных композиций могут при этом сильно отличаться.

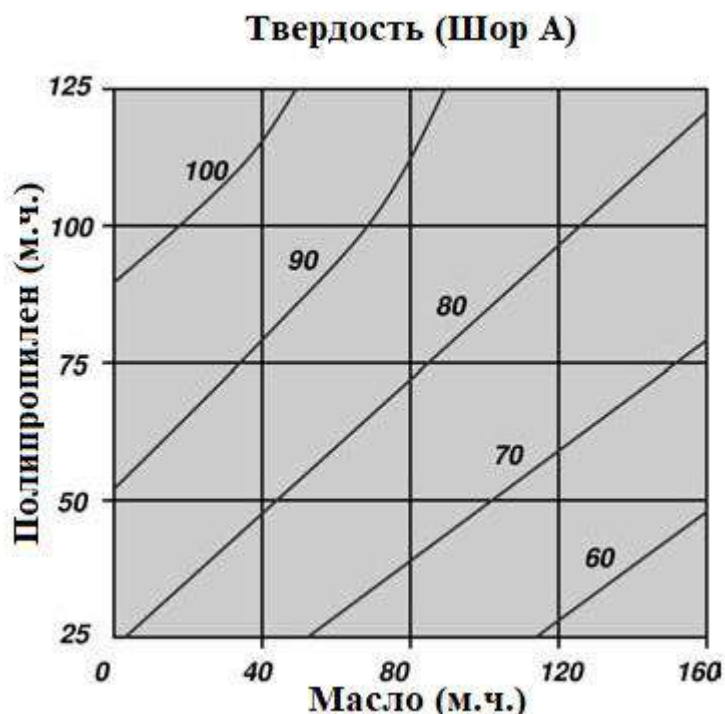


Рисунок 1.2.1 – Контурная диаграмма зависимости твердости композиции на основе СЭБС (содержание СЭБС везде 100 м.ч.) от содержания полипропилена и масла

Для производства экструзионных изделий с высокими деформационными свойствами используют композиции на основе СЭБС, содержащие на 100 м.ч. стирольного-блок-сополимера 70-150 м.ч. парафинового масла и 5-50 м.ч. полипропилена. Также в композицию в качестве инертного наполнителя вводили карбонат кальция [15,16].

Полиолефиновые эластомеры в последнее время все активнее используются, как замена этилен-пропиленового каучука. Большое количество производимого ПОЭ используется для модификации ударных характеристик полипропилена. Типичным примером такого использования являются ПОЭ композиции для изготовления бампера, внутренних и внешних деталей автомобиля. Состав ингредиентов таких композиций обычно включает: полипропилен, который обеспечивает жесткость и температурную стабильность; полиолефиновый

эластомер (ЭОС или ЭБС), который дает гибкость и увеличивает ударные характеристики; тальк или другие минеральные наполнители, которые придают жесткость и стабильность размеров, и другие добавки (антиоксиданты, пластификаторы и прочее) [17].

Гибкие композиции на основе ПОЭ, напротив, содержат в качестве основной фазы эластомер ПОЭ с добавлением ПП для улучшения температурной стабильности [18]. Типичная рецептура состоит из полимерной матрицы, содержащей 70% полиолефинового эластомера и 30 % полипропилена, наполнителя и стабилизирующих добавок для удовлетворения требований по эксплуатационным и технологическим характеристикам. Этот тип компаунда может быть экструдирован в лист и термоформован для использования в отделке салона автомобиля, для замены используемых в настоящий момент композиций из поливинилхлорида, кожи и термопластичных полиуретанов [18].

В патентной литературе описаны составы и для других применений. Для производства кровельных мембран, где требуется в сочетании с необходимой прочностью высокая гибкость материала, традиционно использовали полукристаллический полиолефиновый материал, такой как полиэтилен или полипропилен, который обеспечивает механическую прочность и устойчивость к изменению температуры, и смешивали с гибким компонентом смеси. Этот гибкий компонент смеси смешивается или, по меньшей мере, совместим с полиолефином. Компоненты гибкой смеси представляют собой, среди прочего, этилен-пропилен-диеновый каучук или этилен-н-алкеновые сополимеры. В [19] в качестве гибкого эластомерного компонента предлагается использовать ПЭС в количестве 40-75%, а также полипропилен в количестве 25-60%. Также были разработаны композиции для кровельных мембран с использованием в качестве огнезащитной добавки гидроксида магния [20].

Композиции, содержащие ПОЭ и ПП, используются для изолирования токопроводящих жил при производстве гибких кабелей. Состав композиций в зависимости от необходимой твердости состоит из 60-80% ЭОС и 20-40% ПП. В

качестве антипиренов в различных вариантах композиции используются гидроксиды магния и алюминия [21].

1.3 Исследование композиций на основе стирольных термоэластопластов

Количество представленной литературы по смесям СЭБС/ПП/масло довольно ограничено. Большинство исследований посвящено использованию СЭБС в качестве компатибилизатора [22-25]. Результаты исследования СЭБС в качестве компонента в смесях с синдиотактическим полистиролом опубликованы в статье [26]. СЭБС применяется для модификации и создания композиций с полиэтиленом, иономерами, полипропиленом [27-33] полистиролом [34] поли 2,6-диметил-1,4-фениленоксидом [35].

СЭБС, являющийся блок-сополимером, может проявлять различную морфологию и свойства в зависимости от соотношения полистирола и этилена и бутилена. Например, чем выше соотношение твердый полистирол и каучуковая фаза, тем тяжелее и жестче образующийся сополимер [36].

В работе [37] приведено сравнительное исследование смесей СЭБС с синдиотактическим и изотактическим ПП. Композиции с синдиотактическим ПП оказались более мягкими, с худшими механическими свойствами по сравнению с соответствующими смесями с изотактическим ПП. Отмечалось, что морфология смесей в обоих случаях подобна. Молекулярный вес ПП может оказывать влияние на морфологию смеси. Однако, в [37] при изучении морфологии смесей 34,5 масс.% СЭБС/34,5 масс.% ПП/ 31 масс.% масло, в которых использовалось две марки полипропилена с ПТР 1,5 и 20, было установлено, что в обоих случаях сформировались две непрерывные фазы. Таким образом, на формирование двух непрерывных фаз не влияют изменения молекулярной массы ПП.

Смеси могут быть получены путем литья в растворе или смешивания в расплаве. Метод литья в растворе для приготовления смеси СЭБС / ПП описан в

работе [37]. В этом методе СЭБС и ПП растворяли в кипящем толуоле, чтобы получить прозрачный раствор, который затем осаждали в метаноле. Описано влияние температуры литья на морфологию пленки СЭБС [38].

В работе [39] было продемонстрировано влияние метода получения композиции на диапазон состава, в котором наблюдается формирование взаимопроникающей сетки. Композиция состава 75 масс.% ПП/13,3 масс.% СЭБС/11,7 масс.% масла компаундировали на двухшнековом экструдере, а также на смесителе закрытого типа. Установлено, что только 28% СЭБС и технологического масла может быть экстрагировано ксилолом из смеси, полученной на двухшнековом экструдере, в то время как из композиции, приготовленной на смесителе закрытого типа, может быть извлечено 60% СЭБС и масла. Это показывает, что уровень непрерывности фаз была выше при подготовке в смесителе закрытого типа.

Сообщалось, что смеси СЭБС с ПП и маслом образуют непрерывную двухфазную морфологию при содержании ПП от 10 до 55% по массе [39]. Непрерывную двухфазную морфологию труднее охарактеризовать по сравнению с морфологией дисперсной фазы. Различные характеристики методов анализа непрерывных структур описаны в [40]. В большинстве случаев непрерывные двухфазные морфологии обнаруживаются с помощью комбинации электронной микроскопии и исследования экстракцией растворителем [41,42]. Причины непрерывной двухфазной морфологии в широком диапазоне концентраций смесей СЭБС/ПП/масло полностью не изучены. По мнению авторов [39,43], причина такой морфологии – смешиваемость (miscibility) блоков этилен-бутилена СЭБС и ПП в расплаве. В диапазоне концентраций компонентов, в котором матрица СЭБС может принять в себя весь полипропилен и масло без разрушения полистирольных связей, кристаллизация ПП должна приводить к образованию твердых смесей с непрерывной двухфазной структурой. Более фундаментальное исследование структуры СЭБС/ПП смеси были выполнено в работах [44,45]. Их исследование показало, что стабильность непрерывной двухфазной структуры связана со сложной комбинацией параметров, а именно:

1. низкое межфазное натяжение между ПП и СЭБС (0,9 мН / м);
2. наличие физических взаимодействий через стирольную фазу при смешивании в расплаве с ПП.

Диапазон формирования непрерывной фазы связан с температурой смешения. Стабильные, непрерывные двухфазные морфологии были обнаружены в широком диапазоне концентраций компонентов, когда температура смешения была ниже температуры разупорядочивания СЭБС. Морфология была стабильной даже после отжига. Смешивание при температуре выше температуры разупорядочивания также приводит к формированию непрерывной двухфазной структуры в достаточно широком диапазоне концентраций, но после отжига, проводимого при этих температурах, диапазон значительно уменьшается.

Механизм образования и устойчивости непрерывных структур был исследован в [41,42,44,45]. По мнению этих авторов, для формирования непрерывной двухфазной морфологии требуется наличие стабильных взаимосвязанных удлиненных структур. Наличие физических взаимодействий стабилизирует эти структуры, а напряжение, возникающее из-за различий в межфазном натяжении, вызывает разрушение этих структур [46,47]. В работах [44,45] также изучали механизм распада волокон разных полимеров, встроенных в матрицу СЭБС при разных температурах. Полимер с наименьшей разницей в межфазном натяжении оказался наиболее устойчивым к разрушению. Это показывает, что непрерывные фазовые морфологии в смесях СЭБС/ПП являются стабильными в широких диапазонах концентраций компонентов и условий переработки и в основном обусловлены низким межфазным натяжением.

И-за высокой вязкости расплава СЭБС трудно перерабатывается в смеси без использования пластификатора – масла-мягчителя, поскольку реологические свойства расплава очень важны. Возможность регулировать реологическое поведение чистого СЭБС описано в работах [43-45, 48]. Зависимость вязкости от скорости сдвига подчиняется степенному закону выше скорости сдвига 100 с^{-1} . Добавление масла в СЭБС значительно снижает вязкость. Этот эффект может быть связан с комбинированным эффектом снижения вязкости матрицы этилен-

бутилена и повышенной склонностью доменов полистирола разрушаться при высоких усилиях сдвига. Добавление ПП к смеси СЭБС/масло приводит к еще более выраженному снижению вязкости. В отличие от термопластичных вулканизаторов правило Кокса-Мерца может быть применено к этим системам. В некоторых композициях [43] может быть достигнута вязкость, подобная вязкости чистого полипропилена, и даже ниже. В соответствии с работой [43] реологическое поведение контролируется жидкой фазой, обогащенной ПП, которая вследствие присутствия масла имеет более низкую вязкость, чем у чистого ПП расплава. Это технологически очень важно для литья под давлением и экструзии. Литье под давлением и экструдированность этих смесей также были изучены в исследовании [46]. Твердые экструдаты из капиллярного реометра были насыщены ПП и не содержали крупных доменов СЭБС. Пластины, отлитые под давлением, имели сходную морфологию поверхности, хотя в этом случае более крупных доменов эластомерной фазы не обнаружено. Это показывает, что смесь подвергается воздействию фазовой сегрегации в потоке во время заполнения формы. Линии холодного спая в образцах, полученных литьем под давлением, изготовленных из смеси с непрерывной морфологией, не оказали заметного влияния деформационно-прочностные свойства или ударную вязкость.

Исследования [43] показали, что смеси, в которых фазы СЭБС и ПП являются непрерывными, ведут себя иначе, чем смеси, в которых одна из фаз является прерывистой. Например, в композиции состава 56,8 масс.% ПП, 22,7 масс.% СЭБС и 20,5 масс.% масла было обнаружено, что только 56 масс.% фазы СЭБС экстрагируется ксилолом, что показывает, что СЭБС фаза была диспергирована. На кривой напряжение-деформация наблюдается характерный предел текучести и формирование шейки. Композиции, в которых фазы СЭБС и ПП были сплошными, показали резиноподобное поведение формы кривой напряжение-деформация.

Было установлено, что степень кристалличности ПП в смесях не зависит от структуры смеси. Температура плавления ПП снижалась с уменьшением содержания ПП. Считалось, что это уменьшение - результат двух факторов:

а) взаимодействие ПП с маслом; б) смешиваемость ПП с СЭБС и маслом в расплавленном состоянии с образованием однородной фазы [43].

Распределение масла между СЭБС и ПП фазой можно рассчитать, сравнивая сдвиги температуры стеклования тройных смесей с бинарными смесями ПП-масла и СЭБС-масла [39]. Расчеты показали, что коэффициент распределения между ПП и СЭБС имел среднее значение 0,35 в резиноподобном состоянии. Коэффициент распределения зависит от состава, изменяясь с 0,47 при 90% ПП до 0,33 при 10% ПП. В работе [49] использовали диэлектрическую спектроскопию, чтобы определить распределение масла при температуре окружающей среды. Расчеты показали, что коэффициент распределения составляет порядка 0,57-0,63. Коэффициент распределения слегка увеличивается с увеличением содержания ПП и остается постоянным при изменении содержания масла.

В работе [50] исследовалось влияние наполнителя на свойства композиции, содержащей 100 м.ч. СЭБС, 35 м.ч. масла и 20 м.ч. полипропилена. В качестве наполнителей использовались марки микрорамора с разным средним размером частиц. Было установлено, что независимо от среднего размера частиц, увеличение содержания микрорамора снижает прочность на разрыв и на раздир. Также с помощью сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология образцов, содержащих 30 м.ч. микрорамора. Образцы, полученные литьем под давлением, помещали в жидкий азот и хрупко разрушали. Поверхность микрорамора была не полностью покрыта полимером. Кроме того, существуют полости между поверхностями частиц кальцита и полимера. Это ясно указывает на отсутствие взаимодействия кальцита с полимером. Таким образом, результаты работы показали, что микрокальцит целесообразно использовать только для удешевления композиции без улучшения физико-механических свойств.

1.4 Исследование композиций на основе полиолефиновых эластомеров

В последнее время этилен - α -олефиновые сополимеры, особенно этилен-октеновые сополимеры (ЭОС), производимые по технологии металлоценов, привлекли значительное внимание исследователей благодаря узкому молекулярно-массовому распределению, высокому содержанию сомономера и гранулированной форме, что позволяет ускорить смешивание, расширить возможности переработки [51-55]. Реологические, механические, термические, морфологические свойства и поведение хрупко-пластичного перехода смесей ПП/ЭОС изучались некоторыми исследовательскими группами [51-59]. Морфологические исследования [51] показали, что двухфазная непрерывная морфология может наблюдаться в композициях, содержащих от 50 до 60 масс.% ЭОС.

Изменение температуры стеклования ПП и ЭОС в смесях ПП/ЭОС проиллюстрировано на рисунке 1.4.1.

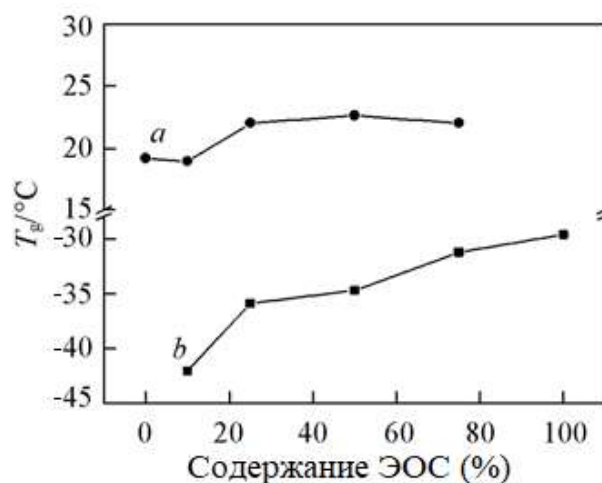


Рисунок 1.4.1 – Изменение температуры стеклования ПП(а) и ЭОС (b) в смесях ПП/ЭОС

Как правило, температуры стеклования двух компонентов в смесях с частичной совместимостью имеют тенденцию сдвигаться друг к другу. Однако, как показано на рисунке 1.4.1, T_g фазы ПП в смеси смещается в сторону высокой

температуры с увеличением содержания ЭОС, в то время как T_c фазовых сдвигов ЭОС, к низкой температуре с увеличением содержания ПП. Авторы [52] объяснили, что такое поведение основано на том факте, что эластомер имеет более высокий коэффициент теплового расширения, чем ПП. Охлаждение смеси приводит к отрицательному гидростатическому давлению, приложенному к эластомерной фазе, и генерируемые тепловые напряжения увеличивают свободный объем эластомера и уменьшают T_c эластомерной фазы. Кроме того, добавление ЭОС увеличивает точки запутывания между длинными макроцепями ЭОС и ПП, а ЭОС действует как зародышеобразователь, регулируя кристаллизацию ПП и увеличивая количество сферолитов ПП в смесях [58]. Это приводит к ограничению движения полипропиленовых цепей и увеличению T_c ПП в смесях с увеличением содержания ЭОС.

С другой стороны, ЭОС обладает слабой способностью к кристаллизации, кристаллические домены ЭОС ограничивают движение сегментов цепей аморфных ЭОС. ПП цепи или сегменты, проникающие в фазы ЭОС, подавляют кристаллизацию ЭОС, приводя к снижению кристалличности ЭОС и затем уменьшая ограничивающее взаимодействие с аморфными сегментами ЭОС кристаллическими доменами ЭОС. Кроме того, согласно теории разделения фаз, граница раздела фаз между ПП и ЭОС зависит от размера зоны дисперсной фазы ЭОС. Чем выше содержание ЭОС в смесях, тем больше размер зоны дисперсной фазы ЭОС и тем легче цепи ПП проникают в домены ЭОС, образуя больше точек зацеплений для ограничения движения сегментов цепи ЭОС за счет жесткого ПП. Эти два фактора приводят к сдвигу T_c фазы ЭОС в смесях к высокой температуре с увеличением содержания ЭОС. Это соответствует поведению стеклования смеси ПП/ЭПДМ [52].

В целом, в смесях наблюдается сильное взаимодействие между ПП и ПОЭ, что приводит к их частичной совместимости. Результаты согласуются с анализом СЭМ и реологическим поведением [55,58].

Влияние короткоцепочечных разветвлений и типа сомономеров на межфазное натяжение, зародышеобразование и кристаллизацию смесей ПП/ЭОС также было

исследовано в работах [53,59]. Морфология, механические, ударные, термические свойства и первичное поведение ДМА смесей ПП/ЭОС приведено в работе [55]. Авторы [60] исследовали вызванную сдвигом кристаллизацию смесей ПП/ЭОС с помощью оптической микроскопии *in situ* и стадии горячего сдвига при различных тепловых и сдвиговых историях. Авторы [58] также изучали неизотермическую кристаллизацию и кристаллическую структуру смесей ПП/ЭОС с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, широкоугольной рентгеновской дифракции и поляризационной оптической микроскопии. Они обнаружили, что при низком содержании ЭОС уменьшается кажущийся инкубационный период и кажущийся общий период кристаллизации ПП в смесях из-за гетерогенного зародышеобразования ЭОС, и небольшие количества кристаллов β - формы ПП образуются из-за присутствия ЭОС. Однако добавление высокого количества ЭОС уменьшает подвижность сегментов цепи ПП и замедляет кристаллизацию ПП из-за сильного межмолекулярного взаимодействия ПП-ЭОС и переплетения цепей.

В работе [61] исследовались смеси ПП/ЭОС в широком диапазоне изменения состава (от 10 до 90 масс.%) с уклоном на механические свойства. При низком содержании ПП (0–20 масс.%) остаточная деформация и напряжение при заданной деформации близки к таковым для чистого ЭОС. Резкое увеличение этих значений наблюдалось для концентраций 20–50 масс.% ПП. Значения модуля упругости были близки к значениям чистого ЭОС в диапазоне 0–25 масс.% ПП. Затем значения начинают увеличиваться почти линейно с увеличением содержания ПП. Механические свойства смеси коррелировали со структурой, наблюдаемой с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). При 20 масс.% ПП присутствуют частицы ПП круглой формы, равномерно распределенные в матрице ЭОС. Когда содержание ПП увеличилось до 30 масс.%, форма частиц ПП изменилась на удлиненную. В случае 40 масс.% ПП структура напоминает непрерывную. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) выявила характер отличного упругого поведения ЭОС. Кристаллы ЭОС в количестве 7 масс.% действуют как точки связывания для аморфных цепей.

1.5 Влияние состава композиций на горючесть изделий технического назначения

Быстрое проникновение синтетических полимеров на рынок товаров значительно повысило «риск пожара» и «опасность от пожара», то есть, вероятность возникновения пожара и его последствия для людей и сооружений.

Чтобы эффективно использовать полимеры, в базовые полимерные составы должны добавляться антипирены. Роль этих добавок состоит в следующем:

- замедлить горение и деструкцию материала (пожаротушение);
- понизить выход дыма;
- избегать стекания капель горячего или горящего материала.

Для поддержания горения необходимо наличие трех элементов – горючей среды, тепла и кислорода. Исключение любого из этих трех элементов из цикла может остановить горение [62].

Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объему применения (более 40% всего объема антипиренов). Это обусловлено их низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора. Неорганические гидроксиды металлов легки в обращении и не токсичны.

Гидроксиды металлов под действием высоких температур разлагаются с выделением воды. Реакция охлаждения является эндотермической, что приводит к охлаждению субстрата до температуры ниже точки воспламенения. Образование воды способствует разбавлению горючих газов, ослабляет действие кислорода и уменьшает скорость горения. Для достижения огнезащитного эффекта гидроксиды вводятся в количестве 50-70% от массы полимера. Эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере.

Термоэластопласты на основе СЭБС являются легко воспламеняемым материалом и при горении выделяют тяжелый смог [63].

В работе [64] рассмотрено влияние содержания гидроксида магния на свойство композиции, содержащей маслонеполненный СЭБС (соотношение

СЭБС/масло 50/50) и полипропилен (соотношение маслонаполненный СЭБС/ПП 85/15). Содержание гидроксида магния варьировали от 0 до 75 масс.%. Было отмечено что прочность при растяжении и удлинение при разрыве уменьшались с увеличением содержания антипирена. При содержании антипирена 60 масс.% и выше показатель текучести расплава приблизился к нулю, что указывает на то, что свойства потока расплава композиции стали хуже. Морфологические особенности были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии. Наблюдалось неравномерное случайное рассеивание частиц в эластомерной области. Частицы хорошо видны с четко определенными краями, что указывает на относительно плохую адгезию между частицами наполнителя и матрицей. Для улучшения адгезии произвели замену маслонаполненного СЭБС на малеинизированный СЭБС (3 масс.%), при этом на фрактограммах этих образцов не наблюдалось четко определённых краев наполнителя и наполнитель стал более равномерно распределен в матрице. Одновременно увеличилась прочность, но снизилось относительное удлинение при растяжении.

Огнестойкие свойства композиций оценивались по значению кислородного индекса и вертикальному испытанию воспламеняемости по стандарту UL 94. Было установлено, что только композиции, содержащие 75 масс.% гидроксида магния, могут классифицироваться как V-0 и имеют кислородный индекс более 27.

Последнее время все больший интерес представляет использование в качестве антипиреирующих добавок нанонаполнителей на основе слоистых алюмосиликатов [65-67]. Монтмориллонит является наиболее часто используемой глиной в силу своего естественного происхождения. Его можно получить с высокой чистотой, он относительно дешев и легко может быть органически модифицирован. Исходная поверхность глины гидрофильна, поэтому легко диспергируется в водных растворах, но не в полимерах. Природные глины часто модифицируются с использованием органических катионов, таких как катионы алкиламмония и алкилфосфония, образующие гидрофобные органомодифицированные глины, которые могут быть легко диспергированы в

полимерах. Наноккомпозиты на основе глины обычно классифицируются на три категории, потому что свойства глины уникальны:

- несмешиваемый (также известный как микрокомпозиты)
- интеркалированный
- эксфолиированный (также известный как расслоенный) [68].

Эксфолиированные наноккомпозиты более предпочтительны, потому что они показывают улучшенные механические свойства [69]

Механизмом повышения огнестойкости является снижение скорости тепловыделения из-за образования защитного поверхностного барьерного/изоляционного слоя, состоящего из глиняных пластинок, накопленных с небольшим количеством углеродистого полукокса [70,71]. Глиняные пластинки накапливались потому, что глина, остающаяся на поверхности от разложения полимера и глины, была вытесненной многочисленными поднимающимися пузырьками продуктов разложения. Качество поверхности, по-видимому, определяет эффективность антипирена.

В работе [72] сообщается о полном замедлении горения полимерно-глинистых наноккомпозиционных материалов. Отмечается, что как эксфолиированные, так и интеркалированные наноглины, улучшают огнестойкие свойства полимерно-слоистого наноккомпозита. Результаты измерения на коническом калориметре показали, что скорость тепловыделения термопластичных и термореактивных полимерно-слоистых силикатных наноккомпозитов снижается на 40-60% в эксфолиированных или интеркалированных наноккомпозитах, содержащих наноглину в количестве от 2 до 6 масс.%.

Огнестойкость наноккомпозитов на основе стирольных термопластов изучена лишь частично и описана в патентной литературе.

Получение мягких огнестойких термопластичных соединений (предпочтительно без галогенов), включая стирольный блок-сополимер, было недавно заявлено в [73]. Указанные составы демонстрируют повышенное коксообразование при горении и снижение горючести (категория V-0 по стандарту

UL 94). Авторы [74] также утверждали, что приготовление огнестойких полимерных смесей основано на синергической комбинации огнезащитных составов, в том числе галогенсодержащих антипиренов и наночастиц, таких как органически модифицированная глина или природная наноглина.

Огнестойкие смеси ПП/СБС были получены после включения в состав органически модифицированных глин и гидроксидов металлов [75]. Смесии показали хорошие свойства термостойкости и самозатухания в соответствии со стандартом UL 94.

1.6 Технология получения композиций на основе термоэластопластов

Использование надлежащих методов смешивания и переработки имеет решающее значение для получения желаемых свойств композиций и поддержания хорошей воспроизводимости и контроля качества. К важным аспектам, связанным с компаундированием, которые необходимо учитывать, относятся: способ введения масла посредством сухого смешения или прямого впрыска в расплав, условия дозирования и смешения сухих компонентов, конструкция шнека экструдера, технологические режимы компаундирования, способ грануляции, необходимость нанесения опудривателя и упаковка. Каждая из этих стадий будет обсуждаться отдельно ниже с акцентом на композиции с гидрированными стирольными блок-сополимерами. Тем не менее, при необходимости будут отмечены различия для негидрогенизированного стирольного блок-сополимера.

Для достижения гомогенного состава составляющие ингредиенты должны быть смешаны в сухом виде перед термическим перемешиванием. Могут быть эффективно использованы различные сухие смесители, такие как ленточные смесители, высокоскоростные смесители или блендерные смесители.

Большинство СЭБС поставляются в форме крошки или порошка, которая имеет внутреннюю пористость, благодаря которой масло поглощается и

диффундирует во внутреннюю часть крошки. Важно вводить масло в крошку как можно более равномерно. Это лучше всего достигается путем медленного добавления масла к деблокированной крошке в сухом блендере или высокоскоростном миксере. Если медленное непрерывное добавление масла невозможно из-за существующего оборудования, масло должно быть введено в несколько (2–3) аликвот одинакового размера. Если крошка добавляется в масло или все масло добавляется в крошку за один раз, масло не будет равномерно распределяться по всей крошке. Это часто может привести к появлению «гелеобразных» частиц в финальной части. Если в составе большое количество масла ($> 200\text{--}300$ м.ч.), часть масла должна быть внесена с полимером посредством сухого смешивания, а часть масла должна быть непосредственно введена в расплав. Нет необходимости подводить внешнее тепло к сухому блендеру, так как во время перемешивания будет генерироваться тепло от трения. Как только масло добавлено в крошку, другие сухие ингредиенты могут быть добавлены непосредственно в сухой блендер [14].

Стирольные блок-сополимеры образуют фазово-разделенные структуры в расплаве ниже их характерной температуры – температуры разупорядочивания (ODT) [76–78]. При температурах выше этой температуры блок-сополимер становится гомогенным и ведет себя как расплав гомополимера.

Однако, из-за сильной термодинамической движущей силы для разделения фаз характерная температура разупорядочивания для высокомолекулярных полимеров СЭБС часто намного выше температуры разложения и, следовательно, нормальных температур переработки. В то время как добавление масла к полимеру СЭБС служит для подавления ODT, большинство композиций высокомолекулярных соединений СЭБС перерабатывают при температурах ниже ODT маслonaполненного СЭБС. Как таковые, эти полимеры очень чувствительны к сдвигу и не будут течь без присутствия сдвиговых деформаций.

Фактически, бесконечная вязкость при нулевом сдвиге - это то, что способствует успешному образованию непрерывной двухфазной структуры. Морфология непрерывной двухфазной структуры формируется в зонах высокого

сдвига во время перемешивания, и рост фазы предотвращается после снятия напряжения сдвига благодаря бесконечной вязкости фазы СЭБС [79].

Выбор смесительного оборудования определяется общим объемом смешиваемых составов и их ассортиментом. В таких случаях, когда смешивается небольшое количество компонентов очень большого объема, подходит промышленное оборудование, такое как внутренний миксер, так как оно способно за короткое время смешивать большие партии.

Другими вариантами являются одношнековые экструдеры, двухшнековые экструдеры, поршневые одношнековые экструдеры (например, Buss Kneader), и выбор зависит главным образом от типа и объемов смешиваемых материалов.

Ненаполненные или низконаполненные композиции могут быть получены на одношнековом экструдере, на котором установлен перемешивающий шнек. Отношение значений длины и диаметра шнека должно составлять как минимум 24:1 [13].

Двухшнековые экструдеры с взаимозацепляющимися сонаправленно вращающимися шнеками с отношением L/D (отношение длины к диаметру) не менее 40 и степенью сжатия более 2 являются оптимальными для компаундирования СЭБС. Для эффективного смешения композиций на основе СЭБС необходимы по меньшей мере две зоны смешивания с реверсивными элементами, в то время как для композиций на основе СБС или СИС можно использовать одну зону смешивания.

Если масло впрыскивается непосредственно в расплав, важно сделать это перед первым или вторым перемешивающим элементом, одновременно создавая вакуум в расплаве в зонах дозирования. В то время как конкретный состав будет определять оптимальные температуры обработки, составы на основе СЭБС обычно обрабатываются при < 230 °С, в то время как 200 °С часто является максимальной температурой для составов СБС и СИС из-за тенденций к деградации. По мере того, как в рецептуру добавляется больше масла, температурные профили должны быть снижены из-за более низкой вязкости компаунда и для обеспечения надлежащей подачи путем предотвращения избыточного смазывания в зоне подачи. В конце

экструдера может устанавливаться устройство для стренговой грануляции или для подводной грануляции [13]. Гранулят из мягких композиций требует опудривания для недопущения слипания гранул. Для опудривания используют тальк или карбонат магния.

Принципиальная схема получения композиций на основе термоэластопластов представлена на рисунке 1.6.1.

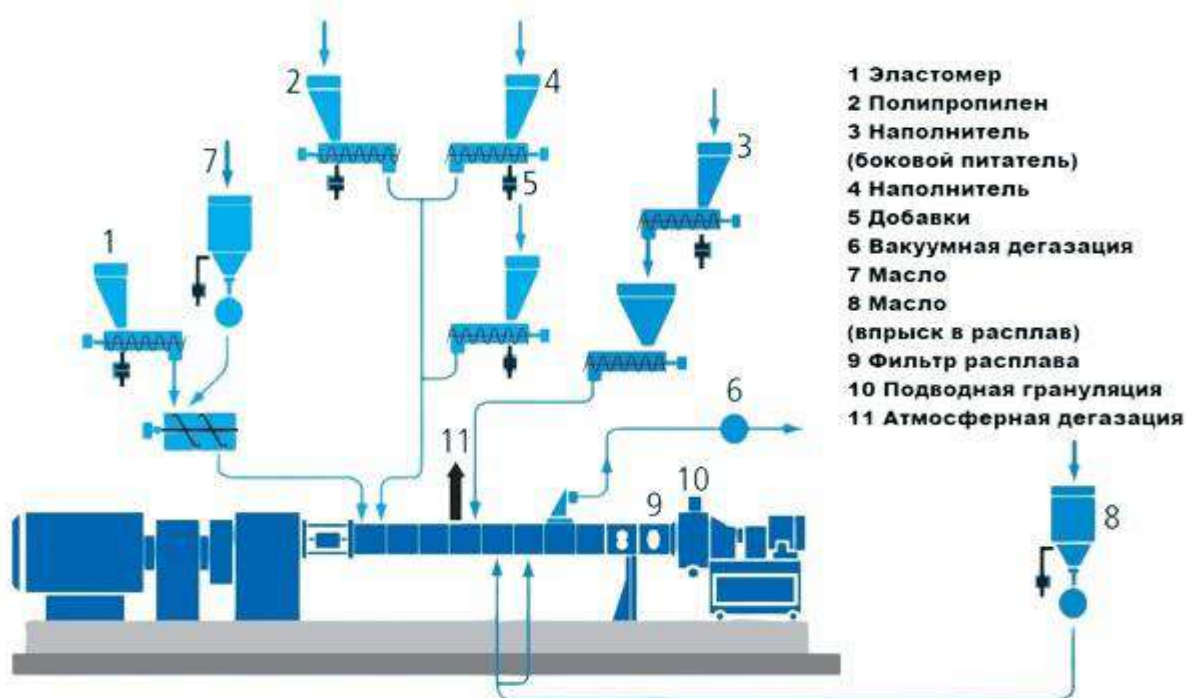


Рисунок 1.6.1 – Принципиальная схема получения композиций на основе термоэластопластов

Технология получения композиций на основе ПОЭ в целом похожа на технологию получения композиций на основе СЭБС. Принципиальное различие связано с тем, что в отличие от композиций на основе СЭБС, зачастую нет необходимости использовать жидкие пластификаторы. Для получения композиций на основе ПОЭ используются аналогичные двухшнековые экструдеры с более коротким отношением L/D - от 32. Следует отметить, что в зависимости от конкретной формулировки, оптимальный L/D может быть различным, большим или меньшим, для каждого из типов продуктов и количества наполнителя [80].

Ко-кнетер – это уникальный экструдер-компаундер. Его отличительным свойством является особый принцип работы, при котором шнековый вал за один

оборот производит синхронное возвратно-поступательное движение в осевом направлении. Характерные смешивающие лопасти шнекового вала взаимодействуют с неподвижными смешивающими штифтами в корпусе ко-кнетера. При этом компоненты исходного материала перемещаются на очень короткое расстояние между смесительными лопастями и смесительными штифтами.

Осциллирующий смесительный шнек обеспечивает одновременное интенсивное перемешивание материала в осевом направлении посредством многократного разделения, складывания и переориентации смешиваемой массы. Этот особый принцип работы приводит к эффекту превосходного распределительного перемешивания и оптимального распределения сырья. Это особенно эффективно при наличии большой разницы между вязкостью и температурой плавления компонентов смеси, когда необходимо внедрение жидких компонентов, либо добавление большого количества волокон или наполнителей.

Эффект дисперсионного смешивания значительно отличается от других систем, поскольку он предотвращает возникновение пиков давления и высокого радиального давления, приводящих к повреждению продукта. После каждого цикла сдвига происходит снятие напряжения матрицы за счет распределения её в соседние каналы, чтобы заново происходило разделение, складывание и переориентирование, прежде чем последует следующий сдвиг.

Основная конфигурация всех ко-кнетеров компаний Buss, Xinda и X-compound похожа. Технологическая часть и приводное устройство смонтированы на компактной интегрированной несущей раме. Все модели оснащены осциллирующим перемешивающим шнек-пластикатором с контролем температуры. Состоящий из двух частей корпус широко открывается, обеспечивая легкий доступ к деталям технологического участка [81].

Внутри технологической части находится несколько функциональных зон. Функциональные зоны приведены на рисунке 1.6.2.

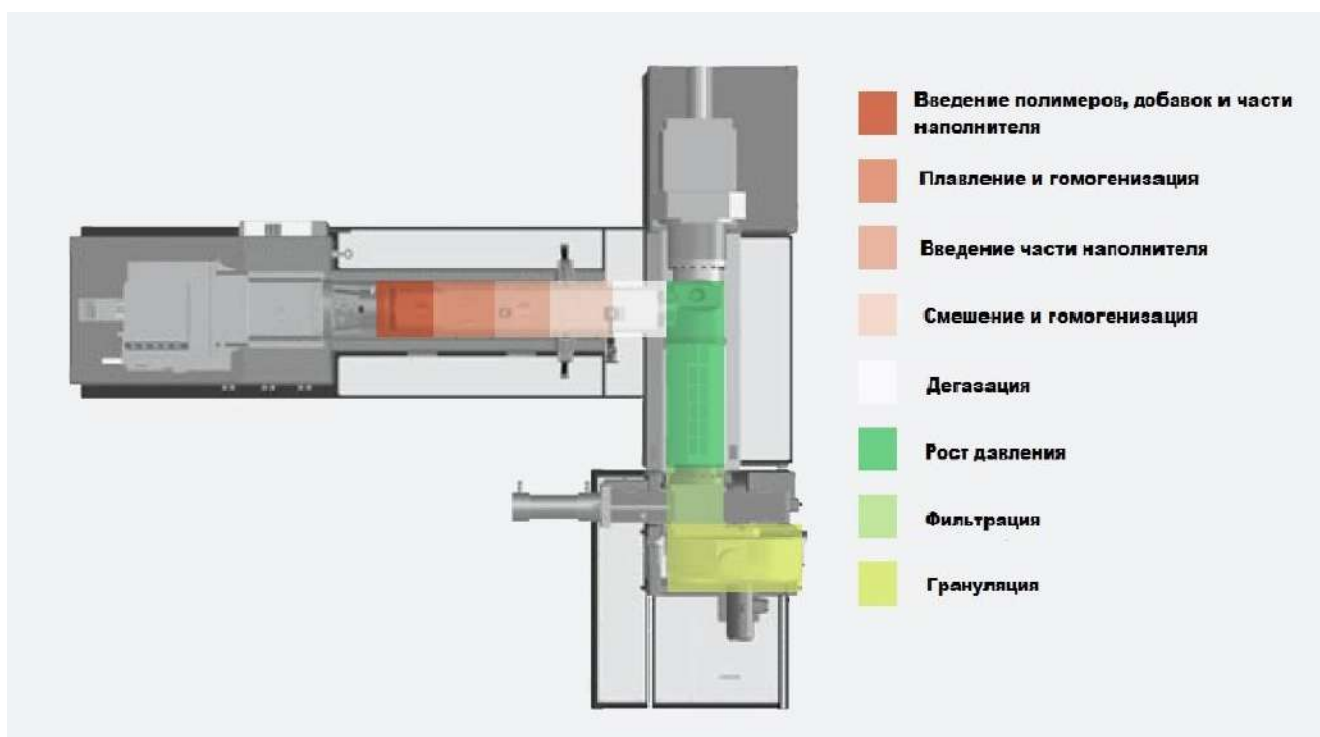


Рисунок 1.6.2 – Функциональные зоны технологического процесса получения
КОМПОЗИЦИИ

Каждые из этих зон взаимосвязаны и оптимизированы при помощи математических моделей.

Специализированные устройства загрузки позволяют аккуратно загружать любое сырье. Жидкие компоненты впрыскиваются напрямую в расплав через специальный впрыскивающий штифт. Энергия, требуемая для расплава массы, практически полностью рассеивается с помощью перемешивающего шнека-пластикатора.

Вторая зона процесса, оптимизированная для наполнителей, оборудована устройством для сброса избыточного воздуха из корпуса. Это способствует естественному выходу захваченного воздуха, а также достижению более высокой степени загрузки и увеличению коэффициента полезного действия.

При добавлении оставшихся наполнителей в уже расплавленный материал происходит охлаждение расплава, что значительно помогает поддерживать его низкую температуру. Поэтому в следующей за этим зоне дальнейшего гомогенирования процессы происходят без каких-либо значительных затрат

энергии. Для особо критических требований компаундирования может быть добавлена еще одна зона перемешивания и гомогенизирования.

В конечной зоне технологической части ко-кнетера имеется камера дегазации для удаления летучих веществ и влаги из расплава перед его передачей в модуль нагнетания давления.

Одношнековый разгрузочный экструдер либо шестеренчатый насос, напрямую соединенные с ко-кнетером, эффективно наращивают давление, требуемое для фильтрации и грануляции расплава. Если используется разгрузочный шнек, то он оборудуется дополнительной камерой вентиляции/дегазации.

Двухстадийное устройство систем ко-кнетеров обеспечивает независимую оптимизацию этапов подготовки и пеллетизации. Благодаря этому возможна оптимальная адаптация к требованиям сферы применения.

Для формирования гранулята требуется наличие соответствующих систем подвода воздуха или воды.

На рисунке 1.6.3 представлена схема компоновки линии с ко-кнетером для производства материалов на основе ТЭП.

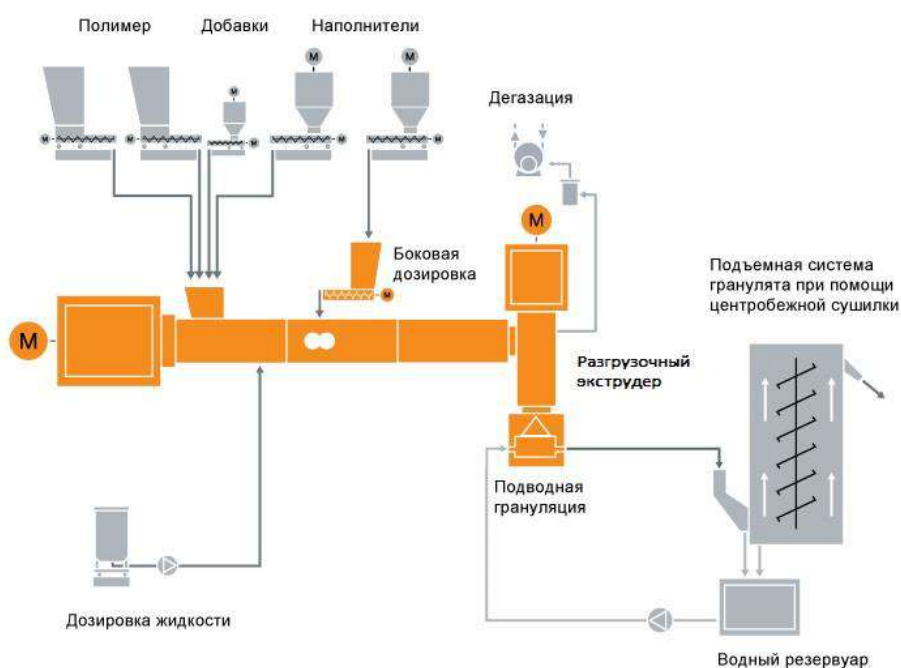


Рисунок 1.6.3 – Схема производства ТЭП на ко-кнетере

В целом ко-кнетеры обладают следующими преимуществами:

1. Равномерно умеренная скорость сдвига позволяет осуществлять контролируемое перемешивание при низких температурах, обеспечивая при этом только необходимый сдвиг для выполнения поставленной задачи. Узкое распределение скорости сдвига по сравнению с альтернативными системами обеспечивает равномерную характеристику сдвига для каждой отдельной частицы. Это приводит к высококачественному смешению с уменьшенным потреблением энергии.

2. Ко-кнетер обеспечивает интенсивное распределительное смешивание потому, что комбинированное вращение и осевое движение шнека генерируют поток расширения, большое количество сопряженных поверхностей сдвига и смешивание в разных каналах.

3. Узкий температурный диапазон может поддерживаться с помощью смесителя благодаря постоянной и умеренной скорости сдвига. Следовательно, обычно чрезмерные пики температуры, как в альтернативных системах, исключаются. Это позволяет точно контролировать температуру с помощью термопар, вставленными в смесительные штифты, которые погружены в расплав полимера.

4. При использовании ко-кнетера возможна загрузка наполнителя до 90% благодаря разделению по двум или трем точкам подачи, использованию подающих устройств, таких как шнеки с боковой подачей, отдельная гравиметрическая подача наполнителя, удаление захваченного воздуха за счет обратной вентиляции и отличной эффективности транспортировки. Умеренные скорости сдвига позволяют качественно перерабатывать материалы с самыми высокими вязкостями при таких высоких уровнях наполнения.

5. Осуществляется впрыск жидкости в любом месте цилиндра экструдера. Впрыскивающие штифты, которые могут быть установлены в любом положении штыря вдоль технологической секции, позволяют впрыскивать жидкие добавки непосредственно в расплавленный полимер в оптимальном положении для

процесса. Смешивание начинается мгновенно, не загрязняя стенку цилиндра, и продолжительность процесса перемешивания дополнительно сокращается [82].

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В работе исследовали композиции, состоящие из полипропилена, термоэластопластов и наполнителей различной природы. Ниже представлены технические характеристики, исследованных компонентов, согласно, паспортным данным или данным, приведенным в сертификатах (для импортного сырья).

2.1.1 Полипропилен

Полипропилен – гомополимер пропилена марки Бален 01270 производства ПАО «Уфаоргсинтез» по ТУ 2211-074-05766563-2005. Получают полимеризацией пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов. Основные технологические и прочностные свойства представлены в таблице 2.1.1.1.

Таблица 2.1.1.1 – Свойства полипропилена марки Бален 01270

Наименование показателя	Метод испытания	Значение
Показатель текучести расплава, г/10 мин	ГОСТ 11645—73	28
Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	ТУ 2211-074-05766563-2005	± 2
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	ГОСТ 11262-80	34
Относительное удлинение при пределе текучести, %, не менее	ГОСТ 11262-80	11
Массовая доля летучих, %, не более	ТУ 2211-074-05766563-2005	0,09

2.1.2 Стирол-этилен-бутилен-стирольный сополимер

Стирол-этилен-бутилен-стирольный сополимер марки Kraton G1651 (Kraton, США). Основные свойства представлены в таблице 2.1.2.1.

Таблица 2.1.2.1 – Свойства СЭБС марки Kraton G1651

Наименование показателя	Метод испытания	Значение
Структура		Линейный
Соотношение бутадиена/стирола, средн.	ASTM D5775	67/33
Масс.доля летучих веществ, %, не более	ASTM D5668	0,5
Удельный вес, г/см ³ , не менее	ASTM D792	0,91
Вязкость 10% раствора в толуоле, 25°С, сПз, средн.	ASTM D2196	1500
Массовая доля золы, %, не более	ASTM D5667	1

2.1.3 Масло-мягчитель

Масло-мягчитель – вазелиновое масло марки МХ 300 производства АО «Медхим» по ТУ 0253-031-54051488-2011. Основные свойства представлены в таблице 2.1.3.1.

Таблица 2.1.3.1 – Основные свойства вазелинового масла марки МХ 300

Наименование показателей		Метод испытания	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более		ГОСТ 3900	890
Вязкость кинематическая	При 100 °С, мм ² /с	ГОСТ 33	8,0 –9,5
	При 40 °С, мм ² /с	ГОСТ 33	58-80
Температура застывания, °С, не выше		ГОСТ 20287	-8
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее		ГОСТ 4333	185

2.1.4 Микрокальцит

Микрокальцит – природный неорганический наполнитель, который получают путем измельчения фракции белого мрамора Марки РМ-2, производства ООО «РИФ-Микромрамор» по ТУ 5716-001-9924223-2014. Основные свойства микрокальцита марки РМ-2 представлены в таблице 2.1.4.1.

Таблица 2.1.4.1 – Основные свойства микрокальцита РМ-2

Наименование показателя	Метод Испытания	Значение
Наибольший размер частиц (d 98%), мкм	ТУ 5716-001- 9924223-2014	18-30
Средний размер частиц (d 50%), мкм		3-6
Остаток на сите 45 мкм, не более, %		0,01
Массовая доля карбоната кальция, не менее, %		98,0
Значение рН		9-11

2.1.5 Брусит

Брусит – это измельченный и классифицированный специальным способом гидроксид магния, который применяется как эффективный минеральный антипирен и поглотитель дыма для полимерных композиций. В работе использовался брусит марки «Экопирен 3,5» производства ООО «РГХО», изготовленный по ТУ1517-003-59074732-2007. Основные свойства брусита приведены в таблице 2.1.5.1.

Таблица 2.1.5.1 – Основные свойства брусита марки «Экопирен 3,5»

Наименование показателя	Метод Испытания	Значение
Содержание MgO/Mg(OH) ₂ , %, не менее	ТУ1517-003- 59074732-2007	64,8/94,0
Содержание CaO, %, не более		2,1
Содержание SiO ₃ , %, не более		1,2
Содержание Fe ₂ O ₃ , %, не более		0,11
Насыпная плотность, кг/м ³ , не менее		350
Влажность, %, не более		0,3
Наибольший размер частиц (d 98%), мкм		11
Средний размер частиц (d 50%), мкм		3,5

2.1.6 Полиолефиновые эластомеры

Полиолефиновые эластомеры (ПОЭ) – сополимеры очень низкой плотности на основе этилена с высоким содержанием сомономера (бутена, октена или пропилена).

Основные свойства полиолефиновых эластомеров приведены в таблице 2.1.6.1.

Таблица 2.1.6.1 – Основные свойства ПОЭ

Полиолефиновый эластомер		Этилен-бутеновый сополимер	Этилен-октеновый сополимер	Пропилен-этиленовый сополимер
Марка		Engage 7447 (DOW, США)	Lucene LC 170 (LG, Южная Корея)	Vistamaxx 6102 (Exxon Mobile, США)
Наименование показателя	Метод испытания	Значение		
Плотность, г/см ³	ASTM D792	0,865	0,87	0,862
Показатель текучести расплава, г/10мин, 190°С, 2,16 кг	ASTM D1238	5,0	1,1	1,4
Прочность при разрыве, МПа	ASTM D638	2,4	9,5	7,6
Относительное удлинение, %	ASTM D638	550	>900	>800
Твердость по Шору А, ед.	ASTM D2240	64	71	67
Степень кристалличности, %	Внутренний стандарт	13	25	7
Температура стеклования, °С	ДСК	-53	-53	-28

2.1.7 Малеинизированный полипропилен

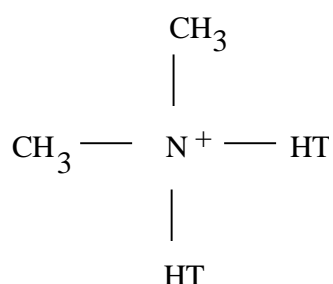
Гомополимер пропилена с привитыми малеиновыми группами марки Polybond 3200 (Addivant, США). Основные характеристики приведены в таблице 2.1.7.1.

Таблица 2.1.7.1 – Основные характеристики Polybond 3200

Наименование показателя	Метод измерения	Значение
Показатель текучести расплава, г/10 мин	ASTM D 1238	115
Плотность, г/см ³	ASTM D 792	0,91
Содержание малеиновых групп, %	ASTM D 6047	0,8-1,2
Температура плавления, °С	ДСК	157

2.1.8 Органобентонит

Органобентонит (ОБ) представляет собой продукт взаимодействия природных монтмориллонитовых глин (бентонитов) с олеофилизаторами, в частности, с четвертичными аммониевыми солями.



Придавая тиксотропную структуру любому маслу, он одновременно является загустителем масел, повышая их вязкость. Органобентонит резко повышает термостойкость и термостабильность различных систем, он может работать в агрессивных средах, в том числе в средах с любой минерализацией. Органобентонит производится предприятием ООО "КОНСИТ-А" по техническим условиям ТУ 95 2752 - 2000 и не уступает по качеству зарубежным аналогам - бентонам.

2.2 Способы изготовления композиций и образцов для исследования

2.2.1 Способ изготовления композиций

Композиции были получены смешением в расплаве на двухшнековом экструдере SINO ALLOY MACHINERY INC. PSM 30, диаметр шнека 31,2 мм (L/D 40), при различных температурах и скорости вращения шнека 200 об/мин.

Температурные режимы представлены в таблице 2.2.1.1

Таблица 2.2.1.1 – Температурные режимы компаундирования (°С)

Температура компаундирования	Зона 1	Зона 2	Зона 3	Зона 4	Экструзионная головка
185 °С	80	120	170	185	185
200 °С	80	125	180	200	200
215 °С	80	130	195	215	215

После выхода из формующего инструмента гранулировали на стренговой грануляции, высушивали и использовали для изготовления образцов для исследования.

2.2.2 Способ изготовления образцов

Образцы для испытаний получали на термопластавтомате Haitian HTF 120 X при температуре материального цилиндра 170-200 °С и давлении 80 МПа.

Данным способом получали образцы в форме:

- а) ступенчатой пластины с толщиной 2,5 и 6,5 мм;
- б) брусков с габаритами, соответствующими требованиям по размеру образца для каждого метода исследования.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Определение деформационно-прочностных показателей

Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли в соответствии с ГОСТ 11262-2017 на универсальной разрывной машине Gotech AI-7000 S при установленной скорости раздвижения зажимов 500 мм/мин. Образец вырубался из части тестовой ступенчатой пластины с толщиной 2,5 мм при помощи автоматического пресса для вырубки образцов UGT-7016-AR. Тип образца 5А согласно ГОСТ 11262-2017.

2.3.2 Определение показателя текучести расплава

Показатель текучести расплава термопластичных полимеров (ПТР) – индекс расплава – количество вещества в граммах, вытекающее через стандартное сопло в течение 10 мин при определенной температуре и нагрузке, выражается в г/10мин и определяется по ГОСТ 11645-2021 на пластометре Gotech GT-7100-MI при

температуре $(190 \pm 0,5)$ °С и нагрузке 5 кг, на капилляре длиной $L = 8 \cdot 10^{-3}$ м и диаметром $D = 2,09 \cdot 10^{-3}$ м

2.3.3 Определение теплостойкости по Вика

Определение теплостойкости полученных композиционных материалов по Вика осуществлялось в соответствии с ГОСТ 15088-2014 на приборе Gottech GT-HV2000 W.

2.3.4 Определение ударной вязкости по Изоду с надрезом

Целью испытания является определение относительной чувствительности стандартного образца к удару, наносимому с помощью падающего маятника. Результаты испытаний представляются в виде величины энергии, затраченной на то, чтобы разрушить образец. На образцах, испытываемых по методу Изода, должен быть сделан надрез. Ударной вязкостью образцов с надрезом по методу Изода является энергия удара, затраченная на разрушение надрезанного образца, деленная на исходную площадь поперечного сечения образца в месте надреза. Эту вязкость выражают в кДж/м². Образец вертикально зажимают в тисках ударного копра. Схема измерения ударной вязкости по Изоду представлена на рисунке 2.3.4.1.

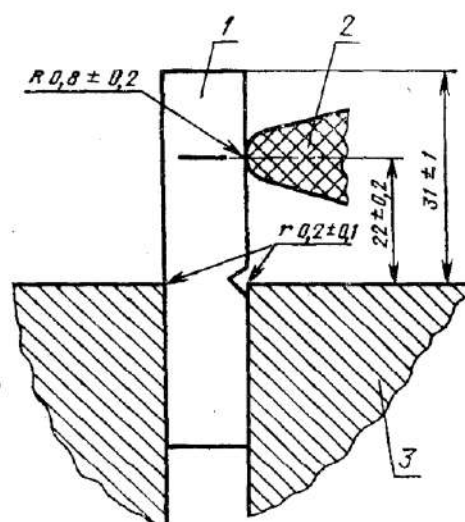


Рисунок 2.3.4.1 – Измерения ударной прочности по Изоду
(1 – образец, 2 – маятник, 3 – зажим)

Испытания проводят при 23 ± 2 °С и относительной влажности $50 \pm 5\%$. Маятниковый копер выбирают так, чтобы на разрушение образца было израсходовано не менее 10% и не более 80% запаса энергии. Образец закрепляют в приборе так, чтобы горизонтальная плоскость, пересекающая вершину угла надреза, была на уровне верхней плоскости зажима, а надрез обращен в сторону маятника. Маятник поднимают и закрепляют в верхнем исходном положении, затем осторожно (без рывка) отпускают его.

В расчете принимают результаты, полученные на разрушившихся образцах.

Ударную вязкость образца с надрезом в кДж/м² вычисляют по формуле:

$$a_R(a) = \frac{A}{b \cdot S_R} \cdot 10^{-3}, \quad (3)$$

где: А – энергия удара, затраченная на разрушение образца, Дж; b – ширина образца, мм; S_R – толщина образца под надрезом, мм;

За результат исследований принимают среднее арифметическое всех испытаний, округленное до двух значащих цифр.

Испытания проводили на маятниковом копере Gotech GT-7045-MDL по ГОСТ 19109-2017. Надрез V формы (тип А) производился на станке для нанесения надрезов для испытаний по Изоду UGT-7016-A3.

2.3.5 Определение твердости по Шору А

Для определения твердости по Шору А использовали образец в виде ступенчатой тестовой пластины. Измерение производили в части пластины с толщиной 6,5 мм твердометром ТВР-А согласно ГОСТ 263-75.

2.3.6 Определение стойкости к горению пластмасс

Стойкость к горению при воздействии пламени газовой горелки и категорию стойкости полимерных материалов к горению определяли в соответствии с ГОСТ 28157-2018 по методу Б (вертикальное расположение образца). Размер образцов 125 x 10 x 4 мм.

2.3.7 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод регистрации энергии, которая требуется для установления между исследуемым веществом и стандартом нулевой разности температур, в зависимости от времени или температуры при нагревании или охлаждении с заданной скоростью в идентичных температурных условиях.

Экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимости теплового потока (в мДж/с) или удельной теплоемкости C_p (Дж/г·К) от температуры (в изотермических опытах – от времени).

Во всех зонах фазовых, структурных или химических превращений в образце кривая ДСК имеет вид плавной кривой, называемой базовой линией. Поглощение

тепла, вызванное плавлением образца, замедляет приростом его температуры по сравнению с приростом температуры эталона, что на кривой ДСК изображается в виде эндотермического пика.

Температура плавления – это максимальная температура интервала плавления кристаллической фазы.

Образец и эталон нагреваются одним источником теплоты, а температуру измеряют введением в них чувствительных датчиков. Измеряемой является разница $\Delta T = T_{об} - T_{эт}$ между температурами образца ($T_{об}$) и эталона ($T_{эт}$) в функции времени нагревания или температуры. Величина ΔT пропорциональна изменению энтальпии H , теплоемкости C и общему термическому сопротивлению тепловому потоку R .

В ДСК величина R складывается из двух составляющих:

$$R = R_0 + R_{об}, \quad (4)$$

где R_0 – термосопротивление прибора, возникающее вследствие раздельного расположения нагревателя и образца; $R_{об}$ – термосопротивление, определяемое термосопротивлением самого образца и факторами, влияющими на термический контакт поверхности образца и капсулы, формой образца, способами его укладки и качеством запрессовки в капсуле. При увеличении массы образца растет вклад термосопротивления самого образца в общее значение R за счет увеличения толщины теплопроводящего слоя. Схематическое изображение представлено на рисунке 2.3.7.1.

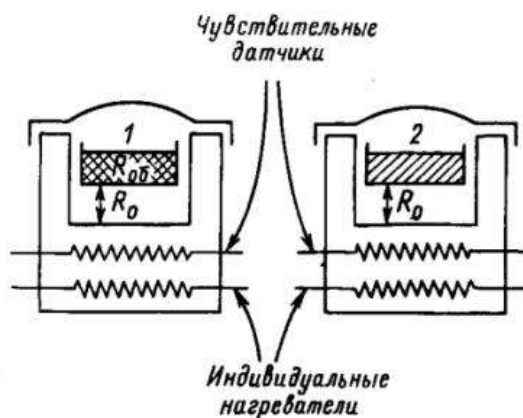


Рисунок 2.3.7.1 – Схематическое изображения калориметрической камеры ДСК
(1 – образец, 2 – эталон)

Этот вклад может оказаться определяющим: общее термосопротивление тогда зависит в основном от теплопроводности образца. На этом основано использование метода ДСК для определения теплопроводности твердых тел [83].

ДСК композиций проводилась на калориметре DSC Polyma 214F фирмы Netzsch (Германия). При этом образцы сначала нагревали от комнатной температуры до 280°C, затем охлаждали до комнатной температуры и снова нагревали до 280°C со скоростью 10°C/ мин. Определение температуры плавления и энтальпии проводилось при втором нагревании.

Для определения времени окислительной индукции образец композиции нагревали при постоянной скорости в среде инертного газа (азота). Когда заданная температура была достигнута, заменили среду инертного газа на воздушную среду при неизменной скорости потока. Затем образец выдерживали при постоянной температуре до тех пор, пока реакция окисления не отобразится на термической кривой.

Исходя из графиков, рассчитывали время окислительной индукции (ВОИ) и время, соответствующее пику окисления (ВПО).

2.3.8 Определение релаксационных характеристик материала в режиме постоянной деформации

Измерения проводили на универсальной разрывной машине Gotech AI-7000S. Тип образца 5А по ГОСТ 11262-2011.

Образцы помещались в зажиме, происходило растяжение образца до заданного значения деформации, после чего фиксировалось изменения напряжения с течением времени.

После завершения опыта зажимы возвращались в исходное положение для проведения следующего опыта.

Исходя из полученных данных, строились кривые в координатах относительное изменение напряжение (отношение фиксируемого напряжения к начальному) от времени.

2.3.9 Оценка вертикального распространения пламени

Оценка вертикального распространения пламени производилась по методике, описанной ниже.

Были изготовлены жгуты круглого сечения (диаметр жгута $3,5 \pm 0,1$ мм) длиной 100 см.

Сущность метода заключается в определении скорости распространения пламени по длине и площади поверхности образца за 1 минуту.

Жгуты при помощи зажимов сверху закреплялись вертикально в металлическом шкафу. К образцам снизу подносится пламя горелки и происходит поджиг образца в течение 10 сек. После этого включается секундомер и замеряется время - 1 минута. После этого образцы тушили и измеряли длину неповрежденного пламенем жгута. После этого вычисляли длину и площадь повреждения образца. Площадь повреждения высчитывалась исходя из длины и диаметра жгута.

Реологические исследования и определение энергии активации вязкого течения

Для получения кривых течения использовали пластометр Gotech GT-7100MI. Измерения проводили на двух капиллярах одинакового диаметра, но разной длины.

Скорость сдвига определялась по формуле:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3}, \quad (5)$$

где Q – расход материала, $\text{см}^3/\text{с}$ ($Q = \pi R^2 h$, где h – скорость погружения поршня, $\text{см}/\text{с}$; R – радиус цилиндра, см), r – радиус капилляра.

Входные потери ($P_{\text{вх}}$) в капилляре определяли по графику в координатах $P - L/D$ (давление – отношение длины капилляра к его диаметру).

Напряжение сдвига определяли по формуле:

$$\tau = (P - P_{\text{вх}}) \frac{r}{2L\pi R^2}, \quad (6)$$

Эффективную вязкость определяли по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (7)$$

2.3.11 Метод динамического механического анализа

В работе определение динамических механических характеристик материалов проводили на ротационном вискозиметре AR2000ex TA Instruments (США) согласно ГОСТ Р 56802-2015 (ИСО 6721-7:1996) в диапазоне температур от -80 °С до $+100$ °С при скорости нагрева 5 °С/мин., частоте 1 Гц, заданной деформации $0,03\%$.

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

Динамический модуль упругости при сдвиге G' пропорционален максимальной энергии, запасенной во время цикла нагружения, и является мерой жесткости материала.

Динамический модуль потерь при сдвиге G'' пропорционален энергии, рассеивающейся во время одного цикла нагружения, и определяет вязкостные характеристики материала.

Тангенс угла механических потерь $\text{tg}\delta$ равен отношению динамического модуля потерь к динамическому модулю упругости при сдвиге или, иными

словами, отношению модуля вязкости к модулю упругости и характеризует демпфирующие свойства вязкоупругого материала.

В данной работе определили температуру стеклования (T_c) эластомерной фазы по тангенсу угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) (начало стеклования) и модулю потерь (G'') (завершение процесса стеклования).

2.3.12 Метод рентгеноструктурного анализа

В работе структуру материалов также исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке D8 ADVANCE Bruker с анодом $\text{CuK}\alpha$ (длина волны рентгеновского излучения $\lambda=1,54 \text{ \AA}$) при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Сканирование проводили в диапазоне углов рассеяния 2θ : $1-10^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. Сканирование применяли при изучении степени расширения расстояния между слоями в частицах органофицированного монтмориллонита – органобентонита как в исходном виде, так и в наполненных ОБ композитах. При этом, зная значение дифракционного угла 2θ , соответствующего характерному пику (рефлексу) для ОБ, на дифрактограмме можно рассчитать межслойное расстояние d_{001} по формуле: $d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, которая получается из уравнения закона Брэгга-Вульфа: $n\lambda = 2d \sin \theta$ при $n=1$ (где λ – длина волны рентгеновского излучения). Таким образом, чем меньше угол θ , тем больше расстояние d_{001} . На рисунке 2.3.12.1 приведена иллюстрация к закону Брэгга-Вульфа.

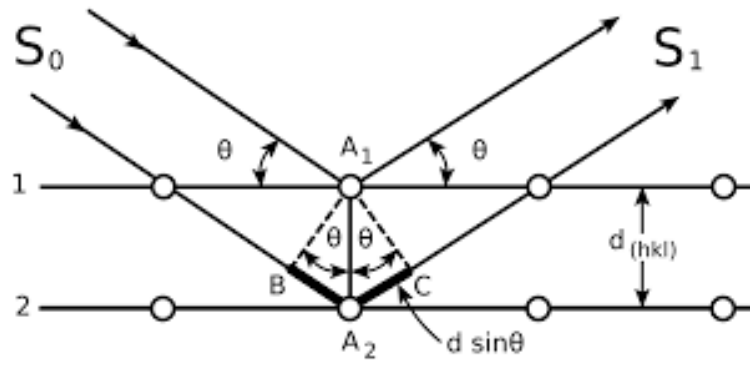


Рисунок. 2.3.12.1 – Иллюстрация к закону Брэгга-Вульфа: S_0 и S_1 – падающая и отраженная волны, соответственно; 1,2 – кристаллографические плоскости

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование влияния технологических параметров компаундирования на свойства модифицированной композиции

Стирольные термоэластопласты, в отличие от большинства термопластичных полимерных материалов и обычных вулканизирующихся каучуков, используются в виде смесевых композиций. Для достижения заданных физико-механических характеристик и выполнения эксплуатационных требований конкретного конечного потребителя, термоэластопласты обычно смешиваются в расплаве с другими полимерами, маслами, смолами, наполнителями и т.д. [13].

В таблице 3.1.1 приведен состав исходной композиции, а также влияние компонентов на характеристики смесевой композиции.

Таблица 3.1.1 – Состав исходной композиции (масс.%) и влияние компонентов композиции на свойства

Компонент	Содержание	Влияние на характеристики композиции
СЭБС	21,6	
Масло	28	Уменьшение твердости, улучшение перерабатываемости, снижение стоимости
Полипропилен	11,4	Увеличение твердости, улучшение перерабатываемости, улучшение стойкости к повышенным температурам, снижение стоимости
Наполнитель – микрокальцит	39	Небольшое увеличение твердости и улучшение перерабатываемости, снижение стоимости

Смеси, состоящие из полипропилена и стирольного термоэластопласта, сочетают в себе эластичность с высокими механическими свойствами при высоких и низких температурах, где сохраняется морфология, представляющая собой две непрерывные фазы в широком диапазоне соотношений компонентов [84].

В качестве основного полимера в работе используется блок-сополимер СЭБС, обладающий лучшей атмосферостойкостью по сравнению с СБС, из-за отсутствия двойных связей.

Полипропилен используется в качестве добавки, улучшающей перерабатываемость композиции и увеличивающей верхний предел температуры эксплуатации композиций, а также стойкость к действию растворителей.

Масло-мягчитель используется в качестве процессинговой добавки для уменьшения вязкости, твердости и жесткости композиции.

Использование инертного наполнителя, такого как мел, улучшает технологические свойства, а также приводит к снижению стоимости материала. Основной проблемой является сохранение прочностных и вязкостных свойств композиционного полимерного материала. Одним из способов её решения является использование модификаторов – функционализированных полимеров.

Функционализированный полимер за счет активных групп образует адгизионные связи с наполнителем, который также имеет активные функциональные группы, что предотвращает расслоение материала. Такие модификаторы для лучшего взаимодействия с наполнителем и матрицей вводят во время переработки. К ним относятся химически модифицированные полимеры – малеинизированные полиолефины, получаемые методом экструзии полиолефинов с малеиновым ангидридом и пероксидом [85].

Исследовалось влияние функционализированного полимера, представляющего собой полипропилен с привитыми группами малеинового ангидрида, на прочностные свойства изделий из смесевой композиции на основе термоэластопласта СЭБС в процессе эксплуатации, а также на термостабильность смесевой композиции. Составы исходной и модифицированных композиции представлены в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2 – Составы исходной и модифицированных композиций (масс.%)

Компонент	СЭБС	Масло	ПП	ПП-п-МА	Микрокальцит
Исходная композиция	21,6	28	11,4	0	39
Модифицированная композиция 1	21,6	28	9,9	1,5	39
Модифицированная композиция 2	21,6	28	8,4	3	39
Модифицированная композиция 3	21,6	28	6,9	4,5	39

Для оценки влияния модификатора ПП-п-МА в модифицированных композициях ПП частично заменяли ПП-п-МА.

Для разрабатываемых композиций важно изучить изменение прочностных свойств до и после термообработки (24 ч, 100°С), так как это позволяет определить характеристики после прохождения релаксационных процессов в изделии.

Свойства исходной и модифицированных композиций приведены в таблице 3.1.3.

Таблица 3.1.3 – Свойства образцов исходной и модифицированных композиций

Наименование композиции	ПТР (5кг, 190° С), г/10мин	σ_p/σ_{po} , МПа (изменение, %)	$\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$, % (изменение, %)	$\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$, МПа
Исходная композиция	4,2(±0,3)	7,6(±0,4)/6,6(±0,3) (-13%)	860(±60)/790(±55) (-8%)	4,1/4,0
Модиф. композиция 1	4,1(±0,2)	6,9(±0,3)/6,2(±0,2) (-10%)	600(±40)/580(±40) (-3%)	4,3/4,2
Модиф. композиция 2	3,4(±0,2)	6,4(±0,2)/5,9(±0,2) (-8%)	630(±30)/620(±25) (-2%)	5,1/5,0
Модиф. композиция 3	2,9(±0,2)	6,5(±0,2)/6,0(±0,2) (-8%)	620(±30)/570(±20) (-8%)	5,5/5,0
σ_p/σ_{po} – предел прочности при растяжении до/после термообработки; $\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$ – удлинение до/после термообработки; $\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$ – напряжение при растяжении при относительном удлинении 400% до/после термообработки				

При введении ПП-п-МА наблюдается небольшое снижение физико-механических характеристик и ПТР, при этом необходимо отметить уменьшение

диапазона отклонений, т.е. увеличение стабильности физико-механических характеристик. Также наблюдается увеличение напряжения при растяжении при относительном удлинении 400% как до, так и после термообработки.

Исходя из результатов, полученных на образцах композиций с разным содержанием ПП-п-МА, в качестве оптимальной была выбрана концентрация 3% ПП-м-МА.

Для определения влияния температуры экструзии на характеристики композиции, содержащей ПП-п-МА, для сравнения был взят контрольный образец, не содержащий ПП-п-МА. Смешение в двухшнековом экструдере производилось при температурах 185 °С, 200 °С и 215 °С.

Свойства образцов композиций, экструдированных при температурах 185 °С, 200 °С и 215 °С до и после термообработки, приведены в таблице 3.1.4.

Таблица 3.1.4 – Относительное изменение прочностных свойств исходного и модифицированного ПКМ до и после термообработки, полученных при различных температурах компаундирования

Наименование композиции и температура компаундирования	ПТР (5кг, 190 °С), г/10мин	σ_p/σ_{po} , МПа (изменение,%)	$\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$, % (изменение,%)	$\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$, МПа
Исходная композиция $t_k=200$ °С	4,2(±0,3)	7,6(±0,4)/6,6(±0,3) (-13%)	860(±60)/790(±55) (-8%)	4,1/4,0
Модиф. композиция 2 при $t_k=185$ °С	3,5(±0,2)	6,7(±0,2)/6,6 (±0,1) (-2%)	620(±25)/650(±15) (+5%)	5,4/5,2
Модиф. композиция 2 $t_k=200$ °С	3,4(±0,2)	6,4(±0,2)/ 5,9 (±0,2) (-8%)	630(±30)/620(±25) (-2%)	5,1/5,0
Модиф. композиция 2 $t_k=215$ °С	3,1(±0,2)	6,7(±0,3)/5,8(±0,2) (-13%)	660(±30)/600(±25) (-9%)	5,2/4,9
t_k – температура компаундирования; σ_p/σ_{po} – предел прочности при растяжении до/после термообработки; $\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$, – удлинение до/после термообработки; $\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$ – напряжение при растяжении при относительном удлинении 400% до/после термообработки				

Из результатов, представленных в таблице, видно, что изменение прочности после термообработки образцов композиции, полученной при температуре 185°C, меньше, чем при более высоких температурах экструзии. С увеличением температуры также наблюдалось более интенсивное изменение цвета, что говорит о частичной деструкции композиции – образовании и накоплении хромофорных групп (типа $-C=O$, и полиеновых $-CH=CH-$ последовательностей).

Необходимо отметить, что напряжение при растяжении при относительном удлинении 400% композиций, содержащих ПП-п-МА, больше по сравнению с исходной немодифицированной композицией, что может быть связано с увеличением взаимодействия на границе полимер-наполнитель за счет полярных групп ПП-п-МА.

Тенденция уменьшения значения напряжения при растяжении с увеличением температуры экструзии, по-видимому, связана с деструкционными процессами в ПКМ, что подтверждается изменением цвета.

На рисунке 3.1.1 и рисунке 3.1.2 показаны зависимости напряжения от деформации для образцов модифицированной композиций (3% ПП-м-МА) экструдированных при температуре 185°C, 200°C и 215°C и исходной композиции до и после термообработки.

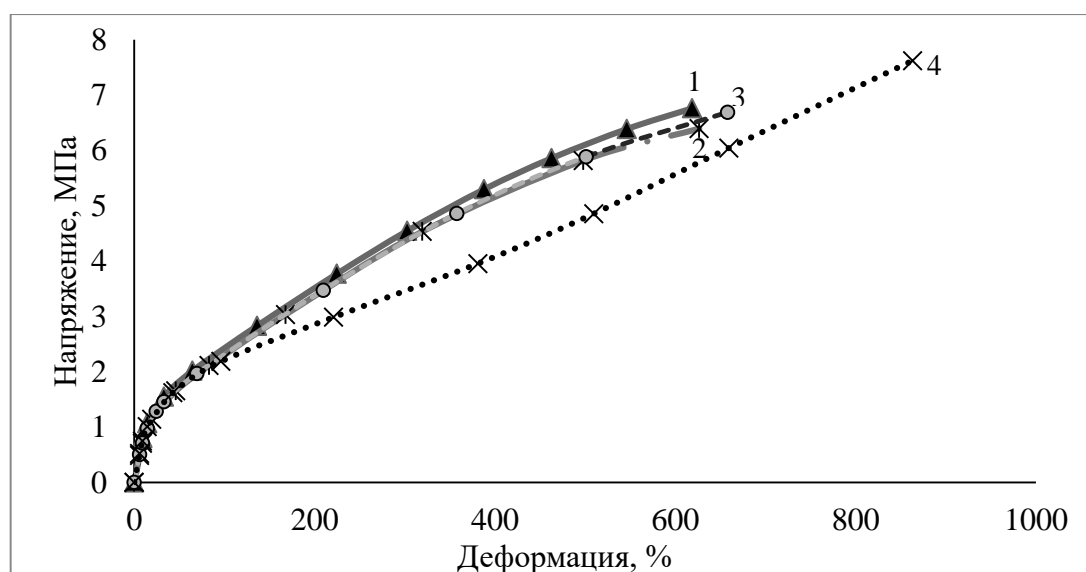


Рисунок 3.1.1 – Зависимость напряжения от деформации для образцов композиций до термообработки: 1 – 185°C, 2 – 200°C, 3 – 215°C, 4 – исходная композиция

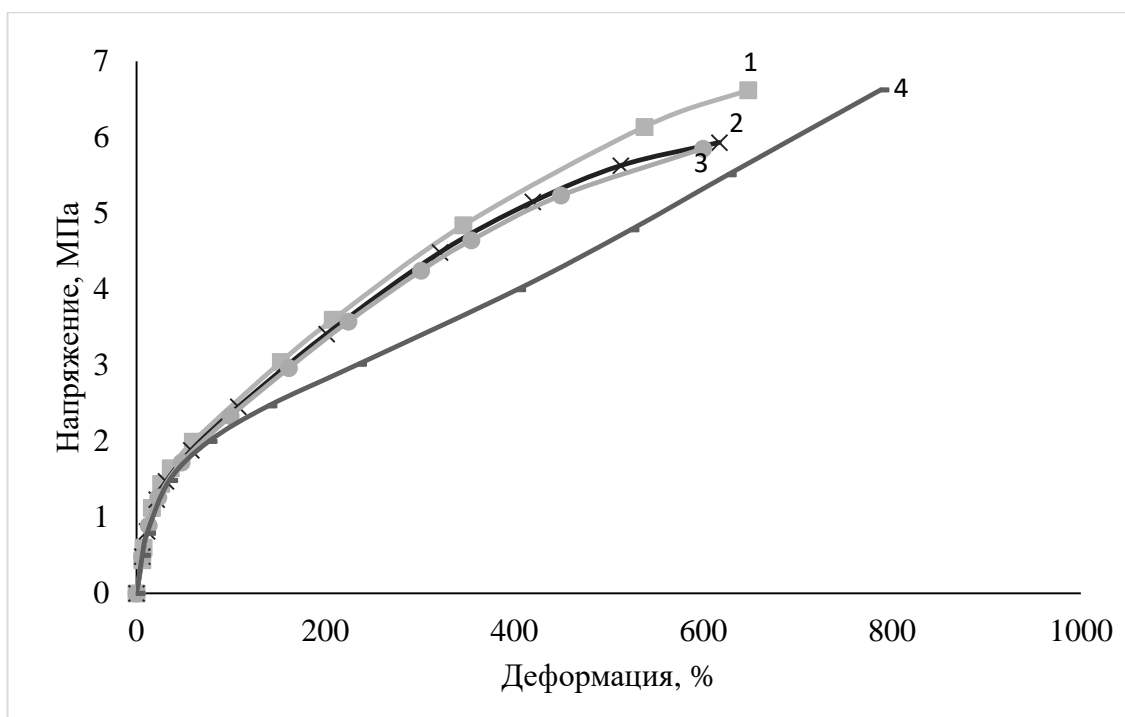


Рисунок 3.1.2 – Зависимость напряжения от деформации для образцов композиций после термообработки: 1 – 185°C, 2 – 200°C, 3 – 215°C, 4 – исходная композиция

Как видно из рисунка, ход кривых в целом не изменяется после термообработки. При этом необходимо отметить, что наклон кривой композиций, содержащих ПП-п-МА, больше по сравнению с композициями без ПП-п-МА, что связано с увеличением взаимодействия полимеров с наполнителем за счет полярных групп ПП-п-МА.

Для определения технологической термостабильности композиций измеряли ПТР после выдержки исследуемых композиций в течение 5 и 15 минут в пластометре. Результаты зависимости ПТР от времени нахождения композиций в пластометре представлены на рисунке 3.1.3.

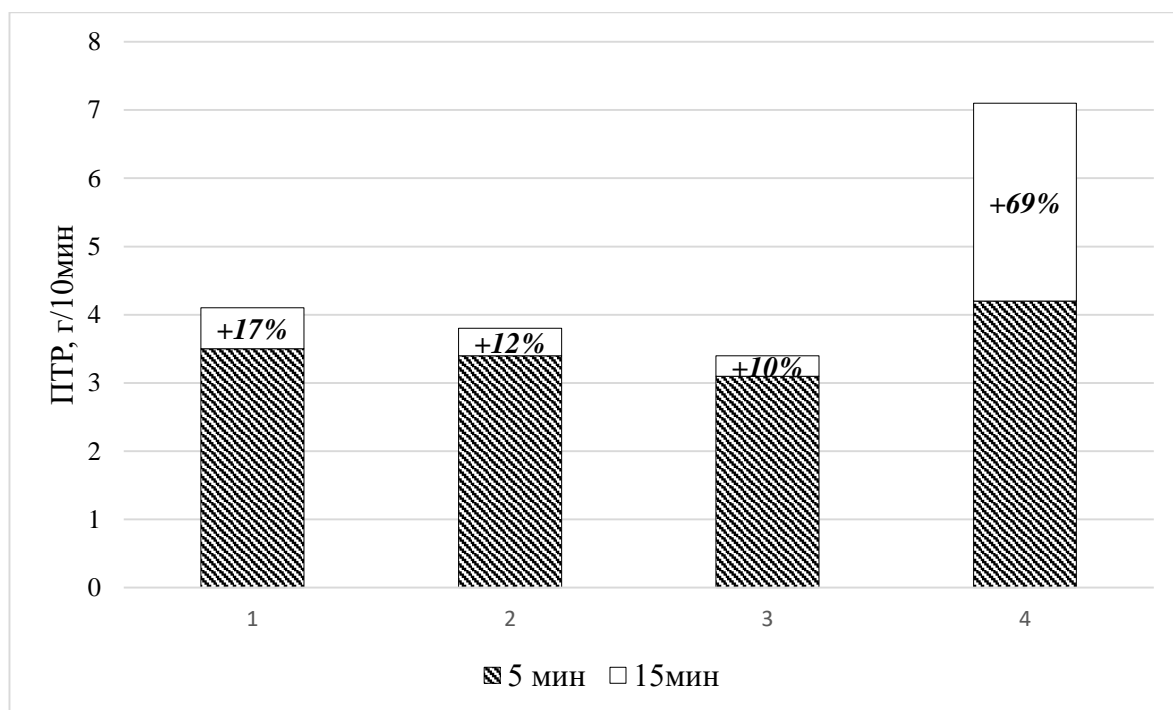


Рисунок 3.1.3 – Зависимость ПТР от времени нахождения в пластометре образцов композиций с ПП-п-МА, экструдированных при температуре:

1 – 185 °С, 2 – 200 °С, 3 – 215 °С, 4 – исходная композиция

Образцы, содержащие ПП-п-МА, имеют ПТР ниже, чем у образца исходной композиции, при том, что сам ПП-п-МА обладает большим ПТР, чем у ПП, что говорит о взаимодействии полимерной матрицы с наполнителем. Уменьшение изменения ПТР с увеличением температуры экструзии связано, вероятно, с тем, что модификатор повышает термостабильность расплава. Образец исходной композиции показал самую низкую термостабильность.

Исходя из вышеизложенного, было решено продолжить исследование модифицированной композиции, полученной при температуре 200 °С, как обладающей лучшим балансом свойств.

Динамический механический анализ является эффективным инструментом для оценки упруго-гистерезисных свойств материалов. Эти свойства чувствительны к изменениям морфологии и структурных особенностей полимеров – молекулярно-массовых характеристик, степени сшивки, кристалличности, уровня межфазного взаимодействия. Изменения подвижности сегментов полимерных цепей вследствие изменения окружения, свободного объема,

межмолекулярного взаимодействия влекут за собой изменение времен релаксации и отражаются на релаксационных спектрах полимера [86].

На рисунках 3.1.4 и 3.1.5 представлены зависимости модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь от температуры для композиций без ПП-п-МА и с ПП-п-МА.

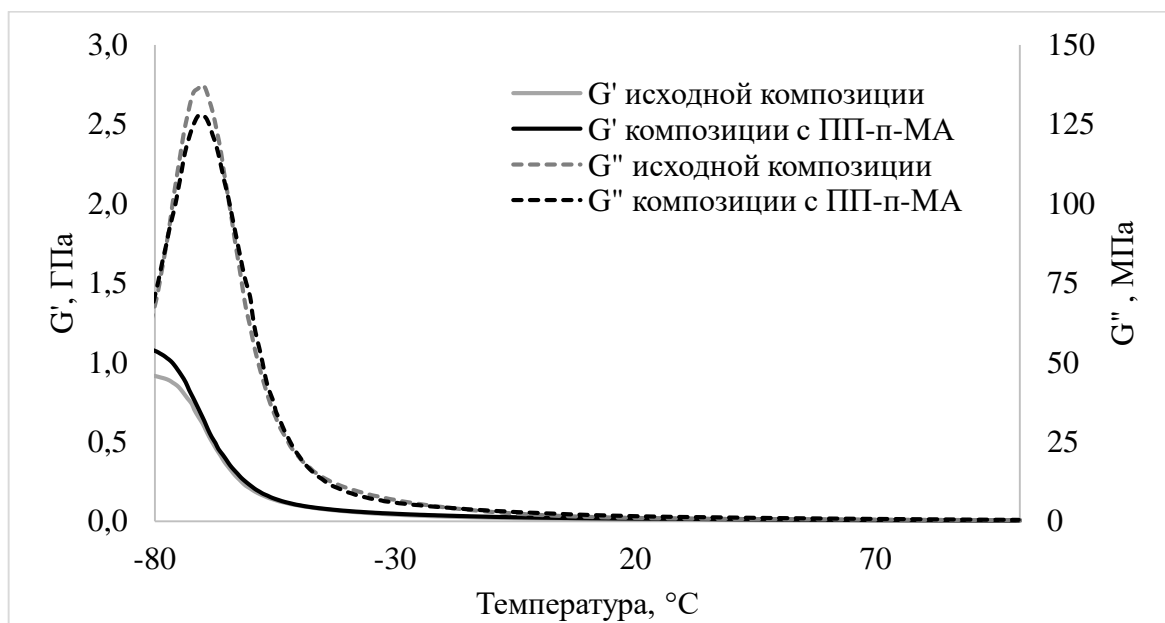


Рисунок 3.1.4 – Зависимость динамического модуля упругости и модуля потерь от температуры

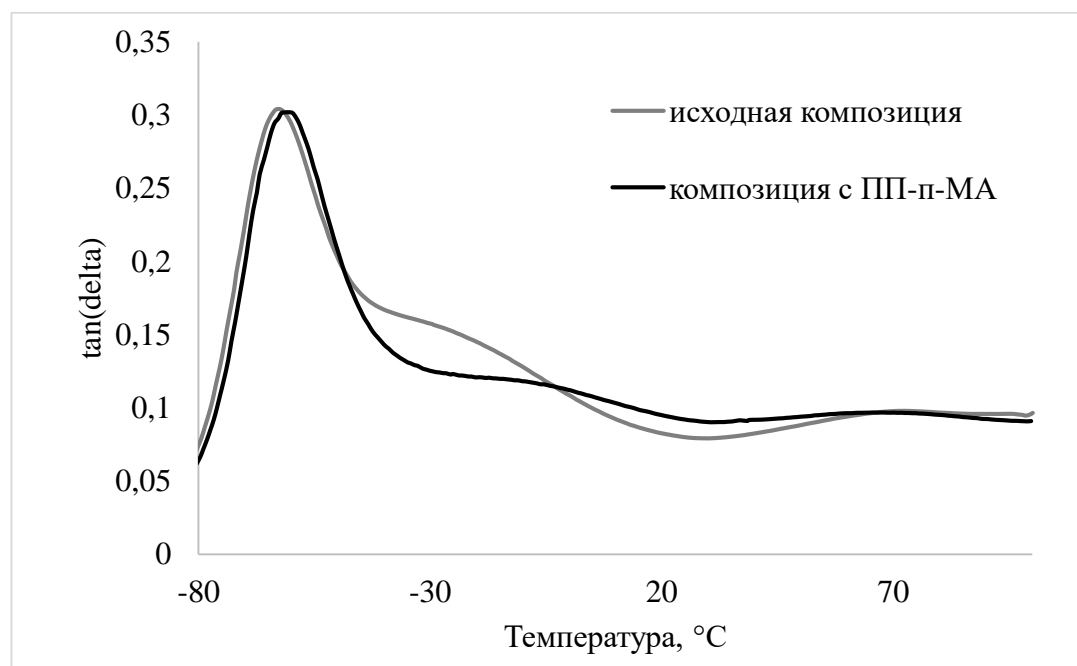


Рисунок 3.1.5 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры

В целом ход кривых исследованных композиций практически совпадает в большом диапазоне температур. Отдельно стоит отметить расхождение кривых тангенса угла механических потерь в диапазоне температур от минус 50 до 60 °С с инверсией их положения при температуре около минус 3 °С. Максимальное расхождение зафиксировано при минус 30 и 20 °С. Значения модуля упругости и модуля потерь при этих температурах приведены в таблице 3.1.2. Понижение значений тангенса угла механических потерь в области от минус 50 до минус 3 °С для композиций, содержащих ПП-п-МА, по сравнению с немодифицированной композицией, очевидно, вызванное уменьшением подвижности сегментов полимерных цепей, вероятно, связано с повышением энергии взаимодействия полярных малеиновых групп ПП-п-МА с поверхностью наполнителя. Увеличение значений тангенса угла механических потерь композиции, содержащей ПП-п-МА в диапазоне от минус 3 до 60 °С, по-видимому, связано с меньшей молекулярной массой ПП-п-МА по сравнению с ПП.

На рисунках 3.1.6 и 3.1.7 представлены ДСК термограмма нагревания образцов исходной композиции и композиции с ПП-п-МА.

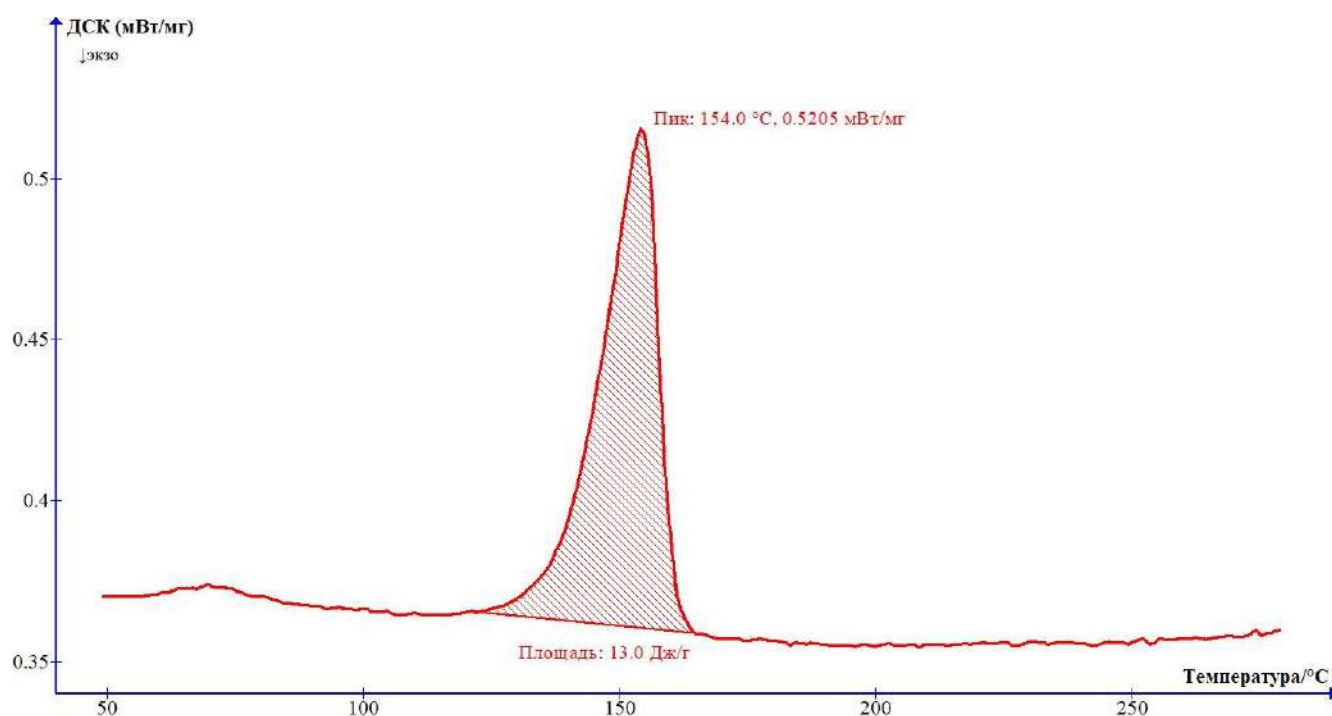


Рисунок 3.1.6 – ДСК термограмма нагревания образца исходной композиции

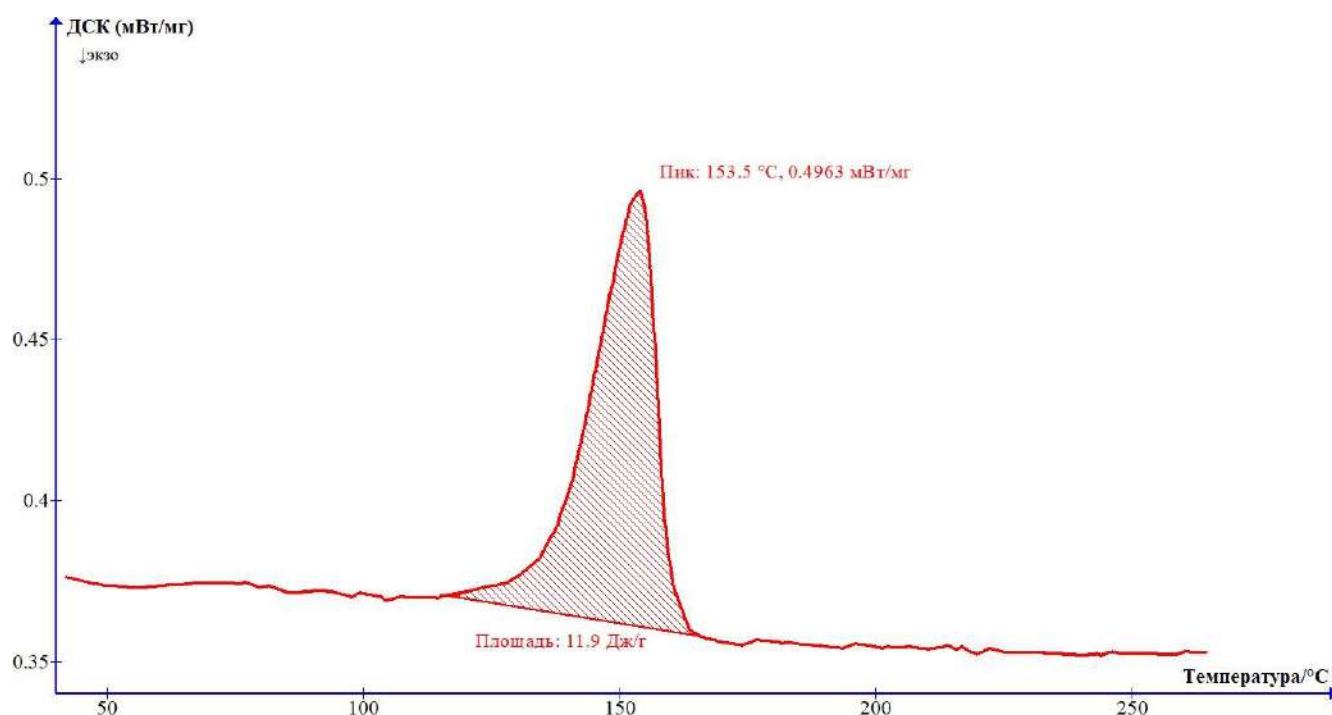


Рисунок 3.1.7 – ДСК термограмма нагревания образца композиции ПП-п-МА

Важнейшей характеристикой термоэластопластов является температура стеклования (T_c) эластомерной фазы и температура плавления ($T_{пл}$) полипропилена. В данной работе определяли T_c эластомерной фазы по тангенсу угла механических потерь (начало стеклования) и модулю потерь (завершение процесса стеклования).

$T_{пл}$ и степень кристалличности ПП определяли по данным ДСК. Данные приведены в таблице 3.1.5.

Таблица 3.1.5 – Температуры стеклования эластомерной фазы, температуры плавления и степень кристалличности ПП

Композиция	T_c ЭБ блока, °С		$T_{пл}$ ПП, °С	$\Delta H_{пл}$ смеси, Дж/г	$\Delta H_{пл}$ ПП, Дж/г	$\chi_{пп}$, %
	По модулю потерь, G''	По тангенсу угла механических потерь				
Исходная композиция	-70,1	-62,5	154	13,0	114,2	54,6
Модифицированная композиция	-70,2	-60,5	153,5	11,9	104,5	50,0
Теоретическая удельная энтальпия плавления полностью кристаллического изотактического полипропилена 209 Дж/г (100%)						

Результаты испытаний показали повышение температуры завершения процесса стеклования на $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также снижение температуры плавления и степени кристалличности ПП для композиции с ПП-п-МА, что, по-видимому, вызвано более низкой молекулярной массой ПП-п-МА (снижение $T_{\text{пл}}$) и влиянием привитых малеиновых групп (снижение $\chi_{\text{пп}}$).

Количественной характеристикой термостабильности является период термостабильности (время окислительной индукции- ВОИ), в течение которого отсутствуют заметные изменения в полимере, связанные с реакциями окисления. Методом ДСК определяли время окислительной индукции композиций.

На рисунке 3.1.8 приведены термограммы ДСК для расчета времени окислительной индукции. Образец и эталонный материал нагревали при постоянной скорости в среде инертного газа (азота). Когда заданная температура $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ была достигнута, заменили среду инертного газа на воздушную среду при неизменной скорости потока. Затем образец выдерживали при постоянной температуре до тех пор, пока реакция окисления не отобразится на термической кривой.

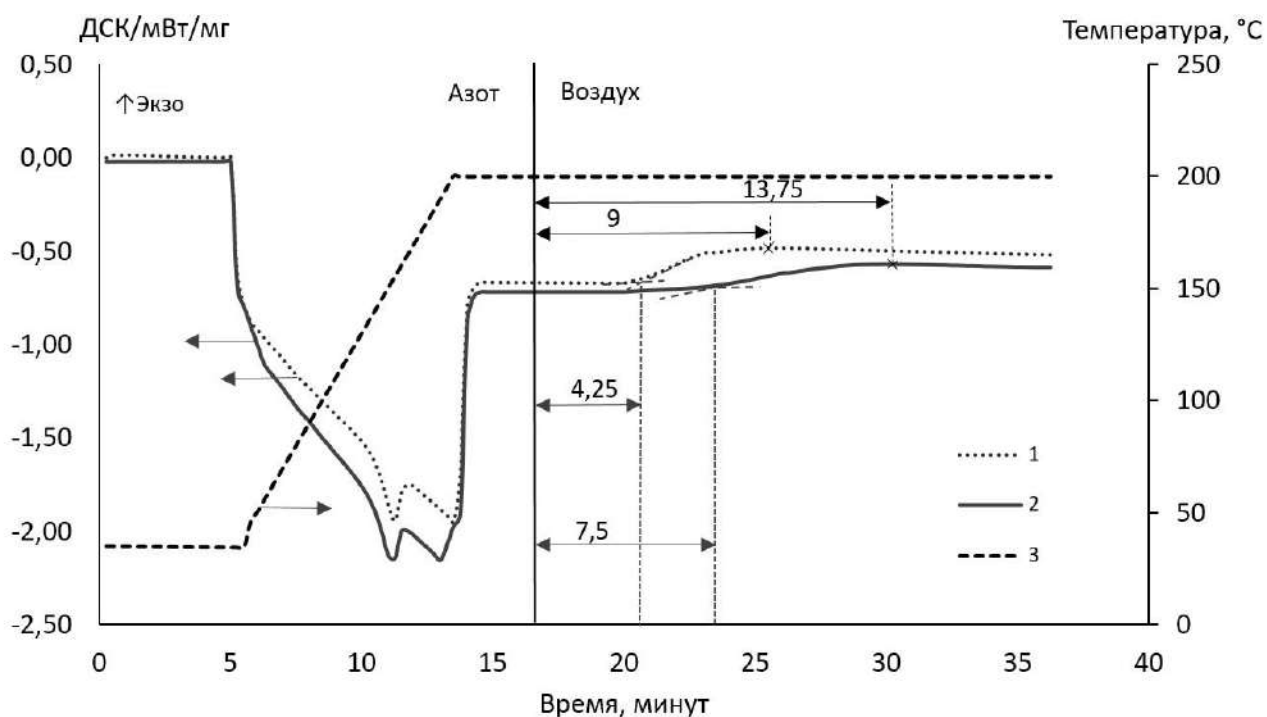


Рисунок 3.1.8 – ДСК термограмма для измерения времени окислительной индукции: 1 – исходная композиция, 2 – композиция с ПП-п-МА, 3 – температура

Как видно из рисунка 3.1.8, при испытаниях в среде азота при повышении температуры начинается процесс плавления – на графике наблюдается изменение теплоемкости. После достижения заданной температуры и переключения на воздушную смесь при отсутствии реакции окисления теплоемкость не меняется. Через определённое время (время индукции) начинается процесс окисления – на графике наблюдается изменение теплоемкости. Исходя из графиков, было рассчитано, что время окислительной индукции для исходной композиции составляет 4,25 минуты, для композиции с ПП-п-МА – 7,5 минут. Пик окисления достигает максимума у образца исходной композиции через 9 минут, а композиции с ПП-п-МА через 13,25 минут. Таким образом наглядно демонстрируется эффект термоокислительной стабилизации модифицированной композиции.

На рисунках 3.1.9 и 3.1.10 приведены микрофотографии поверхности скола исходной композиции и скола композиции с ПП-п-МА.

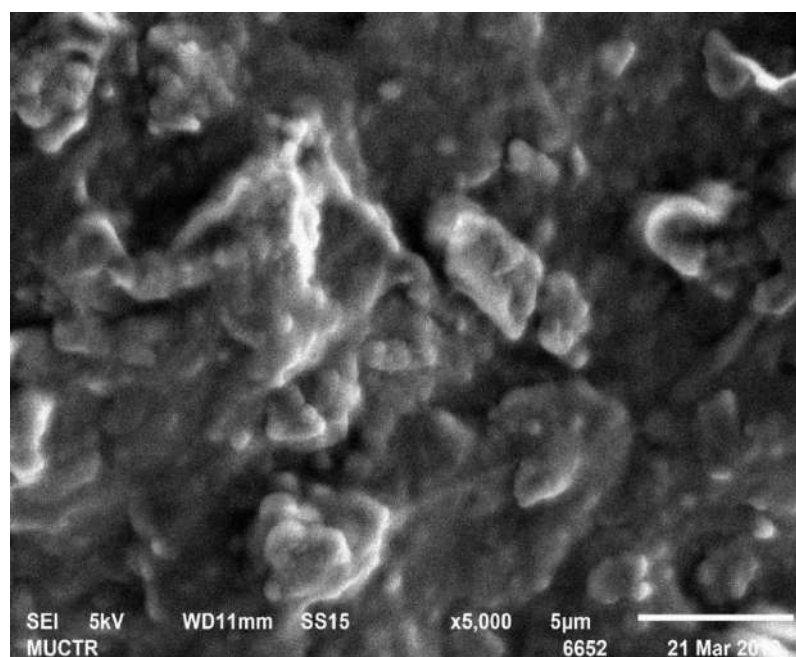


Рисунок 3.1.9 – СЭМ микрофотография поверхности скола исходной композиции

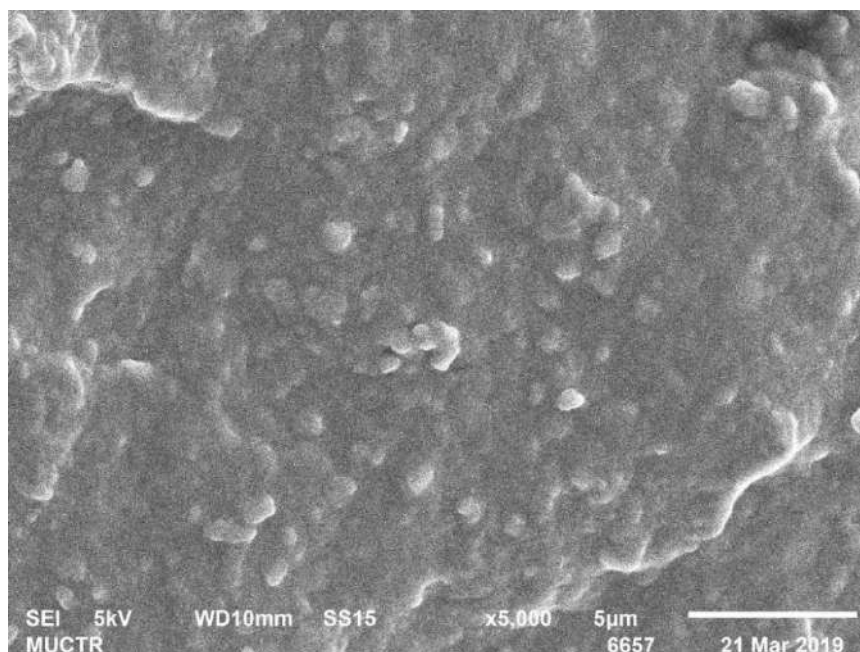


Рисунок 3.1.10 – СЭМ микрофотография поверхности скола композиции с ПП-п-МА

При микроскопическом исследовании обнаружено, что в структуре образца композиций, содержащих ПП-п-МА, агломераты наполнителя имеют меньшие размеры, что говорит о действии ПП-п-МА как совместителя.

Выводы к разделу 3.1.

- прочностные свойства модифицированной смесевой композиции зависят от температурных режимов переработки. С увеличением температуры экструзии в ряду 185-200-215 °С уменьшается прочность материала после термообработки;

- свойства материалов, содержащих ПП-п-МА, после термообработки остаются на том же уровне;

- образцы, модифицированные ПП-п-МА, имеют большую термостабильность расплава по сравнению с контрольным образцом без ПП-п-МА;

- термостабильность смесевой модифицированной композиции увеличивается с увеличением температуры переработки;

- модифицированная композиция обладает большей стойкостью к термоокислительной деструкции.

3.2. Исследование влияния добавок антипирена на свойства композиций на основе термоэластопластов

Снижение горючести материалов одна из самых распространенных задач при создании композиционных материалов. Наиболее распространенным способом снижения горючести является введение антипиренов в процессе их изготовления.

Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объему применения. Это обусловлено их низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора. Гидроксиды металлов легки в обращении и не токсичны [87].

Гидроксид алюминия при температуре выше 190 °С начинает разлагаться и поэтому не применим для композиций, перерабатываемых при высокой температуре. Гидроксид магния обладает более высокой термостойкостью (до 300 °С). Поэтому в качестве антипирена в работе использовали гидроксид магния.

На основании предварительно проведенных исследований и литературных данных [88] содержание наполнителя было выбрано 60 масс. %.

Особый интерес последнее время вызывает использование в качестве антипиреирующих агентов органophilных слоистых силикатов (нанонаполнители).

Для приготовления композиций используют несколько способов:

1. Введение наполнителя в реактор в процессе полимеризации.
2. Методика с использованием растворителей.
3. Введение нанонаполнителей в расплав при получении композиции.

Поскольку в получаемой композиции используется в качестве пластификатора масло, то было решено диспергировать наноглину в масле. При этом облегчается введение наполнителя – осаждение на СЭБС в процессе его наполнения маслом с органophilными слоистыми силикатами.

В таблице 3.2.1 приведены составы композиции с антипиренами.

Таблица 3.2.1 – Составы композиции с антипиренами (масс.%)

Компонент	0% ОБ	2% ОБ	4% ОБ	6% ОБ
СЭБС	14,6	14,6	14,6	14,6
Масло	19,4	19,4	19,4	19,4
Полипропилен	6	6	6	6
Брусит (гидроксид магния)	60	58	56	54
Органобентонит	0	2	4	6

Физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства образцов композиций приведены в таблице 3.2.2.

Таблица 3.2.2. Физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства образцов

Характеристики	0% ОБ	2% ОБ	4% ОБ	6% ОБ
ПТР 5 мин, г/10 мин	7,4 ($\pm 0,2$)	6,1 ($\pm 0,2$)	4,5 ($\pm 0,1$)	3,3 ($\pm 0,1$)
ПТР 15 мин, г/10мин (изм, %)	6,3 ($\pm 0,2$) (14%)	4,1 ($\pm 0,1$) (32%)	3 ($\pm 0,1$) (33%)	2,25 ($\pm 0,1$) (32%)
Технологическая термостабильность по ПТР 5 мин/ПТР15 мин	1,17	1,49	1,5	1,4
Твердость по Шору А, ед.	89	89	88,5	88
Прочность при растяжении, МПа	3,7 ($\pm 0,1$)	3,5 ($\pm 0,1$)	3,5 ($\pm 0,1$)	3,4 ($\pm 0,1$)
Относительное удлинение, %	410 (± 15)	410 (± 10)	385 (± 10)	380 (± 10)
Прочность при растяжении после термообработки 100 °С, 24ч, МПа (изм., %)	3,8 ($\pm 0,1$) (+3%)	3,9 ($\pm 0,1$) (+11%)	3,8 ($\pm 0,1$) (+9%)	3,8 ($\pm 0,1$) (+12%)
Относительное удлинение после термообработки 100 °С, 24ч, %	420 (± 15)	375 (± 15)	335 (± 10)	350 (± 10)
Скорость горения, см/мин	9	7,25	5,8	6,2
Удельная площадь сгорания, см ² /мин	9,1	8,0	6,5	6,9

Как видно из таблицы, введение органобентонита (ОБ) заметно меняет технологические (ПТР) и в меньшей степени физико-механические свойства. Добавка органоглины увеличивает вязкость расплава симбатно росту концентрации. При этом технологическая термостабильность в исследованном концентрационном диапазоне сохраняется на уровне $\sim 1,5$.

На рисунке 3.2.1 приведены зависимости напряжения от деформации для образцов до термообработки.

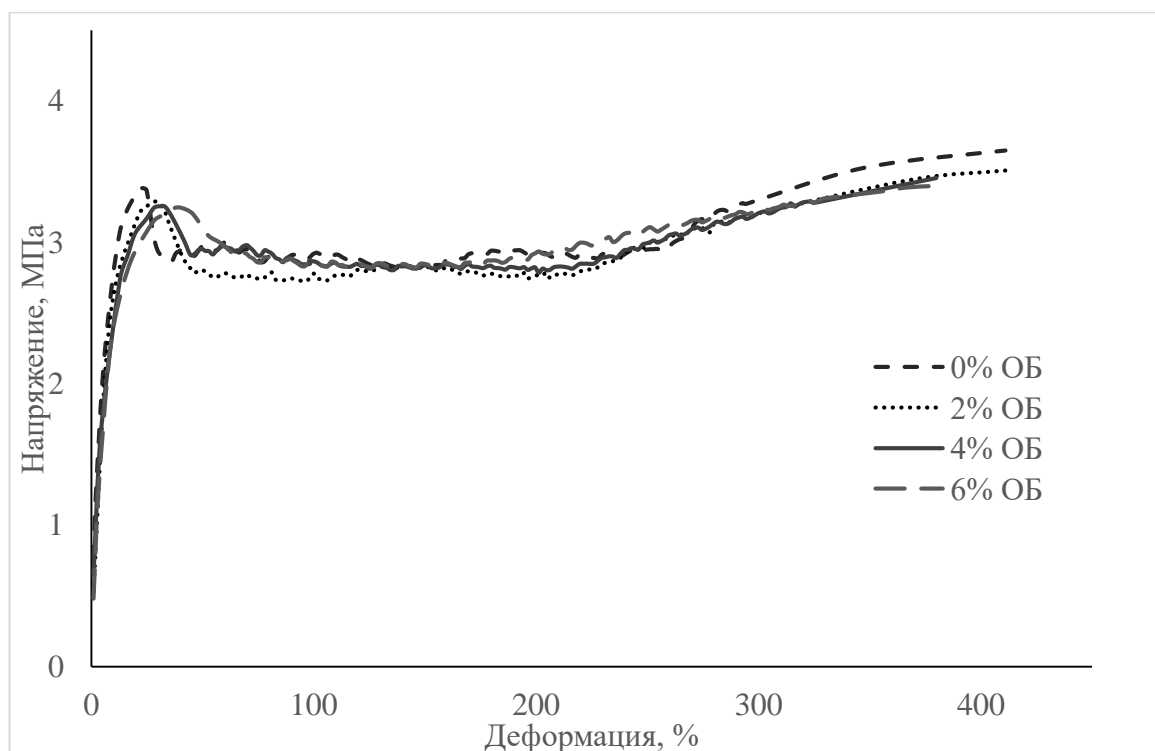


Рисунок 3.2.1 – Зависимость напряжения от деформации для образцов до термообработки

При достижении напряжения предела вынужденной высокоэластической деформации наблюдается некоторый спад напряжений, сопровождающийся развитием шейки. После спада напряжения на деформационной кривой виден волнообразный участок. Такой ход кривой вызван, по-видимому, перераспределением напряжений при возникновении внутри образцов разрывов вследствие отделения полимерной матрицы от наполнителя и образования микроскопических трещин. При прохождении участка развития вынужденной высокоэластической деформации происходит рост напряжений вследствие повышения жесткости материала. При этом последний участок ровный. С

увеличением количества органобентонита увеличивается относительное удлинение при пределе текучести.

На рисунке 3.2.2 приведена зависимость напряжения от деформации для образцов после термообработки.

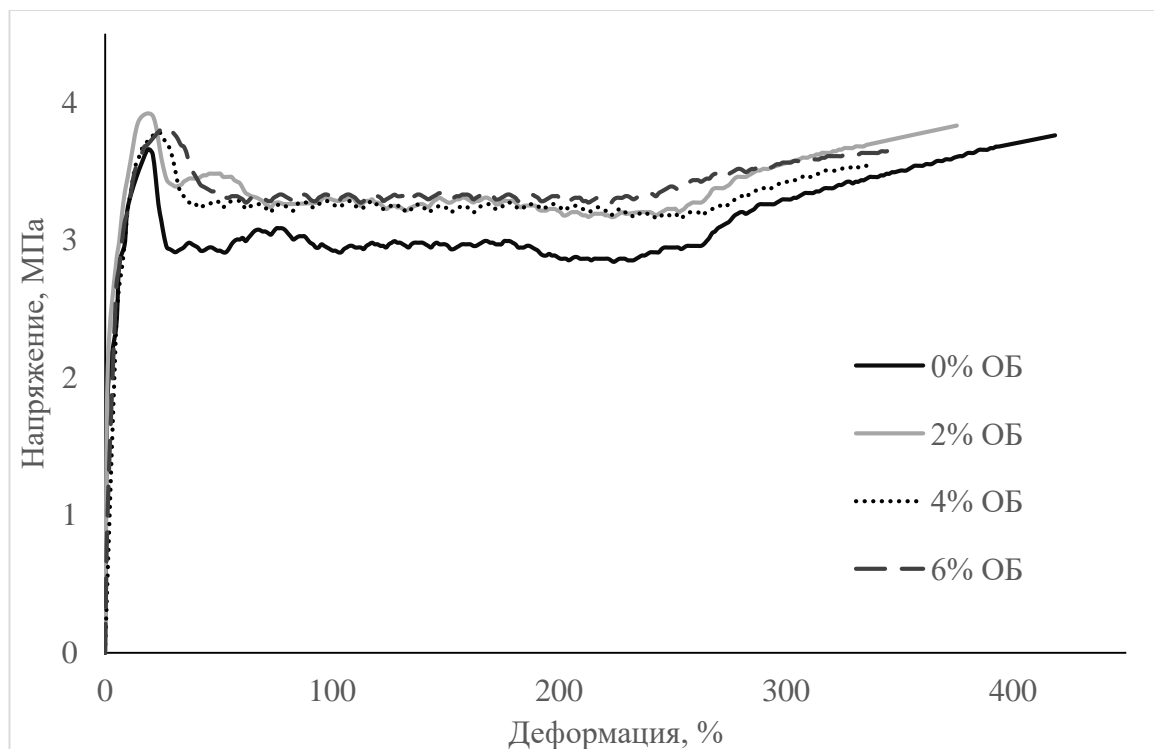


Рисунок 3.2.2 – Зависимость напряжения от деформации для образцов после термообработки

Общий характер кривых не меняется, но необходимо отметить меньшее напряжение в границах участка вынужденной высокоэластической деформации для образцов без органобентонита. После термообработки наблюдается увеличение прочности при растяжении. Для образцов с органобентонитом увеличение прочности заметно выше, чем для образца без нанонаполнителя.

Для оценки термостабильности образцы материала выдерживали в ИИРТе в течение 5 и 15 минут. Оценивали изменение ПТР после различного времени выдержки. Результаты приведены на рисунке 3.2.3.

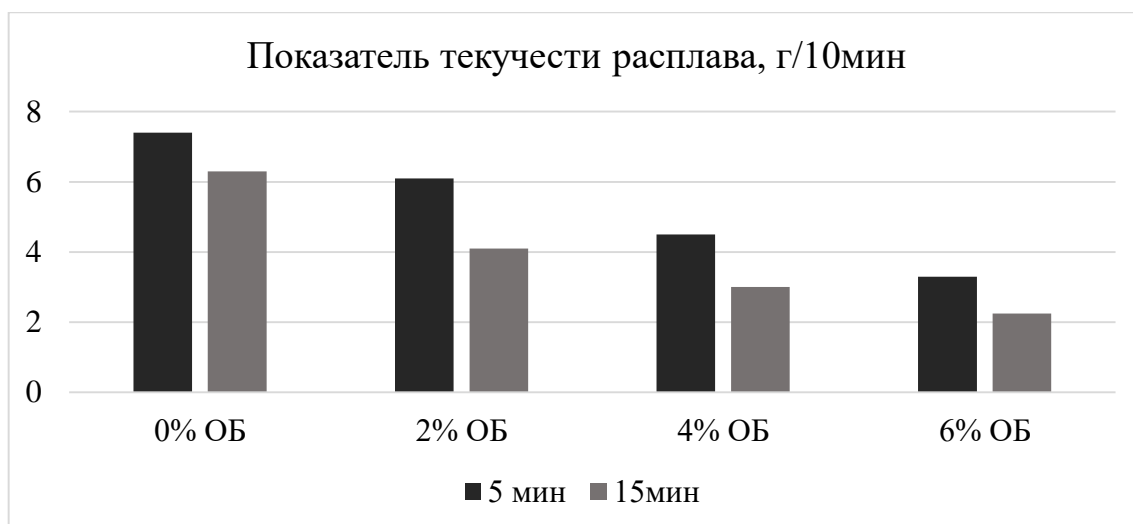


Рисунок 3.2.3 – Зависимость ПТР от времени нахождения в пластометре образцов с разным содержанием органобентонита

При введении органобентонита наблюдается снижение термостабильности, при этом при увеличении концентрации слоистого силиката относительное снижение ПТР остается практически постоянным.

Для оценки влияния нанодобавок на горючие свойства композиций использовали кинетический метод. Фиксировали скорость горения и удельную площадь сгоревшей части образцов. На рисунке 3.2.4 приведена диаграмма зависимости скорости горения и удельной площади сгорания образцов.

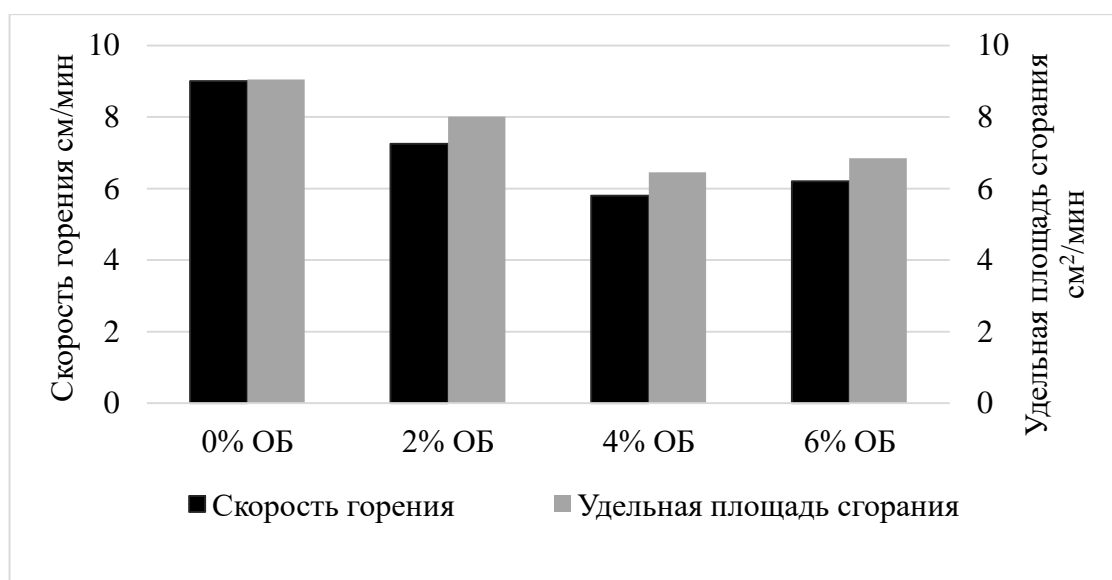


Рисунок 3.2.4 – Диаграмма зависимости скорости горения и удельной площади сгорания образцов с разным содержанием органобентонита

В целом скорость горения снижается с увеличением содержания органобентонита. При этом в образцах, содержащих 4 и 6% ОБ, скорость горения практически одинаковая.

Большинство полимерных материалов перерабатывается в вязкотекучем состоянии, в котором ему можно придать необходимую форму.

Реологические свойства расплавов наполненных полимеров имеют большое значение при выборе условий их переработки в изделия. Вязкость расплавов, температура текучести существенно зависят от концентрации наполнителя и формы его частиц. При этом, если в расплаве формируется структура, образованная частицами наполнителя, реологические свойства в значительной мере определяются такой структурой. Реологические свойства полимерной матрицы также играют первостепенную роль и по-разному сказываются на реологическом поведении наполненных систем [89].

Кроме реологических характеристик ценную информацию о структуре полимера несут кривые релаксации напряжения. В частности, по скорости снижения напряжения во времени можно судить о прочности узлов флуктуационной сетки и интенсивности межмолекулярного взаимодействия [90].

На рисунках 3.2.5 и 3.2.6 приведены реологические кривые в координатах «эффективная вязкость – напряжение сдвига» и «эффективная вязкость – скорость сдвига» для композиций с разным содержанием органобентонита.

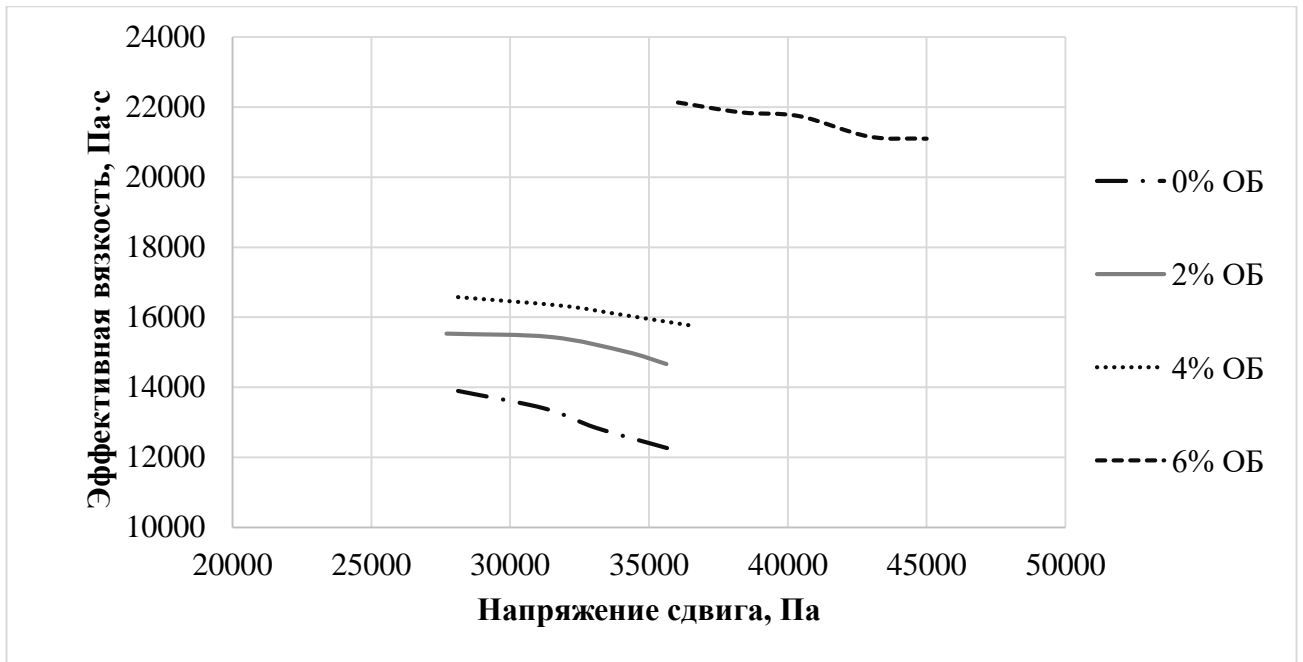


Рисунок 3.2.5 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига

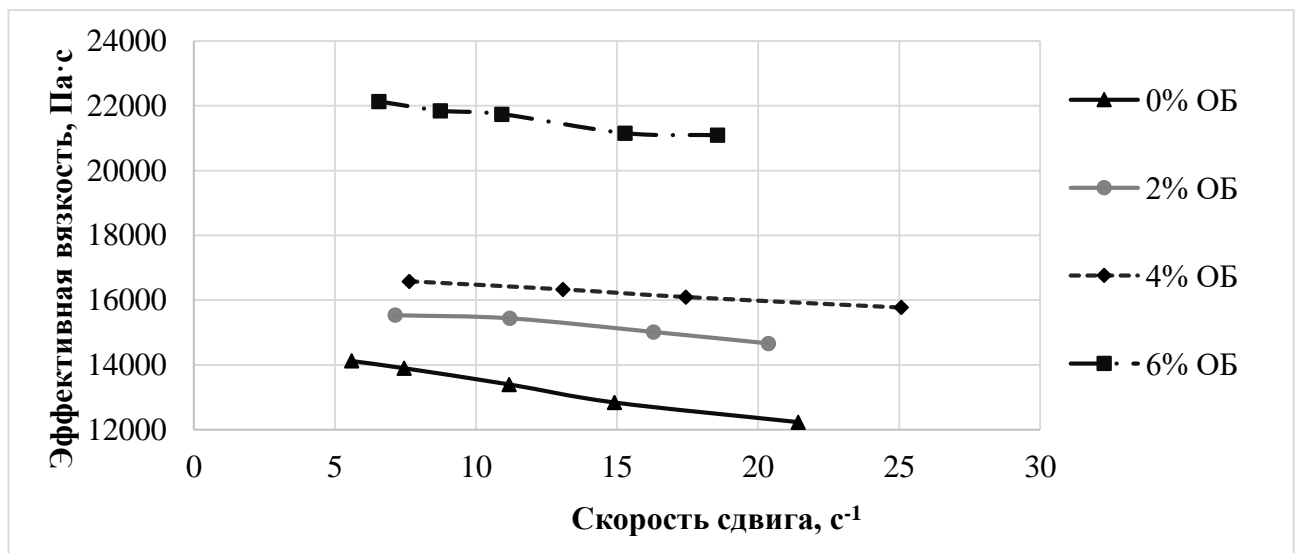


Рисунок 3.2.6 – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига

С увеличением содержания органобентонита, происходит увеличение вязкости, что, по-видимому, вызвано увеличением площади поверхности используемого наполнителя. При этом при введении 6% органобентонита наблюдается резкое увеличение вязкости.

На рисунке 3.2.7 представлены реологические кривые в координатах «логарифм эффективной вязкости - логарифм скорости сдвига».

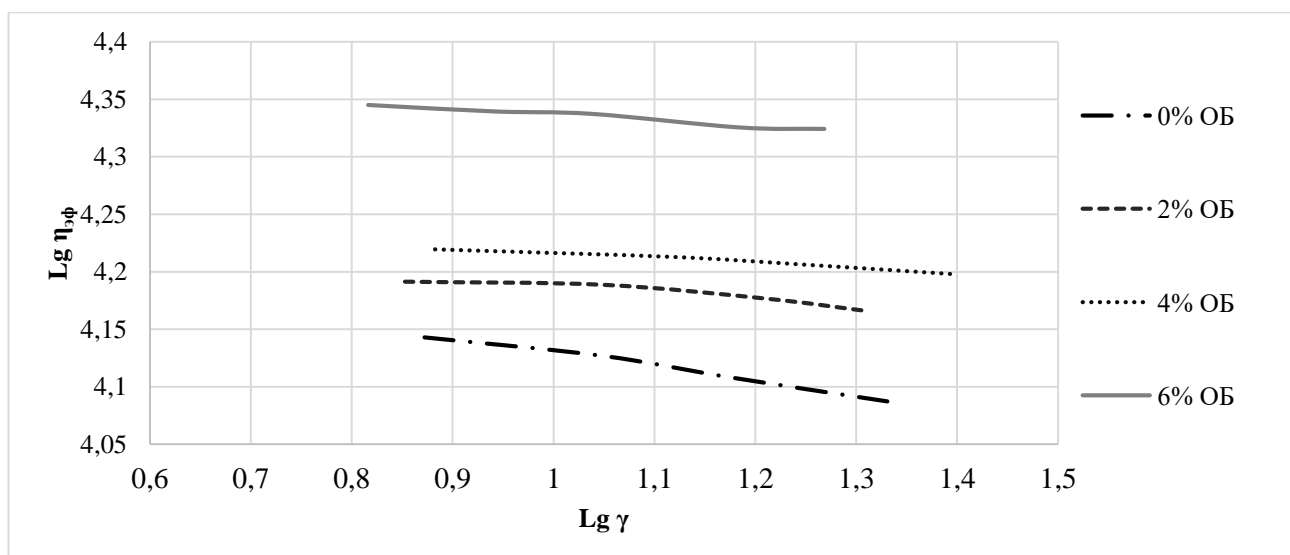


Рисунок 3.2.7 – Зависимость логарифма эффективной вязкости от логарифма скорости сдвига

Заметно, что при введении органобентонита падение вязкости с увеличением скорости сдвига менее выражено, чем для композиции без органобентонита.

Учитывая приведенные выше результаты исследований, в качестве оптимальной рецептуры была выбрана композиция, содержащая 4 масс.% органобентонита. В ходе дальнейших исследований она сравнивалась с композицией без органобентонита.

Исследование методом рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили с помощью установки D8 ADVANCE Bruker с анодом $CuK\alpha$ (длина волны рентгеновского излучения $\lambda=1,54 \text{ \AA}$) при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Сканирование проводили в диапазоне углов рассеяния 2θ : $1-10^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ (Рисунок 3.2.8).

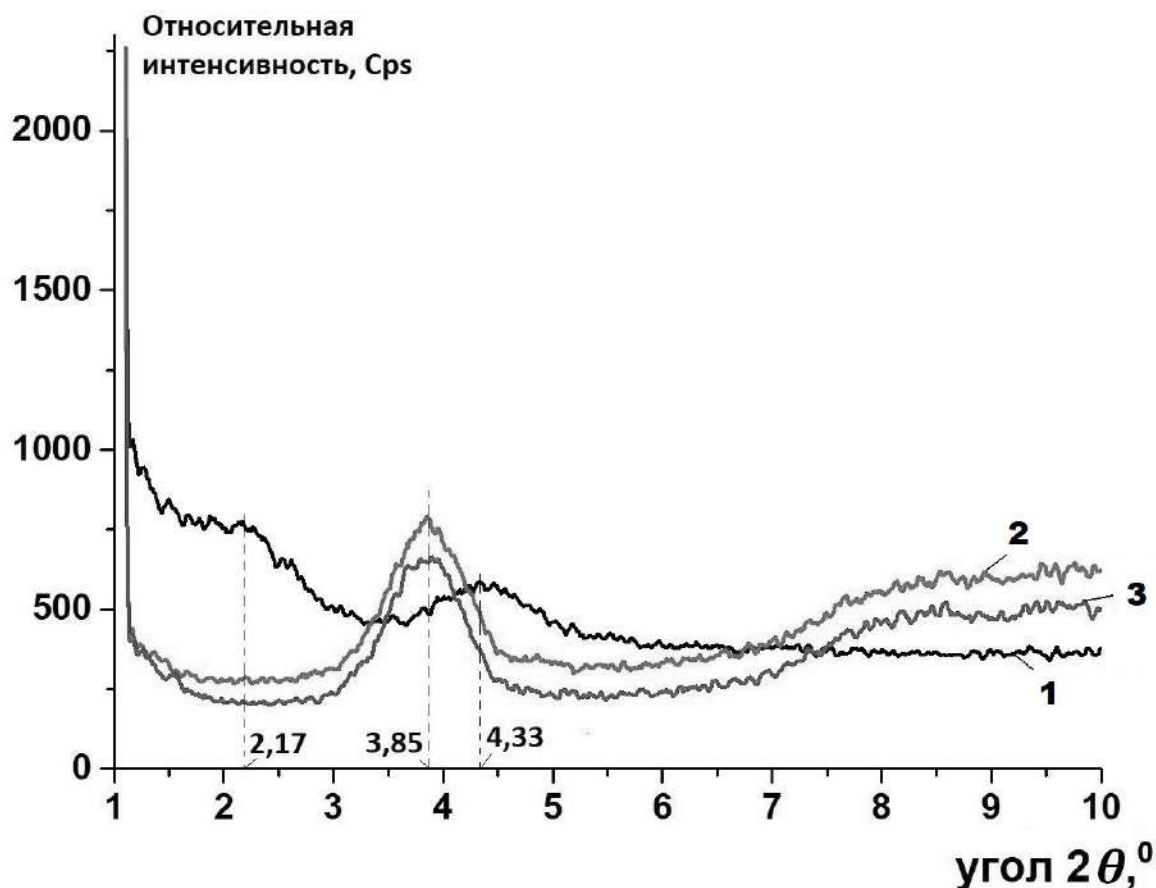


Рисунок 3.2.8 – Результаты исследования материалов методом РСА в диапазоне углов рассеяния 2θ от 1 до 10° : 1 – органобентонит, 2 – композиция без органобентонита, 3 – композиция, содержащая 4% органобентонита

У исходного органобентонита наблюдаются выраженный пик при угле рассеивания $4,33^\circ$ и расширенное плечо при угле рассеивания $2,17^\circ$.

У смесевых композиций наблюдаются выраженные пики при угле рассеивания $2\theta = 3,85^\circ$, которые соответствуют межслойному расстоянию в частицах брусита $d_{001} = 23 \text{ \AA}$ (2,3 нм) (как известно [91], брусит также является слоистым наполнителем).

Также видно, что для композиции, содержащей 4 % органобентонита, не наблюдается характерных пиков для частиц ОММТ, что связано с формированием эксфолиационной структуры, т.е. с формированием нанокompозита.

На рисунке 3.2.9 представлена модель получения нанокompозита, на основе стирольного ТЭП и полипропилена с использованием масла в качестве диспергатора нанонаполнителя.



Рисунок 3.2.9 – Модель получения нанокompозита

Зависимость динамического модуля упругости, модуля потерь и тангенса механических потерь от температуры, а также ДСК термограммы нагревания образцов композиций с ОБ и без него показаны на рисунках 3.2.10-3.2.13.

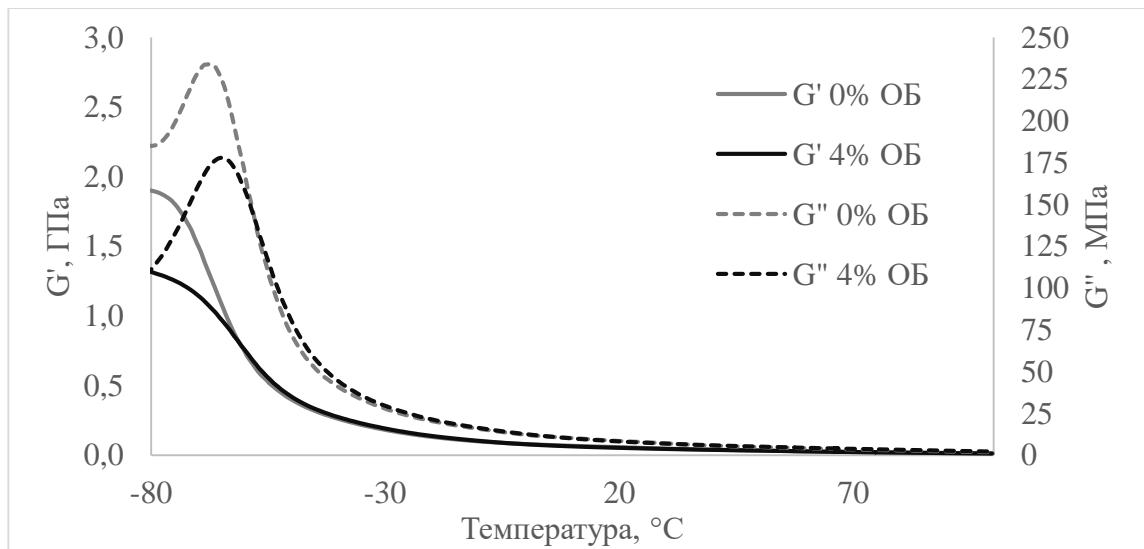


Рисунок 3.2.10 – Зависимость динамического модуля упругости и модуля потерь от температуры

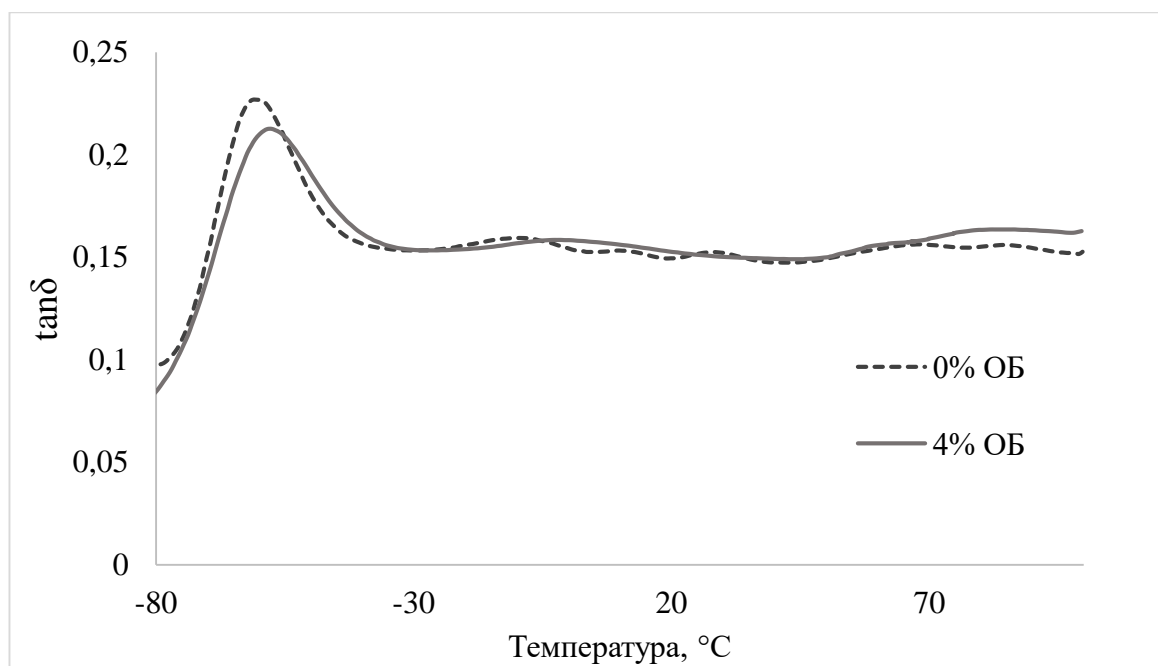


Рисунок 3.2.11 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры

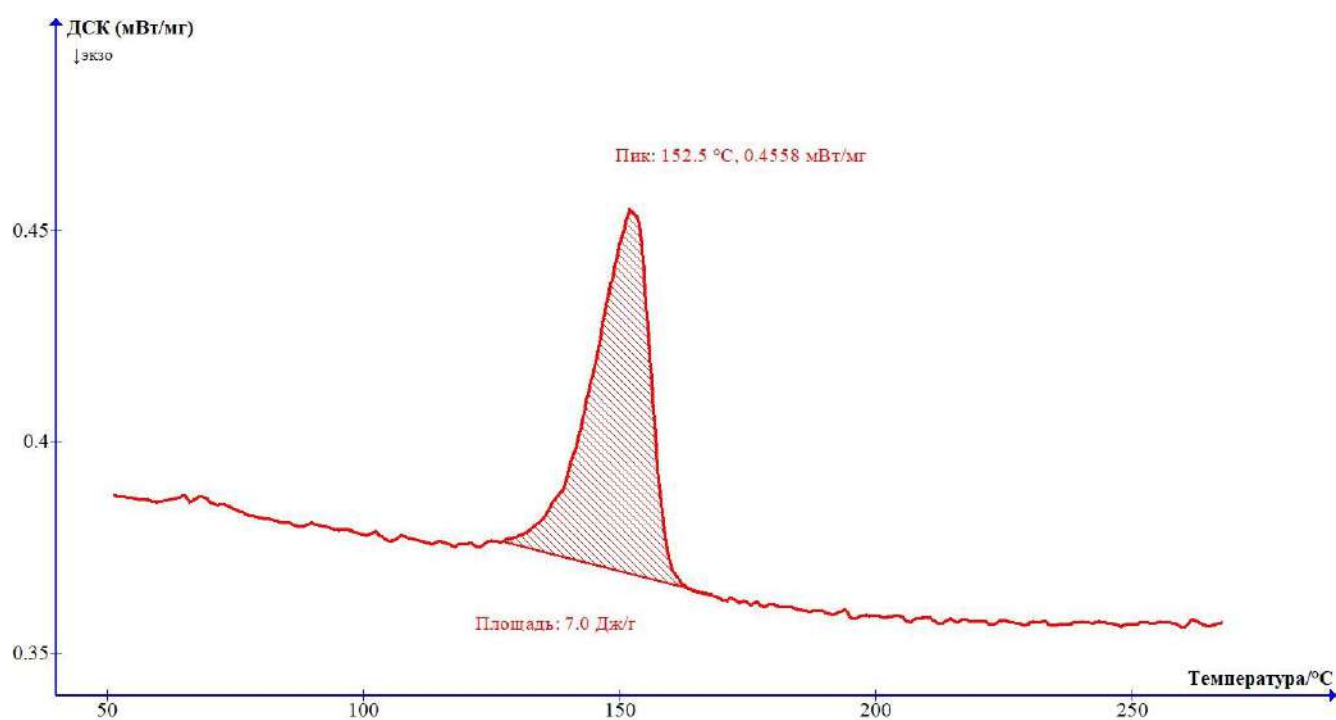


Рисунок 3.2.12 – ДСК термограмма нагрева образца композиции без органобентонита

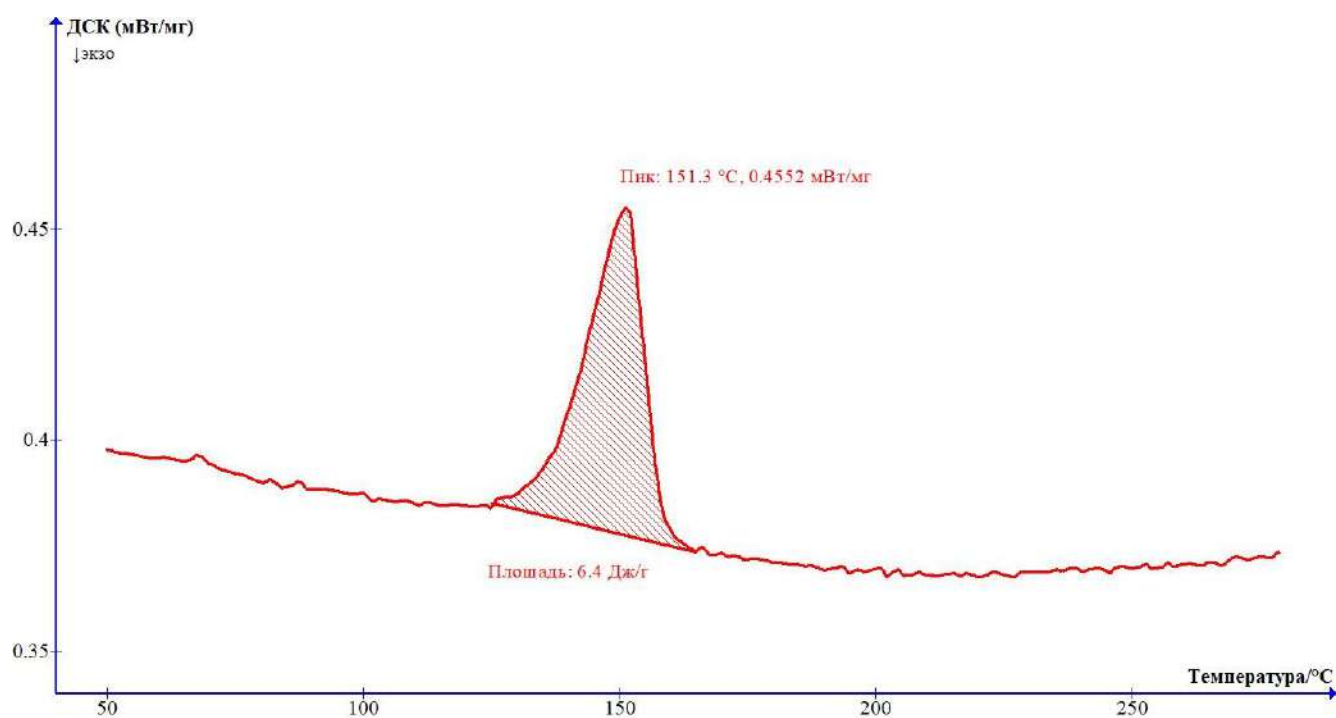


Рисунок 3.2.13 – ДСК термограмма нагрева образца композиции, содержащей 4% органобентонита

Как видно из таблицы 3.2.3 и рисунка 3.2.13 введение 4% органобентонита повышает температуру стеклования эластомерного блока СЭБСа и несколько снижает температуру стеклования и степень кристалличности ПП.

Таблица 3.2.3 – Температуры стеклования эластомерной фазы, температуры плавления и степень кристалличности ПП

Композиция	T _c ЭБ блока, °C		T _{пл} ПП, °C	ΔH _{пл} смеси Дж/г	ΔH _{пл} ПП Дж/г	χ _{пп} , %
	По модулю потерь, G''	По тангенсу угла механических потерь				
0% ОБ	-68,0	-60,8	152,5	7,0	116,7	55,9
4% ОБ	-64,8	-57,6	151,3	6,4	106,7	51
Теоретическая удельная энтальпия плавления полностью кристаллического изотактического полипропилена 209 Дж/г (100%)						

На рисунке 3.2.14 представлена термограмма ДСК для измерения времени окислительной индукции при температуре 180 °C для композиций без ОБ и содержащая 4 % ОБ.

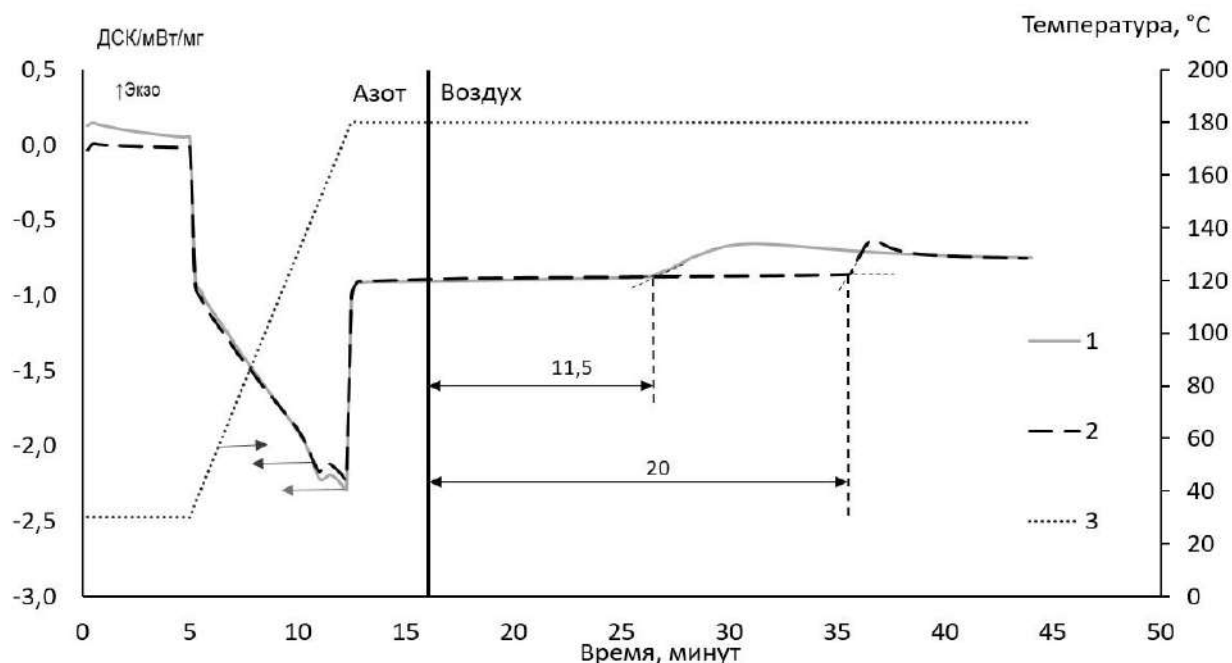


Рисунок 3.2.14 – ДСК термограмма измерения времени окислительной индукции при температуре 180°C: 1 – композиция без органобентонита, 2 – композиция, содержащая 4% органобентонита, 3 – температура

ВОИ композиции с органоглиной больше, чем для композиции без ОБ что, обусловлено барьерными свойствами ОБ, препятствующими диффузии кислорода.

На рисунках 3.2.15 и 3.2.16 продемонстрированы СЭМ микрофотографии поверхности скола образцов композиций.

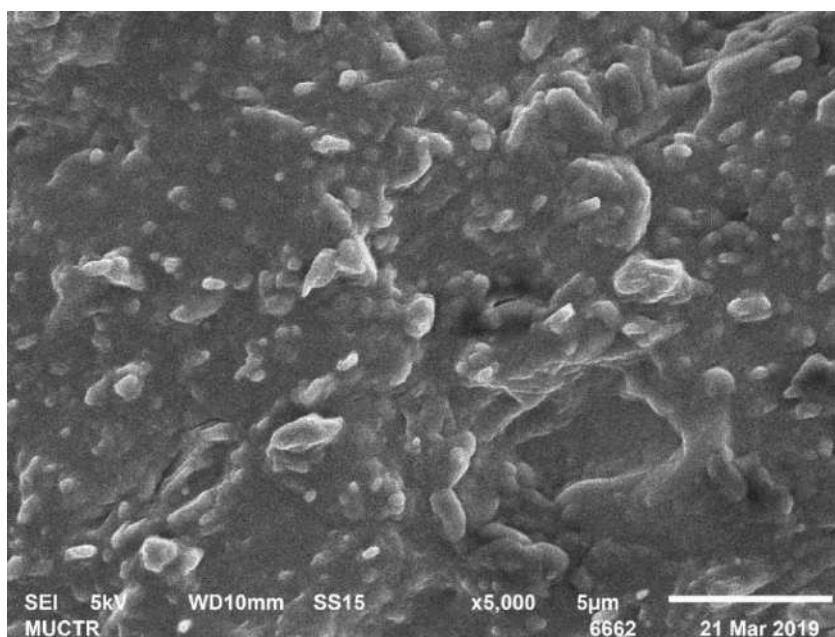


Рисунок 3.2.15 – СЭМ микрофотография поверхности скола композиции без органобентонита

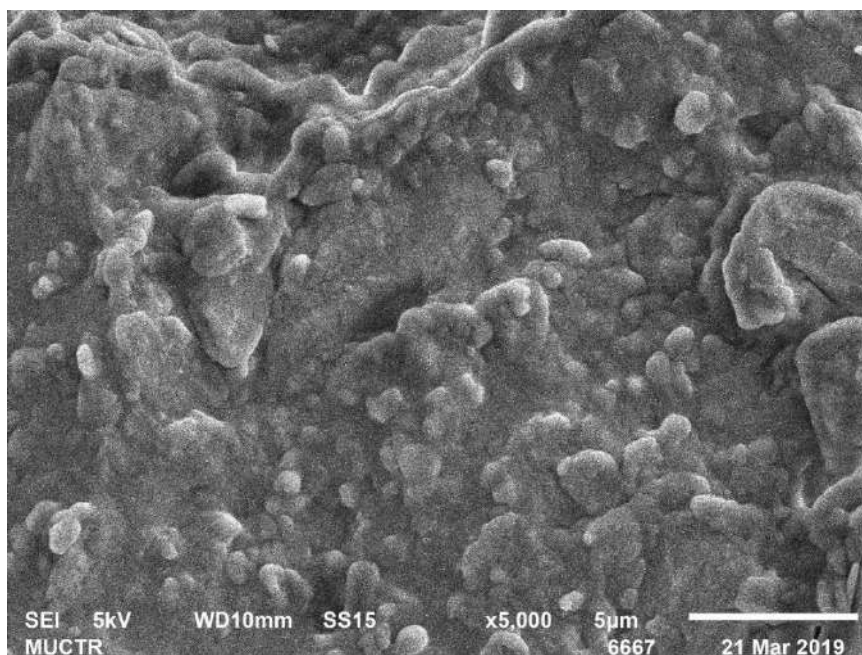


Рисунок 3.2.15 – СЭМ микрофотография поверхности скола композиции, содержащей 4% органобентонита

Микрофотографии слабо отличаются друг от друга. Крупные агломераты наполнителя отсутствуют, что говорит о хорошем распределении наполнителя.

Выводы к разделу 3.2

- введение органобентонита уменьшает скорость горения и удельную площадь сгорания образцов;
- введение органобентонита увеличивает прочностные свойства после термообработки;
- с увеличением содержания органобентонита происходит увеличение вязкости;
- композиция, содержащая 4% органобентонита, обладает лучшим комплексом свойств, включая термоокислительную стабильность по ВОИ, по сравнению с другими исследованными композициями.

3.3. Исследование влияния полиолефиновых эластомеров на свойства композиций

Существенным недостатком смесевых композиций с применением термоэластопластов на основе стирольных блоксополимеров является их горючесть. Применение гидроксидов металлов (алюминия или магния) в качестве антипиренов не приводит к снижению горючести вследствие использования в композиции горючих пластификаторов (в основном парафиновых масел) [92].

Применение фосфорсодержащих антипиренов затруднительно в силу высокой цены последних.

Одним из способов решения данной проблемы является замена стирольных блоксополимеров в композиции на полиолефиновые эластомеры (этилен- α -олефиновые сополимеры и пропилен-этиленовые сополимеры). Полиолефиновые эластомеры не требуют использования пластификаторов, хорошо совместимы с полипропиленом в силу близкой природы и могут легко наполняться минеральными антипиренами без значительной потери прочности.

При использовании в качестве антипирена гидроксида магния его концентрация в композиции обычно варьируется в диапазоне 30-75 масс.%. Для максимальной эффективности рекомендуется использовать 60 масс.%. [93].

В работе исследовали влияние типа используемого полиолефинового эластомера на физико-механические свойства композиции, содержащей большое количество наполнителя антипирена (60 масс.%). В состав композиции входит 34% масс.% полиолефинового эластомера, 6 масс.% ПП и 60 масс.% брусита. Композиции обозначены по названию используемого полиолефинового эластомера.

В таблице 3.3.1 приведены физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства образцов композиций. Для сравнения представлены данные для образцов композиции на основе маслонеполненного СЭБС с таким же

содержанием полипропилена и антипирена, как и для композиций с полиолефиновыми эластомерами.

Таблица 3.3.1 – Физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства образцов

Характеристики	ПЭС	ЭБС	ЭОС	СЭБС
Предел прочности при растяжении, МПа	5,3 ($\pm 0,2$)	2,9 ($\pm 0,1$)	4,4 ($\pm 0,2$)	3,7 ($\pm 0,1$)
Относительное удлинение при разрыве, %	750 (± 15)	55 (± 5)	730 (± 15)	410 (± 10)
Показатель текучести расплава, г/10мин, 190°C, 5 кг	5 ($\pm 0,1$)	7,5 ($\pm 0,2$)	1,1 ($\pm 0,1$)	7,4 ($\pm 0,2$)
Теплостойкость по Вика, °C	47 (± 1)	37 (± 1)	51 (± 1)	55 (± 1)
Ударная вязкость по Изоду с надрезом при -30°C, кДж/м ²	2,6 ($\pm 0,2$)	11,0 ($\pm 0,5$)	3,6 ($\pm 0,2$)	21,0 ($\pm 0,5$)
Твердость по Шор А, ед.	91	81	93	89
Стойкость к горению	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	Полностью сгорает

Как видно из таблицы, композиции, содержащие ПЭС и ЭОС, обладают лучшим комплексом физико-механических характеристик по сравнению с композицией, содержащей ЭБС. Величина ПТР и твердости композиций коррелирует с показателем текучести расплава и твердостью используемых полиолефиновых эластомеров. Образцы композиции на основе полиолефиновых эластомеров по стойкости к горению относятся к классу ПВ-0 в отличие от образца на основе маслонеполненного СЭБС, образцы которого полностью сгорают и не могут быть классифицированы по стойкости к горению.

На рисунке 3.3.1 представлены зависимости напряжения от деформации исследуемых образцов композиций.

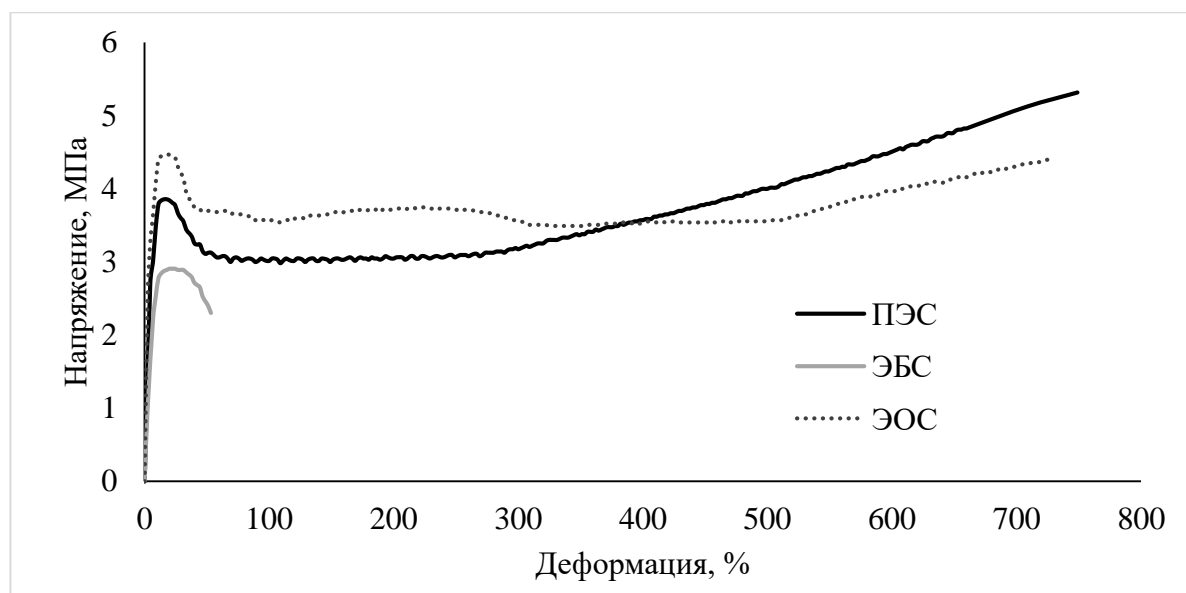


Рисунок 3.3.1 – Зависимость напряжения от деформации для образцов композиций: 1 – композиция с ПЭС, 2 – композиция с ЭБС, 3 – композиция с ЭОС

Как видно из рисунка, композиция с ПЭС обладает наибольшей прочностью и удлинением. Образец композиции с ЭБС разрушился без образования шейки. Образец композиции с ЭОС имеет наибольший предел текучести и характеризуется образованием нескольких шеек при растяжении (волны на графике).

На рисунке 3.3.2 отображена диаграмма теплостойкости по Вика исследуемых композиций.

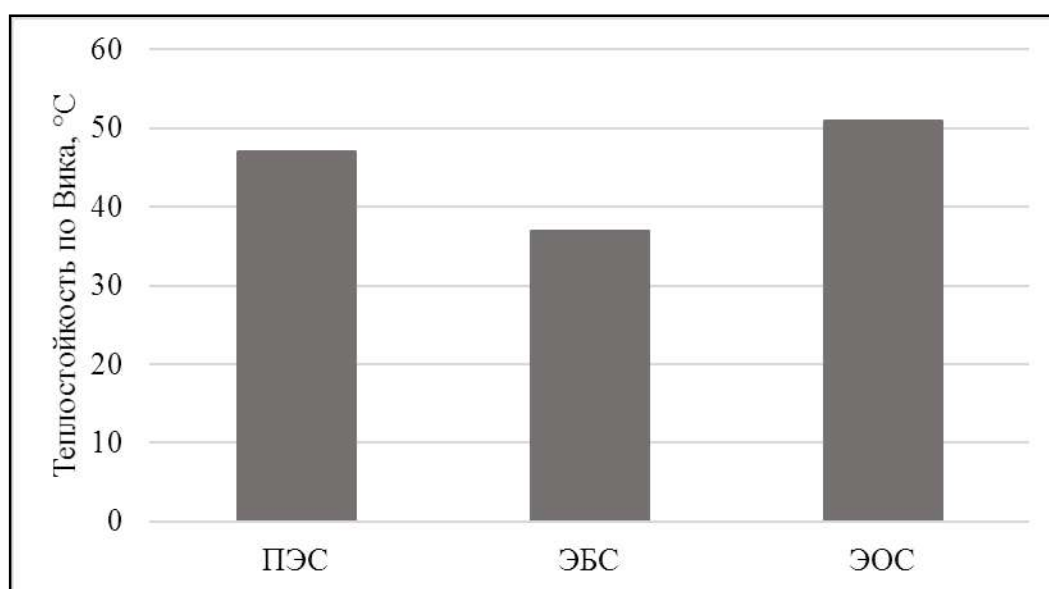


Рисунок 3.3.2 – Теплостойкости по Вика композиций

Как видно из диаграммы, наибольшей теплостойкостью обладают образцы композиции на основе ЭОС, наименьшей на основе ЭБС.

Необходимо отметить, что для ТЭП теплостойкость по Вика не является верхним пределом температуры эксплуатации, так как данные материалы размягчаются в широком диапазоне температур и медленнее, чем жесткие пластики, теряют свою прочность. Но данный метод позволяет сравнительно оценить стойкость к повышенным температурам композиций на основе разных полиолефиновых эластомеров.

На рисунке 3.3.3 представлены сравнительные результаты ударной вязкости по Изоду с надрезом. Необходимо отметить низкую ударную вязкость по Изоду при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ композиции с ПЭС, что коррелирует с высокой температурой стеклования используемого полиолефинового эластомера.

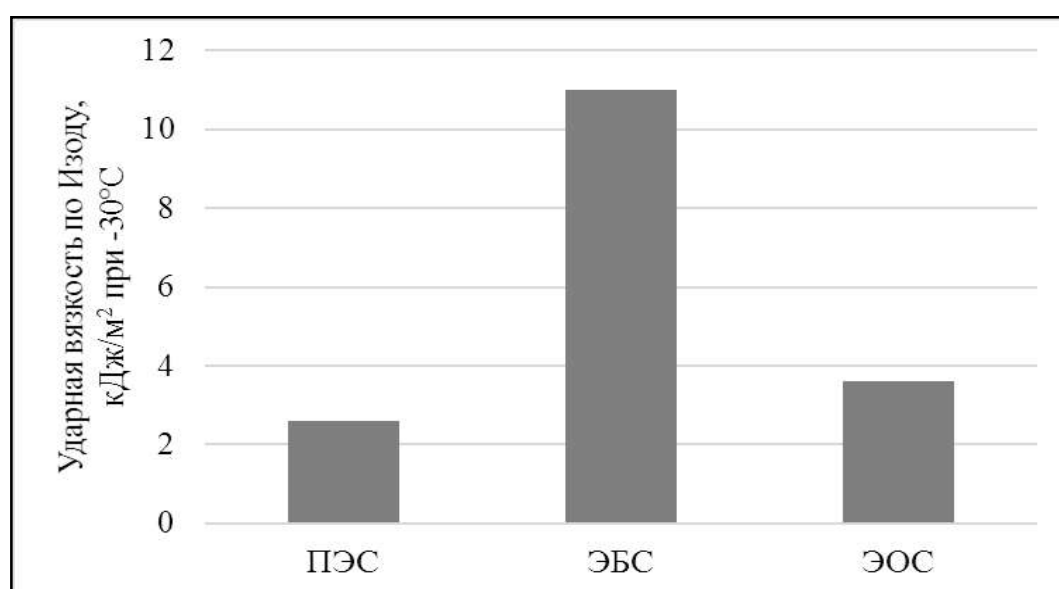


Рисунок 3.3.3 – Ударная вязкости по Изоду с надрезом при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Несмотря на близкие температуры стеклования ЭОС и ЭБС, композиция с ЭБС обладает более высокой ударной вязкостью, что, по-видимому, связано с более низкой степенью кристалличности ЭБС.

На рисунках 3.3.4 и 3.3.5 приведены реологические кривые в координатах «эффективная вязкость – напряжение сдвига» и «эффективная вязкость – скорость сдвига» для композиций с разными полиолефиновыми термоэластопластами.

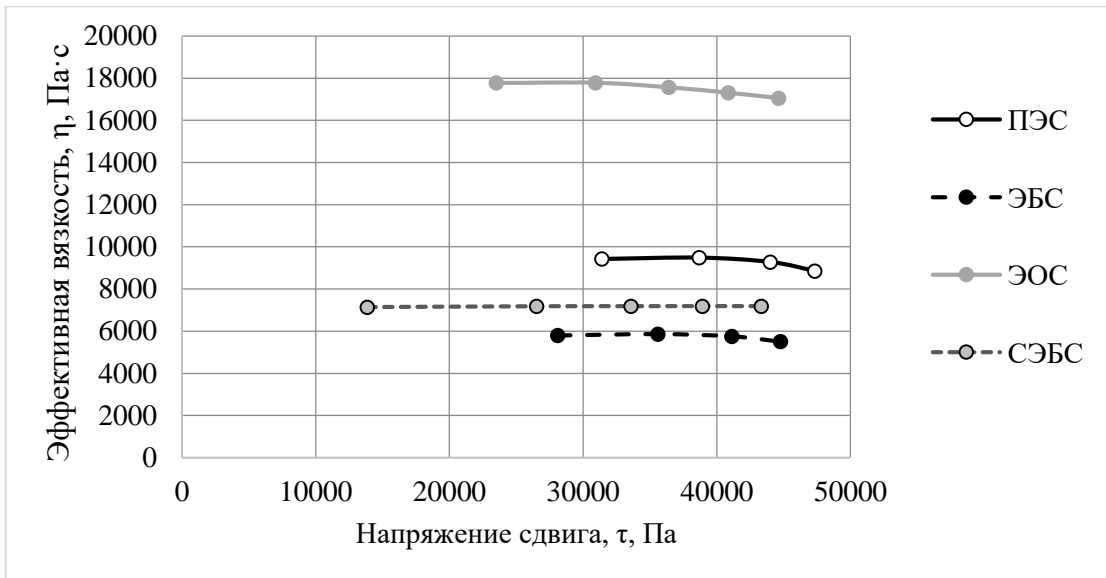


Рисунок 3.3.4 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига

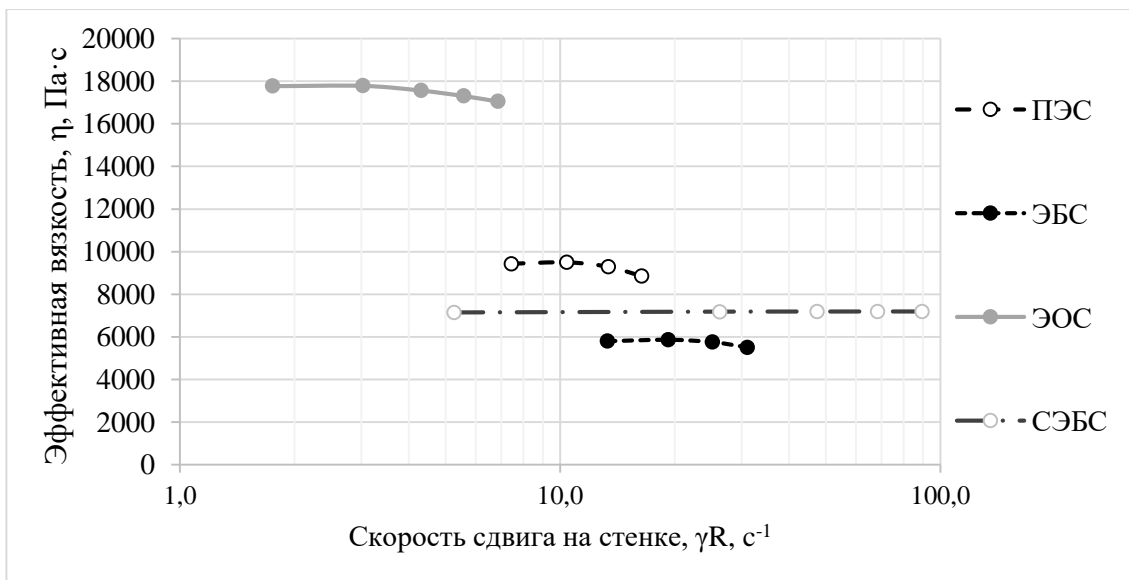


Рисунок 3.3.5 – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига

Наибольшая эффективная вязкость зафиксирована для композиции на основе ЭОС, наименьшая для композиции с ЭБС. Для сравнения приведены кривые для композиции на основе СЭБС. В приведенном диапазоне скоростей и напряжений сдвига эффективная вязкость композиции на основе СЭБС практически не меняется. Малые изменения эффективной вязкости всех наполненных композиций, по-видимому, вызваны формированием структурированных сеток.

Реологические характеристики очень важны при выборе и расчете оборудования. Производительность головки экструдера рассчитывается по формуле:

$$Q_g = \frac{\Delta p}{\eta} K \quad , \quad (8)$$

где Q_g – производительность головки, Δp – перепад давления расплава, K – геометрические константы сопротивления головки, η – эффективная вязкость расплава.

Таким образом, производительность головки обратно пропорциональна вязкости расплава.

На рисунке 3.3.6 приведены кривые зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига для исходных ненаполненных полиолефиновых эластомеров.

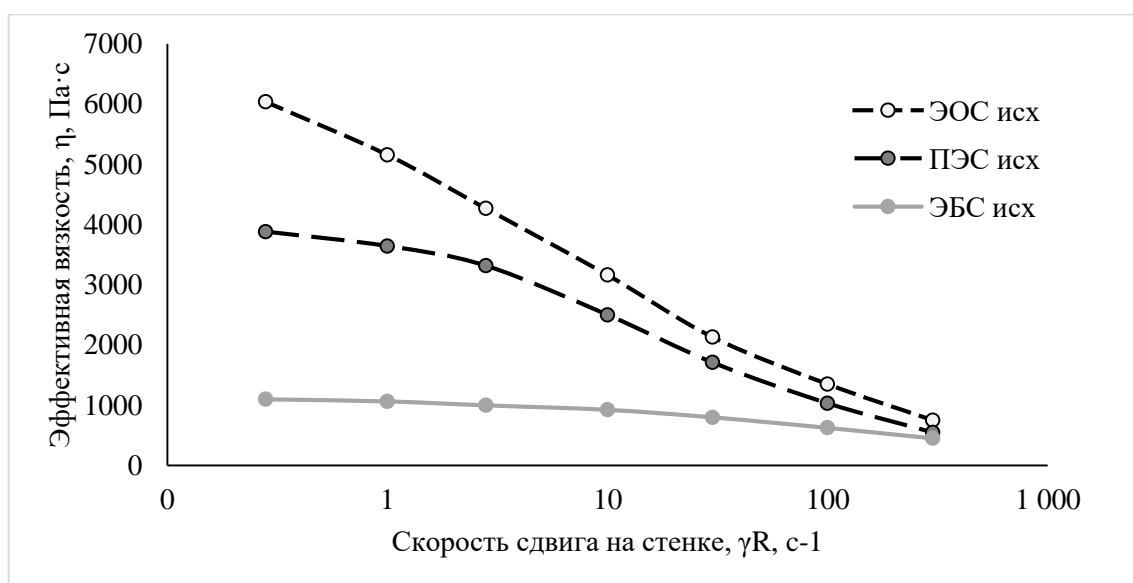


Рисунок 3.3.6 – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для исходных полиолефиновых эластомеров

Как видно из графика, для ненаполненных материалов наблюдается резкое снижение эффективной вязкости при увеличении скорости сдвига и более выраженный неньютоновский характер течения даже при низких скоростях сдвига. При наполнении эффективная вязкость увеличивается в 3-7 раз.

Для определения энергии активации вязкого течения были построены графики зависимости логарифма вязкости от обратной температуры, приведенные на рисунке 3.3.7.

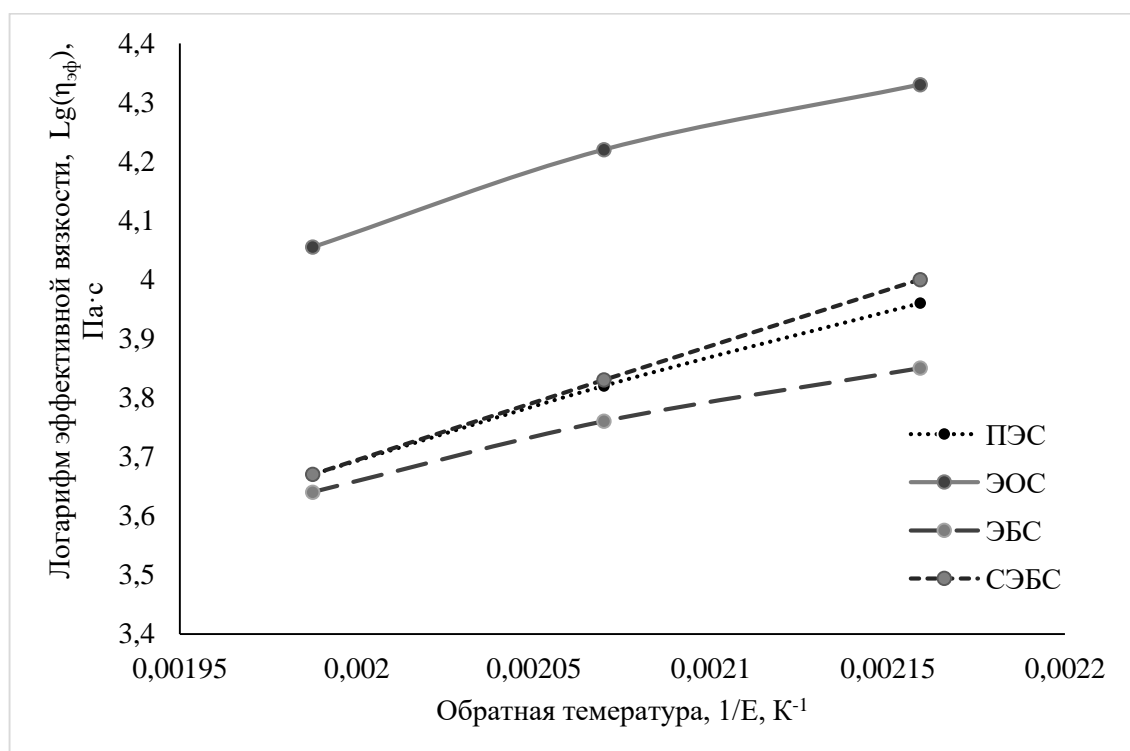


Рисунок 3.3.7 – Зависимость логарифма эффективной вязкости от обратной температуры

Величина энергии активации вязкого течения отражает влияние химического строения, структуры макромолекул, а также уровня межмолекулярного взаимодействия при температуре расплава.

Полученные значения энергии активации вязкого течения для исследуемых композиций приведены ниже:

$$E (\text{ЭОС}) = 30,57 \text{ кДж/моль}$$

$$E (\text{ЭБС}) = 23,33 \text{ кДж/моль}$$

$$E (\text{ПЭС}) = 36,75 \text{ кДж/моль}$$

$$E (\text{СЭБС}) = 32,27 \text{ кДж/моль}$$

Большая энергия активации вязкого течения композиции приводит к большему изменению вязкости при колебаниях температуры и требует более точного регулирования температуры экструзии.

На рисунке 3.3.8 приведены кривые релаксации напряжений для исследуемых композиций, при этом, как видно, кривые на основе СЭБС и ЭОС практически совпадают.

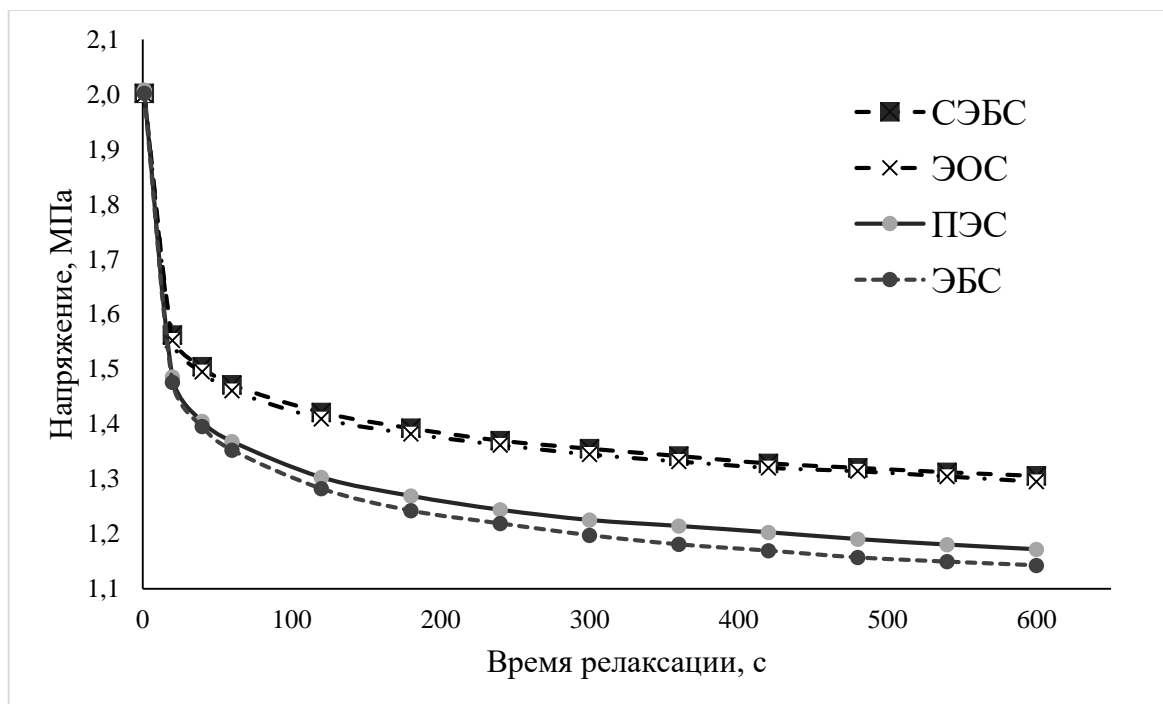


Рисунок 3.3.8 – Кривые релаксации напряжения

Наибольшая скорость релаксации наблюдалась на образце композиции с ЭБС. Поскольку для полимеров характерен спектр времен релаксации, для численной оценки скорости релаксации было выбрано отношение (в процентах) напряжения через 100 секунд к исходному напряжению.

$$\text{ЭОС} = 71,2\% \quad \text{ЭБС} = 65\%$$

$$\text{ПЭС} = 65,7\% \quad \text{СЭБС} = 71,7\%$$

Интенсивность межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице композиций с полиолефиновыми эластомерами сказывается как на реологических (больше межмолекулярное взаимодействие - выше вязкость), так и на релаксационных характеристиках (больше межмолекулярное взаимодействие - меньше скорость релаксации).

На рисунках 3.3.9 – 3.3.13 и в таблице 3.3.2 представлены результаты анализа композиций с ПОЭ методами ДМА и ДСК.

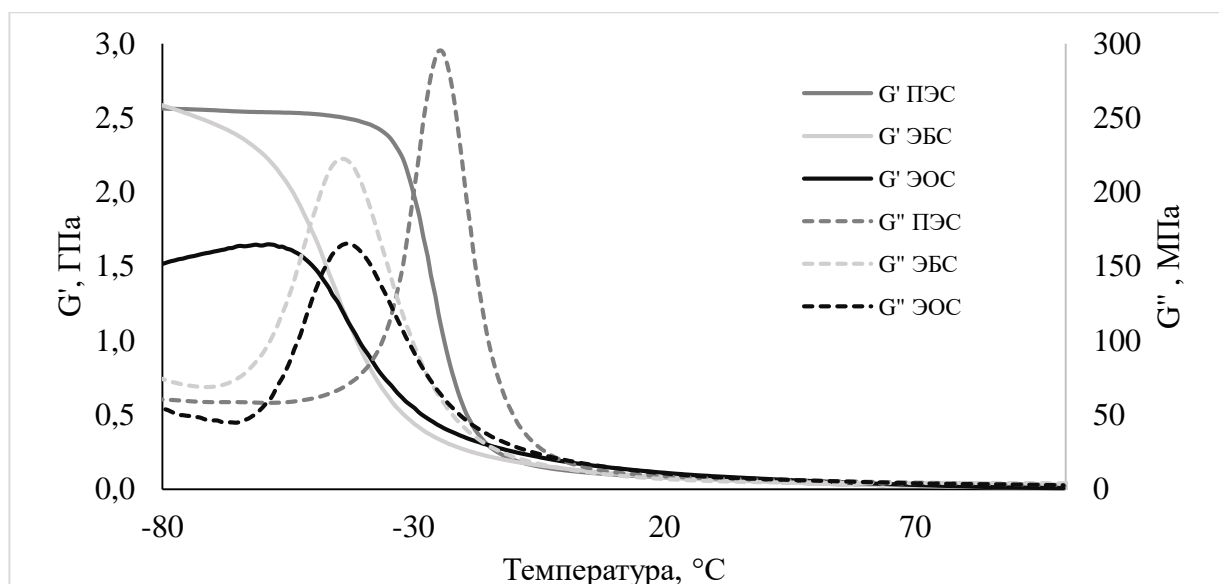


Рисунок 3.3.9 – Зависимость динамического модуля упругости и модуля потерь от температуры

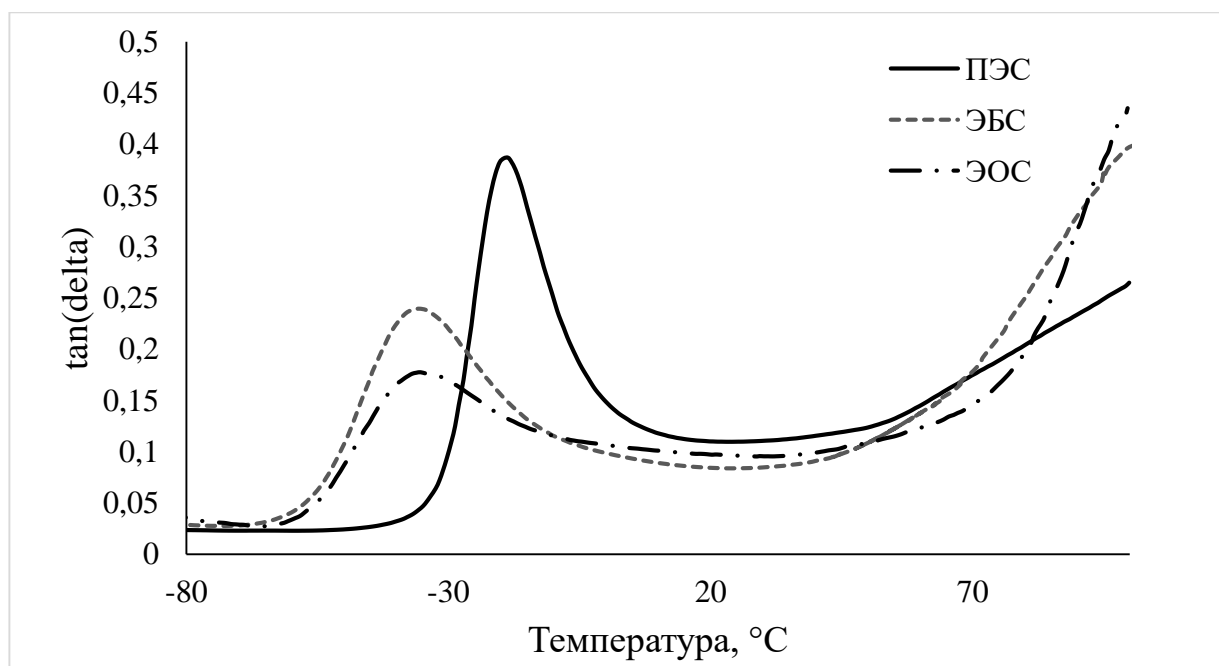


Рисунок 3.3.10 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры

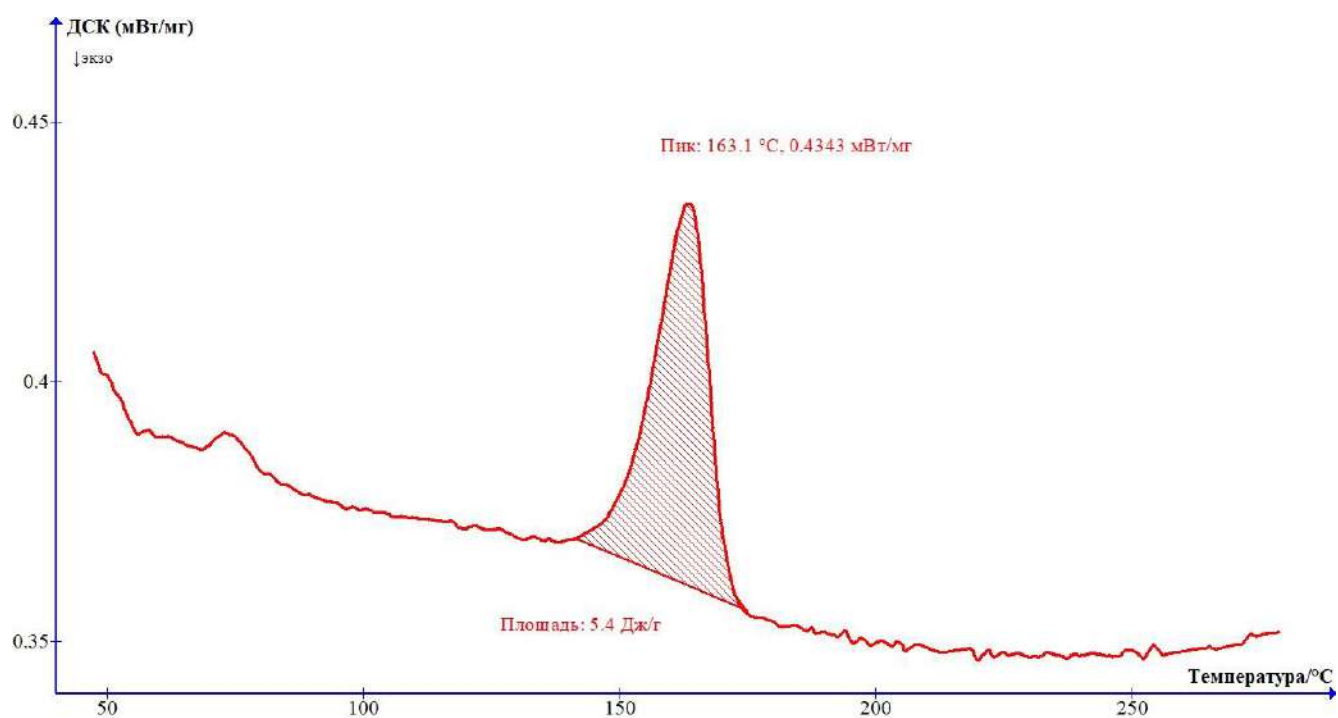


Рисунок 3.3.11 – ДСК термограмма нагревания образца ПЭС

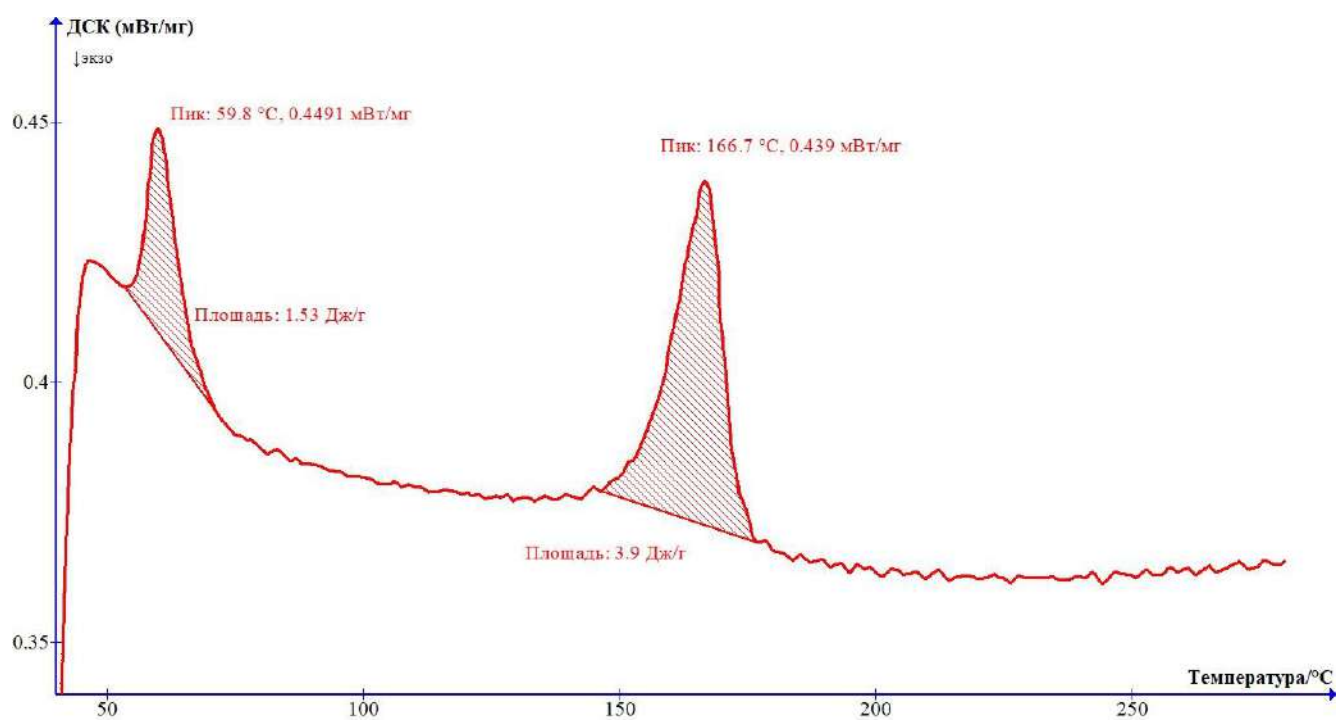


Рисунок 3.3.12 – ДСК термограмма нагревания образца ЭБС

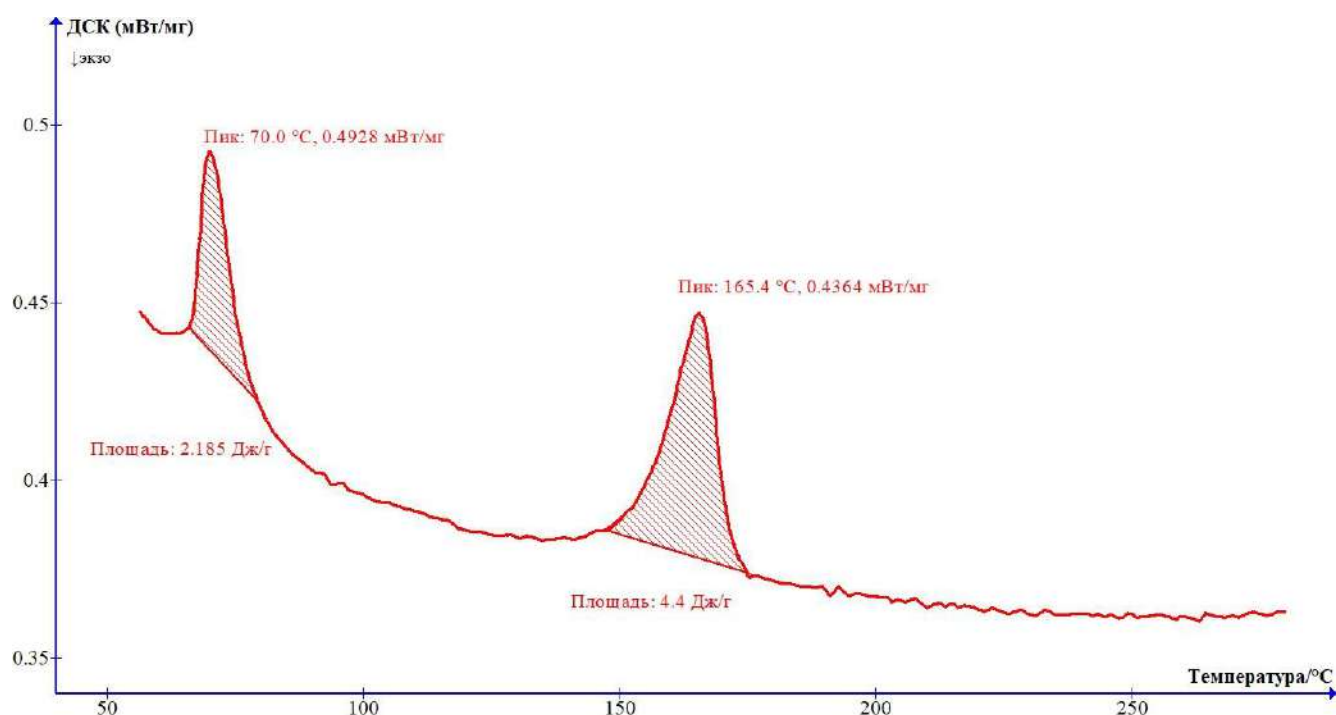


Рисунок 3.3.13 – ДСК термограмма нагревания образца ЭОС

Таблица 3.3.2 – Температуры стеклования ПОЭ фазы, температуры плавления и степень кристалличности ПП

Композиция	T _c ПОЭ, °C		T _{пл} ПП, °C	ΔH _{пл} смеси, Дж/г	ΔH _{пл} ПП, Дж/г	χ _{пп} , %
	По модулю потерь, G''	По тангенсу угла механических потерь				
ПЭС	-24,7	-18,6	163,1	5,4	90	43,1
ЭБС	-44,5	-35,7	166,7	3,9	65	31,1
ЭОС	-43,0	-35,3	165,4	4,4	73,3	35,1
Теоретическая удельная энтальпия плавления полностью кристаллического изотактического полипропилена 209 Дж/г						

Из данных таблицы 3.3.2 видно, что температуры стеклования композиций заметно выше температур стеклования исходных полиолефиновых эластомеров, что вызвано влиянием полипропилена, имеющего более высокую температуру стеклования. Отмечено, что температуры стеклования двух компонентов в смесях с частичной совместимостью имеют тенденцию сдвигаться друг к другу.

Композиции, содержащие ЭБС и ЭОС, имеют примерно одинаковую температуру стеклования, при этом разница температур стеклования исходных компонентов составляет 8 °С. По-видимому, можно предположить, что улучшается совместимость ЭБС и ПП.

При этом наименьшая температура плавления – большой сдвиг температуры плавления – зарегистрирована для композиций на основе ПЭС. Для этой же композиции наблюдается и более высокая степень кристалличности, что вызвано, скорее всего, пропиленовой составляющей сополимера. Однако, обычно добавление высокого содержания полиолефинового эластомера уменьшает подвижность сегментов цепи ПП и замедляет кристаллизацию ПП из-за сильного межмолекулярного взаимодействия ПП-полиолефиновый эластомер и переплетения цепей, что и наблюдалось для композиций с ЭОС и ЭБС.

На рисунке 3.3.14 представлена термограмма ДСК для измерения времени окислительной индукции для композиций на основе ПОЭ.

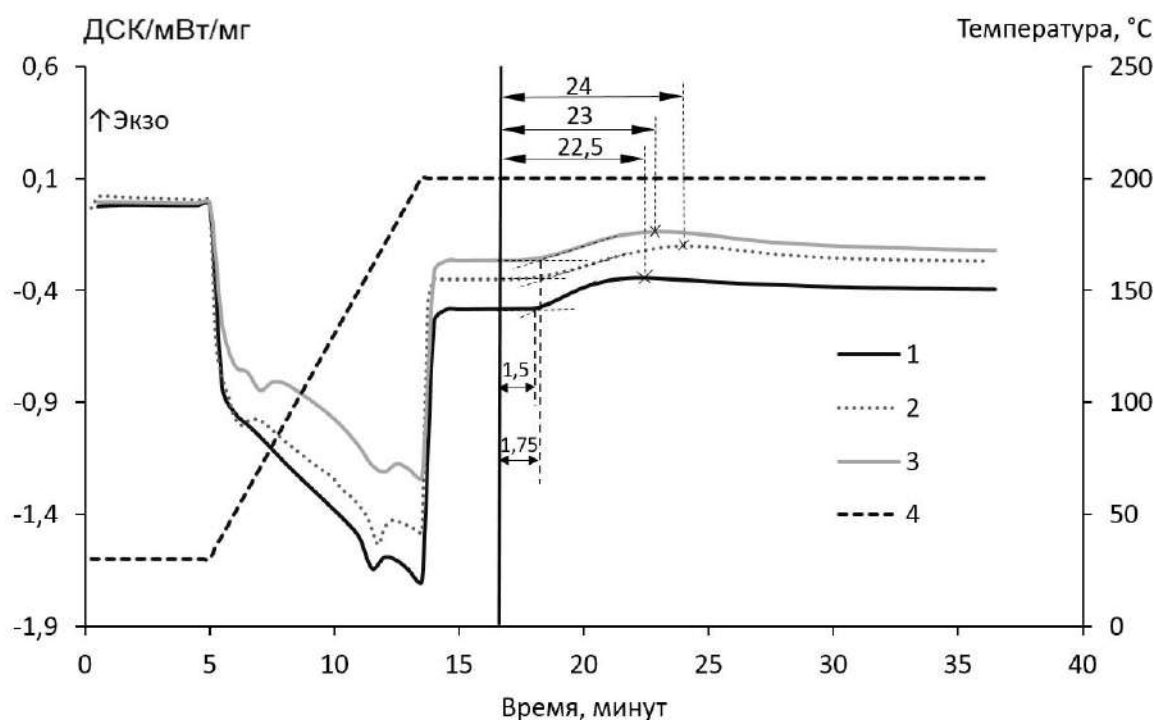


Рисунок 3.3.14 – ДСК термограмма при 200°C для измерения времени окислительной индукции: 1 – композиция ПЭС, 2 – композиция ЭБС, 3 – композиция ЭОС, 4 – температура

Хотя композиции имеют близкую термостабильность, наибольшую сопротивляемость окислительной деструкции при температуре показала композиции с ЭБС, наименьшую с ПЭС. При этом ВПО у полиолефиновых ТЭП выше по сравнению со стирольными ТЭП.

На рисунках 3.3.15-3.3.17 изображены СЭМ микрофотографии скола композиций с ПОЭ.

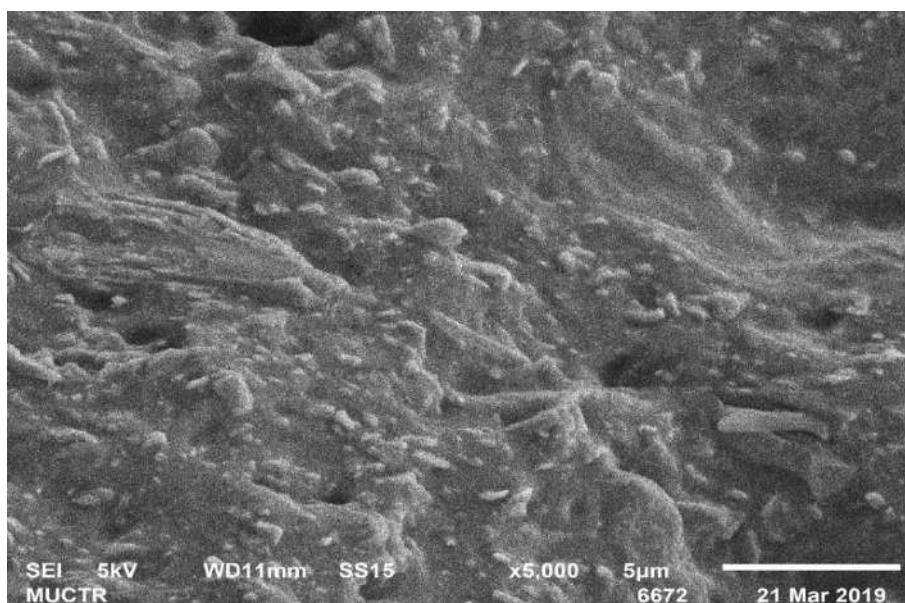


Рисунок 3.3.15 – СЭМ микрофотография поверхности скола композиции ПЭС

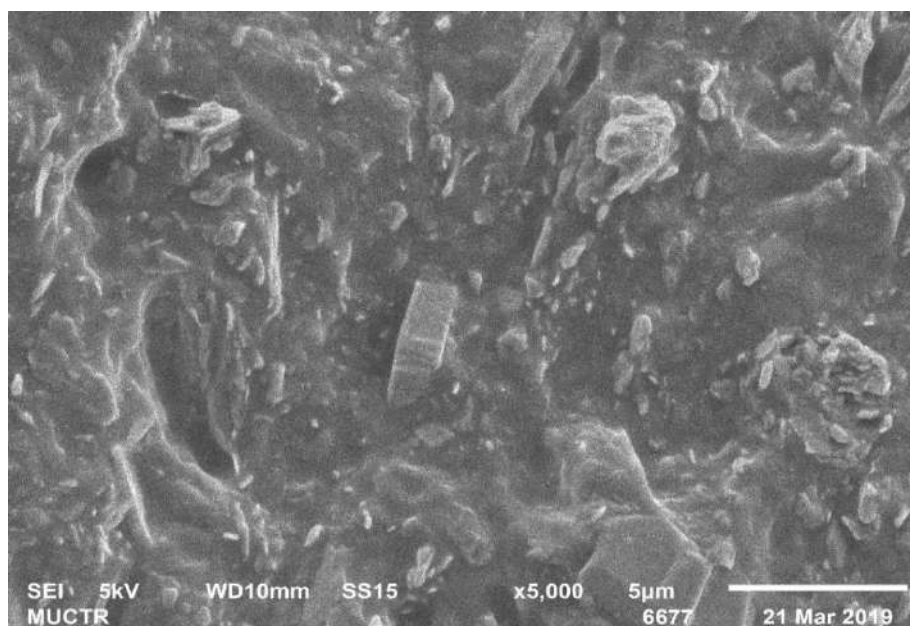


Рисунок 3.3.16 – СЭМ микрофотография поверхности скола композиции ЭБС

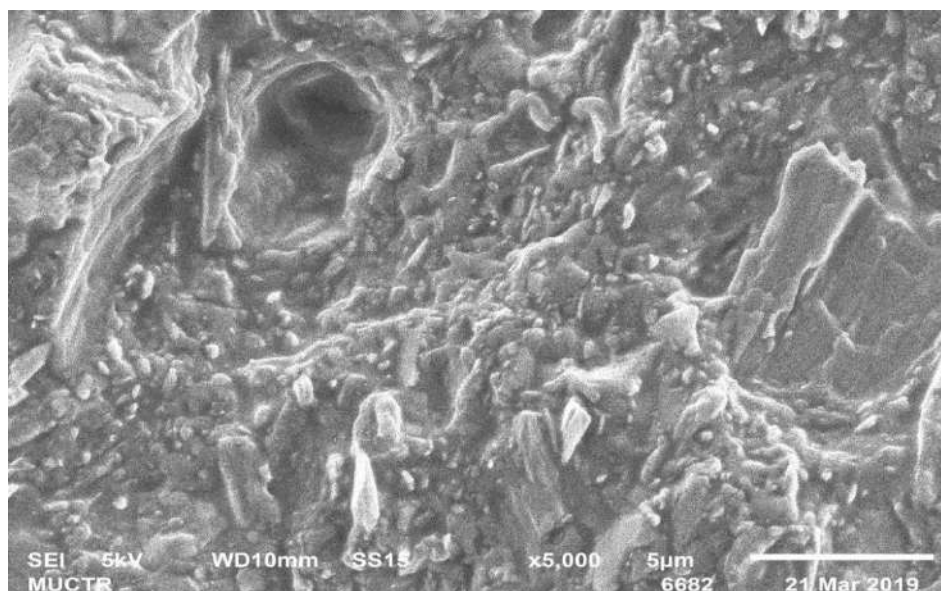


Рисунок 3.3.17 – СЭМ микрофотография поверхности скола композиции ЭОС

На микрофотографиях отсутствуют крупные агломераты наполнителя. Однако на СЭМ микрофотографии поверхности скола композиции ЭОС наблюдается раковина, что может говорить о единичном крупном агломерате наполнителя.

Выводы к разделу 3.3.

- композиции на основе полиолефиновых эластомеров по стойкости к горению относятся к классу ПВ-0;
- композиции, содержащие ПЭС и ЭОС, обладают лучшим комплексом физико-механических характеристик по сравнению с композицией, содержащий ЭБС;
- композиция на основе ЭБС обладает наибольшей ударной вязкостью при отрицательной температуре, что говорит о большей морозостойкости композиции с ЭБС по сравнению с композициями с ЭОС и ЭБС. При этом композиции с ЭОС и с ПЭС обладают большей теплостойкостью;
- тип используемого полиолефинового эластомера оказывает большое влияние на реологические и релаксационные характеристики;
- наибольшая эффективная вязкость зафиксирована для композиции на основе ЭОС, наименьшая - для композиции с ЭБС;

- наибольшая энергия активация вязкого течения наблюдается у композиции на основе ПЭС, наименьшая - у композиции на основе ЭБС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны рецептурные составы материалов на основе смеси термоэластопластов и полипропилена с различными наполнителями (микрокальцит, гидроксид магния и органоглина), обладающие комплексом улучшенных прочностных, деформационных и эксплуатационных свойств и стойкости к горению.

2. Проведенные исследования позволили выявить зависимость прочностных, технологических и эксплуатационных свойств смесевых композиций, модифицированных ПП-п-МА от температуры переработки. С уменьшением температуры экструзии в ряду 185-200-215°C увеличивается прочность ПКМ, но снижается термостабильность. Показано, что ПКМ, содержащие ПП-п-МА, являются более термостабильными по сравнению с исходным немодифицированным композитом.

3. Показано, что введение 4 масс.% органобентонита в композицию на основе стирольных термоэластопластов с полипропиленом увеличивает время окислительной индукции с 11,5 до 20 минут.

4. Добавки наноглины повышают огнестойкость исследованных ПКМ: введение органобентонита в количестве до 4 масс.% в смеси, состоящий из полипропилена и стирольного термоэластопласта, приводит к уменьшению скорости горения и снижает удельную площадь сгорания материалов за счет образования коксового слоя, который является тепловым и диффузионным барьером на пути распространения фронта пламени.

5. Установлено, что композиции на основе пропилен-этиленового сополимера и этилен-октенового сополимера, обладают лучшим комплексом физико-механических характеристик по сравнению с композицией, содержащий этилен-бутеновый сополимер. Использование полиолефиновых эластомеров вместо стирольных термоэластопластов позволило получить композицию по стойкости к горению, относящуюся к классу ПВ-0.

Показаны перспективы дальнейшей разработки новых композиций на основе полиолефиновых эластомеров. Разработанные материалы могут быть рекомендованы в качестве защитных и трудногорючих полимерных композиционных материалов в строительстве.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПП – полипропилен, а также полипропилен марки Бален 01270;
- ПП-п-МА – малеинизированный полипропилен;
- ПЭС – пропилен-этиленовый сополимер;
- СБС – стирол-бутадиен-стирольный сополимер;
- СИС – стирол-изопрен-стирольный сополимер;
- СЭБС – стирол-этилен-бутилен-стирольный сополимер;
- ТЭП – термоэластопласт
- ОБ – органобентонит (органомодифицированный монтмориллонит);
- ЭБС – этилен-бутеновый сополимер;
- ЭОС – этилен-октеновый сополимер;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ВОИ – время окислительной индукции;
- ВПО – время, соответствующие пику окисления
- $T_{пл}$ – температура плавления;
- T_c – температура стеклования;
- $\Delta H_{пл. смеси}$ – удельная энтальпия плавления смеси;
- $\Delta H_{пл. ПП}$ – удельная энтальпия плавления ПП матрицы в смеси или в композите;
- $\Delta H_{пл. 100\%кр.ПП}$ – теоретическая удельная энтальпия плавления полностью (100%) кристаллического изотактического полипропилена (209 Дж/г);
- $\chi_{пп}$ – степень кристалличности ПП матрицы;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holden G. Understanding thermoplastic elastomers. - Hanser Verlag. – 2000. – 110 p.
2. Моисеев В.В. Термоэластопласты / Под редакцией В.В. Моисеева. – М.: Химия. – 1985. – 187 с.
3. Cho G., Natansohn A. Spin diffusion in a triblock thermoplastic elastomer // Canadian Journal of Chemistry. – V. 72. – №. 11. – PP. 2255-2259.
4. Kakugo M., Sadatoshi H., Yokoyama M., Kojima K. Transmission electron microscopic study of a hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer // Polymer communications. – 1988. – V. 29. – №10. – PP. 288.
5. Ocando C., Fernández R., Tercjak A., Mondragon I., Eceiza A Nanostructured thermoplastic elastomers based on SBS triblock copolymer stiffening with low contents of epoxy system. Morphological behavior and mechanical properties // Macromolecules. – 2013. – V. 46. – №. 9. – PP. 3444-3451.
6. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дика Дж. С.; Пер. с англ. Под ред. Шершнева В. А. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
7. Handbook of thermoplastic elastomers / Jiri George Drobny. - Second Edition. - The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK: imprint of Elsevier, 2014. – 464 p.
8. Mayes A. M., Olvera de la Cruz M. Microphase separation in multiblock copolymer melts // The Journal of chemical physics. – 1989. – V. 91. – №. 11. – PP. 7228-7235.
9. Gehlsen M. D., Almdal K., Bates F. S. Order-disorder transition: diblock versus triblock copolymers // Macromolecules. – 1992. – V. 25. – №. 2. – PP. 939-943.
10. Scheirs J., Kaminsky W. Metallocene-based polyolefins: Preparation, properties, and technology. Chichester: Wiley, 2000. – 560 p.

11. Amin M., Salman M. Aging of polymeric insulators (an overview) // *Reviews on Advanced Materials Science* – 2006. – V. 13. – №. 2. – PP. 93-116.
12. Das C.K. *Thermoplastic Elastomers – Synthesis and Applications*. InTechOpen, 2015. – 178 p.
13. Холден Г. Термоэластопласты / Г. Холден, Х. Р. Крихельдорф, Р. П. Куирк. 3-е изд. пер. с англ. Под ред. Смирнова Б. JT. СПб.: Издательство «Профессия», 2011. – 750 с.
14. Matyjaszewski K., Müller A.H.E. (ed.) *Controlled and living polymerizations: from mechanisms to applications*. – John Wiley & Sons – 2009. – 611 p.
15. Koh Y. D., Woo K. C. Composition for gasket and gasket: U.S. Patent 8,262,092. – 11 September, 2012.
16. Toyosawa S. et al. Thermoplastic elastomer composition and gasket material: U.S. Patent 6,399,696. – 4 June, 2002.
17. Hemphill J.J. et al. Expanding the Product Portfolio of Ethylene Elastomers—ENGAGE™ Polyolefin Elastomers for Large Volume TPO Applications // *Proceedings of the SPE-Automotive TPO Global Conference*. – 2005. – PP. 10-12.
18. Hemphill J. Dow specialty elastomers for thermoplastic polyolefins // *Dow Elastomers, The Dow Chemical Company, published August*. – 2013. <https://silo.tips/download/dow-specialty-elastomers-for-thermoplastic-polyolefins>
19. Fabian F., Schläpfer J. Polymer blend comprising propylene-based elastomer and random copolymer polypropylene: U.S. Patent 9,434,827. – 6 September, 2016.
20. Black C. K., Scott J. R. Roofing membrane: U.S. Patent. 12/753,303. – 2 April, 2010.
21. Kensicher C., Boudiaf L. Insulated electrical conductor: Patent PCT/FR2008/051084. – 8 January, 2009.
22. Wilkinson A. N., Laugel L., Clemens M.L., Harding V.M., Marin M. Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends // *Polymer*. – 1999. – V. 40. – №. 17. – PP. 4971-4975.

23. Schwarz M. C., Barlow J. W., Paul D. R. Morphology of HDPE/(PEC/PS) blends modified with SEBS copolymers // *Journal of applied polymer science*. – 1989. – V. 37. – №. 2. – PP. 403-428.
24. Srinivasan K. R., Gupta A. K. Mechanical properties and morphology of PP/SEBS/PC blends // *Journal of applied polymer science*. – 1994. – V. 53. – №. 1. – PP. 1-17.
25. Gupta A. K., Srinivasan K. R. Melt rheology and morphology of PP/SEBS/PC ternary blend // *Journal of applied polymer science*. – 1993. – V. 47. – №. 1. – PP. 167-184.
26. Picchioni F., Aglietto M., Passaglia E., Ciardelli F. Blends of syndiotactic polystyrene with SEBS triblock copolymers // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – №. 11. – PP. 3323-3329.
27. Gupta A. K., Purwar S. N. Crystallization of PP in PP/SEBS blends and its correlation with tensile properties // *Journal of applied polymer science*. – 1984. – V. 29. – №. 5. – PP. 1595-1609.
28. Chiu H.T., Shiau Y.G., Chiu W.M, Syau S.S. Toughening isotactic polypropylene and propylene-ethylene block copolymer with styrene-ethylene butylene-styrene triblock copolymer // *Journal of Polymer Research*. – 1995. – V. 2. – PP. 21-29.
29. Wu R., Liu J., Xiong C., Zhen X., Hu B., Yao H., Jiao Z., Wu J. Structure and performance of hydrogenated styrenic block copolymers/polypropylene/oil (HSBCs/PP/oil) composites // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2021. – V. 32. – №. 12. – PP. 4755-4764.
30. Zhang X., Sun B., Yuan G., Zhang S., Ji Y., Liu B., Zhang M., Yang Y., Chen J. Preparation and balanced mechanical properties of solid and foamed isotactic polypropylene/SEBS composites // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – V. 138. – №. 18. – PP. 1-16.
31. Liu S., Qiu J., Han L., Ma X., Chen W. Mechanism and Influence Factors of Abrasion Resistance of High-Flow Grade SEBS/PP Blended Thermoplastic Elastomer // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – №. 9. – PP. 1-19.

32. Soltanolkottabi F., Moini Jazani O., Shokoohi S. Effect of Poly(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) Block Copolymer on Thermomechanical Properties and Morphology of Polypropylene/Poly(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene)/Polycarbonate Ternary Blends // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2020. – V. 26. – №. 4. – PP. 502-510.
33. Pokharel P., Wei F., Shi J., Wang Y., Xiao D. Thermomechanical properties of polypropylene and styrene-ethylene-butylene-styrene blends: a molecular simulation and experimental study // *Soft Condensed Matter*. – 2021. – PP. 1-32. – arXiv:2101.03426.
34. Agari Y., Ueda A., Nagai S. Thermal conductivities of blends of polyethylene/SEBS block copolymer and polystyrene/SEBS block copolymer // *Journal of applied polymer science*. – 1993. – V. 47. – №. 2. – PP. 331-337.
35. Tucker P. S., Barlow J. W., Paul D. R. Phase behavior for blends of styrene containing triblock copolymers with poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) // *Journal of applied polymer science*. – 1987. – V. 34. – №. 5. – PP. 1817-1833.
36. Rösch J., Mülhaupt R. Comparison of maleic anhydride-grafted poly (propylene) with maleic anhydride-grafted polystyrene-block-poly (ethene-co-but-1-ene)-block-polystyrene as blend compatibilizers of poly (propylene)/polyamide-6 blends // *Die Makromolekulare Chemie Rapid Communications*. – 1993. – V. 14. – №. 8. – PP. 503-509.
37. Setz S.M., Stricker F., Kressler J., Duschek T., Mülhaupt R. Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers // *Journal of applied polymer science*. – 1996. – V. 59. – №. 7. – PP. 1117-1128.
38. Wang Y., Shen J. S., Long C. F. The effect of casting temperature on morphology of poly (styrene-ethylene/butylene-styrene) triblock copolymer // *Polymer*. – 2001. – V. 42. – №. 20. – PP. 8443-8446.
39. Ohlsson B., Hassander H., Törnell B. Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-block-poly (ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene triblock copolymer. 1: Morphology and structure-related properties // *Polymer Engineering & Science*. – 1996. – V. 36. – №. 4. – PP. 501-510.

40. Li J., Favis B.D. Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends // *Polymer*. – 2001. – V. 42. – №. 11. – PP. 5047-5053.
41. Willemse R. C., Posthuma de Boer A., van Dam J., Gotsis A. D. Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension // *Polymer*. – 1999. – V. 40. – №. 4. – PP. 827-834.
42. Willemse R., Boer A.P.D., Dam J., Gotsis A. Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model // *Polymer*. – 1998. – V. 39. – №. 24. – PP. 5879-5887.
43. Ohlsson B., Törnell B. Melt miscibility in blends of polypropylene, polystyrene-block-poly (ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene, and processing oil from melting point depression // *Polymer Engineering & Science*. – 1996. – V. 36. – №. 11. – PP. 1547-1556.
44. Veenstra H., Van Dam J., de Boer A. P. Formation and stability of co-continuous blends with a poly(ether-ester) block copolymer around its order–disorder temperature // *Polymer*. – 1999. – V. 40. – №. 5. – PP. 1119-1130.
45. Veenstra H. A study on co-continuous morphologies in polymer blends: formation, stability and properties // Delft: Delft University of Technology. – 1999. – 144 p.
46. Sundararaj U., Macosko C., Rolando R.J., Chan H.T. Morphology development in polymer blends // *Polymer Engineering & Science*. – 1992. – V. 32. – №. 24. – PP. 1814-1823.
47. Scott C. E., Macosko C. W. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending // *Polymer*. – 1995. – V. 36. – №. 3. – PP. 461-470.
48. Durmus A., Alanalp M. B., Aydin I. Investigation of rheological behaviors of polyolefin blend type thermoplastic elastomers for quantifying microstructure-property relationships // *Korea-Australia Rheology Journal*. – 2019. – V. 31. – PP. 97-110.
49. Sengers W. G. F. Rheological properties of olefinic thermoplastic elastomer blends // TU Delft Publication – 2005. – 171 p.

50. Deniz V., Karakaya N., Ersoy O. G. Effects of fillers on the properties of thermoplastic elastomers // *Materials Science*. – 2009. – PP. 01-04.
51. Silva A.N., Rocha M., Coutinho F.M.B., Bretas R.E.S., Scuracchio C.H. Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – V. 75. – №. 5. – PP. 692-704.
52. Silva A.L.N., Tavares M., Dolitano D.P., Coutinho F.M., Rocha M. Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – V. 66. – №. 10. – PP. 2005-2014.
53. Manaure A. C., Müller A. J. Nucleation and crystallization of blends of poly(propylene) and ethylene/ α -olefin copolymers // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2000. – V. 201. – №. 9. – PP. 958-972.
54. Silva A.L.N., Rocha M., Coutinho F.M.B., Bretas R.E.S. Rheological and thermal properties of binary blends of polypropylene and poly(ethylene-CO-1-octene) // *Journal of applied polymer science*. – 2001. – V. 79. – №. 9. – PP. 1634-1639.
55. McNally T., McShane P., McNally G. M., Murphy W.R. Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalysed ethylene 1-octene copolymer blends // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – №. 13. – PP. 3785-3793.
56. Zhang L., Wu W., Teng C., Meng S. Mechanical properties and space charge behavior of thermally aged polypropylene/elastomer blends // *Journal of Electrostatics*. – 2022. – V. 115. – PP. 1-15.
57. Wang K., Chen L., Gao Y., Jiang D., Quan Y., Yan S. Effect of morphology development on the low-temperature tensile properties of PP/POE blends // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2022. – V. 139. – №. 21. – Article 52192. – PP. 1-10.
58. Ying J. R., Liu S. P., Guo F., Zhou X.P., Xie X.L. Non-isothermal crystallization and crystalline structure of PP/POE blends // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – V. 91. – PP. 723-731.
59. Carriere C. J., Silvis H. C. The effects of short-chain branching and comonomer type on the interfacial tension of polypropylene-polyolefin elastomer blends // *Journal of*

applied polymer science. – 1997. – V. 66. – №. 6. – PP. 1175-1181.

60. Meng K., Dong X., Hong S., Wong Y. Shear-induced crystallization in phase-separated blend of isotactic polypropylene and poly (ethylene-co-octene) // The Journal of chemical physics. – 2008. – V. 128. – №. 2. – PP. 1-9.

61. Svoboda P., Theravalappil R., Svobodova D., Mokrejs P., Kolomaznik K., Mori K., Ougizawa T., Inoue T. Elastic properties of polypropylene/ethylene–octene copolymer blends // Polymer Testing. – 2010. – V. 29. – №. 6. – PP. 742-748.

62. Ксантос М. П. Функциональные наполнители для пластмасс / Перевод с англ. под ред. Кулезнева В.Н. СПб: Научные основы и технологии. – 2010. – 462 с.

63. Sun H., Qi Y., Zhang J. Effect of magnesium hydroxide as a multifunctional additive on high solar reflectance, thermal emissivity, and flame retardancy properties of PP/SEBS/oil composites // Polymer Composites. – 2020. – V. 41. – №. 10. – PP. 4010-4019.

64. Xiao W. D., Kibble K. A., Lin F. Mechanical properties and flame retardancy of SEBS-based composites filled with magnesium hydroxide // Polymers and Polymer Composites. – 2009. – V. 17. – №. 2. – PP. 117-125.

65. Яковлева К. А., Кравченко Т. П., Осипчик В. С. Нанокompозиты на основе вторичного полипропилена // Фундаментальные и прикладные исследования в науке и образовании. – 2019. – С. 21-26.

66. Ломакин С. М. и др. Термическая деструкция и горение нанокompозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2006. – Т. 48. – №. 1. – С. 90-105.

67. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. / Под. ред. Заикова Г.Е. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.

68. Песецкий С. С. Нанокompозиты, получаемые диспергированием слоистых силикатов в расплавах полимеров (обзор) / С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Н. К. Мышкин // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1. – № 1. – С. 7-37.

69. Paul D. R., Robeson L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – №. 15. – PP. 3187-3204.
70. Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., Yang M. Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – №. 19. – PP. 8386-8395.
71. Kashiwagi T., Harris R.H.Jr., Zhang X., Briber R.M., Cipriano B.H., Raghavan S.R., Awad W.H., Shields J.R. Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites // *Polymer*. – 2004. – V. 45. – №. 3. – PP. 881-891.
72. Karim A. Interactions of Polymers with Fillers and Nanocomposites // NIST. – June 18-19, 1998: A Workshop Report. – 1999.
73. Lee B. L. Soft zero halogen flame retardant thermoplastic elastomers: U.S. Patent 7,851,559. – 14 December, 2010.
74. Lee B. L., Worley I. I. D. C. Flame retardant thermoplastic elastomer compositions: U.S. Patent 7,884,150. – 8 February, 2011.
75. Hashimoto H., Watanabe M., Tokuda S. Flame-Retardant Resin Compositions and Insulated Electric Wires Coated Therewith // Japanese Patent Application. – V. 2004075993. – 11 March, 2004.
76. Bening R. C. et al. Functionalized block copolymers, method for making same, and various uses for such block copolymers: U.S. Patent 7,977,432. – 12 July, 2011.
77. Bates F. S., Fredrickson G. H. Block copolymers–designer soft materials // *Physics today*. – 1999. – V. 52. – №. 2. – PP. 32-38.
78. Matsen M. W., Schick M. Stable and unstable phases of a linear multiblock copolymer melt // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27. – №. 24. – PP. 7157-7163.
79. Handlin Jr D. L., Trenor S., Wright K. Applications of thermoplastic elastomers based on styrenic block copolymers // *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*. – 2007. – PP. 2001-2031.
80. Andersen P. Twin screw compounding in the production chain for TPEs // *TPE Magazine* – 2013. – №2. – PP. 116-119.

81. Loviat F., Niklaus A., Hollosi R. The One that Shears, Splits, and Folds Material // Kunststoffe international – 2020. – №8. – PP. 46-49.

82. Compounding machinery for Thermoplastic Elastomers. – Режим доступа: <https://busscorp.com/industries/thermoplastic-elastomers/> (дата обращения: 19.05.2022).

83. Сухинина, А. В. Разработка радиационно-сшиваемых наполненных композиций на основе сэвилена для кабельных термоусаживаемых изделий: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06/ Сухинина Анастасия Викторовна. – М., 2009. – 148 с.

84. Полимерные смеси / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена – М.: Мир, 1981. – Т.1. – 549 с.; Т.2. – 453 с.

85. Композиты на основе полиолефинов / Под. ред. Домасиуса Нвабунмы и Тейна Кю, перевод с англ. под редакцией В.Н. Кулезнева. С-Пб.: Профессия, 2014. – 744 с.

86. Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель под ред. А.М. Ельяшевича. – Л.: «Химия», 1990. – 432 с.

87. Гликштейн М.В. Антипирены // Полимерные материалы. – 2003. – №5. – С.15-18.

88. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов СПб.: Научные основы и технологии, 2011 - 416 с.

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

90. Мирошников Ю.П. Методическое руководство к лабораторной работе «Релаксация напряжения в полимерах». – М.: ИПЦ МИТХТ. – 1998. – 12 с.

91. Горная энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. Е. А. Козловский. – М.: Сов. энцикл., 1984–1991. Т. 1: Аа-лава – Геосистема. – 1984. – 560 с.

92. Cai K., Ruprecht R. Low softener halogen free flame retardant styrenic block copolymer-based thermoplastic elastomer compositions: пат. 9156978 США. – 2015.

93. Handbook of Polyolefins ed. by C.Vasile, New York: Marcel Dekker, 2000. – 998 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ



ООО «Поликом»
 ИНН/КПП 5031092018/503101001
 142440, РФ, Московская обл., г. Ногинск,
 рп. Обухово, ул. Ленина, д. 87
 Телефон +7 (495) 780-79-00
 ОКПО 66163347 ОГРН 1105031002647
 Р/С 40702810300960000007
 ПРИО-ВНЕШТОРГБАНК (ПАО) г. Рязань
 БИК 046126708 К/С 3010181050000000708



«Утверждаю»
 Генеральный директор
 ООО «Поликом»
 Магакян Д.
 04 2023 г.

Акт

о внедрении композиционных материала на основе термоэластопластов.

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО «Поликом» на основании результатов диссертационной работы Краснова К.В. «Разработка композитов на основе термоэластопластов с улучшенными эксплуатационными свойствами» внедрены в производство композиционные материалы на основе термоэластопластов. Рецептуры разработана совместно с кафедрой технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И.Менделеева (профессор Осипчик В.С., соискатель Краснов К.В., доцент Чалая Н.М.).

Данные материалы полностью отвечают физико-механическим и эксплуатационным требованиям и могут быть использованы:

- для производства оконных уплотнителей с повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции (композиция на основе СЭБС, модифицированного малеинизированным полипропиленом).
- для кабельно-проводниковой продукции и для кровельных мембран (композиции на основе полиолефиновых и стирольных термоэластопластов, с пониженной горючестью).

Исполнители

Начальник производства

Кузнецов А.С.

Начальник лаборатории

Письменный Н.В.