

**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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: профессор кафедры технологии переработки пластмасс
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
доктор технических наук
Осипчик Владимир Семёнович

Научный консультант: доцент кафедры технологии переработки пластмасс
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
кандидат технических наук
Чалай Наталья Михайловна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Калугина Елена Владимировна	заместитель директора НИИ - начальник управления исследования материалов ООО «Группа Полипластик»
---	---

кандидат технических наук Пыхтин Александр Алексеевич	доцент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова).
--	---

Ведущая организация	Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»
---------------------	---

Защита состоится 22 декабря 2023 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://diss.muctr.ru> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.05
кандидат химических наук, доцент Биличенко Юлия Викторовна



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, С. 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 маслонеполненного 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 антипирецирующих 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-практическая 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель, научная новизна и ее практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научных публикаций, посвященный структуре и физико-механическим свойствам композиций на основе стирольных и полиолефиновых ТЭП, способам их модификации путем введения различных добавок.

Во второй главе описаны методология и методы исследования.

В третьей главе приводится обсуждение полученных результатов.

3.1. Исследование влияния технологических параметров компаундирования на свойства модифицированной композиции

Представлены результаты исследования влияния модификатора, представляющего собой полипропилен с привитыми группами малеинового ангидрида, на прочностные свойства и термостабильность смесевой композиции на основе термоэластопласта СЭБС, а также на термостабильность смесевой композиции. Кроме того, изучали влияние температуры процесса смешения компонентов в расплаве на свойства модифицированных композиций.

В таблице 3.1.1 приведены составы исходной и модифицированных композиций.

Таблица 3.1.1 – Составы 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

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

Физико-механические характеристики образцов композиций, модифицированных ПП-п-МА, компаундированных при температурах 185°C, 200°C и 215°C до и после термообработки, приведены в таблице 3.1.2. Термообработка необходима для ускорения процессов релаксации – нормализации свойств.

Таблица 3.1.2 – Относительное изменение прочностных свойств исходного и модифицированных ПКМ до и после термообработки, полученных при различных температурах компаундирования

Наименование композиции и температуры 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 $t_k=200^\circ\text{C}$	4,2($\pm 0,3$)	7,6($\pm 0,4$)/6,6($\pm 0,3$) (-13%)	860(± 60)/790(± 55) (-8%)	4,1/4,0
Модиф. композиция 1 $t_k=200^\circ\text{C}$	4,1($\pm 0,2$)	6,9($\pm 0,3$)/6,2($\pm 0,2$) (-10%)	600(± 40)/580(± 40) (-3%)	4,3/4,2
Модиф. композиция 2 при $t_k=185^\circ\text{C}$	3,5($\pm 0,2$)	6,7($\pm 0,2$)/6,6 ($\pm 0,1$) (-2%)	620(± 25)/650(± 15) (+5%)	5,4/5,2
Модиф. композиция 2 $t_k=200^\circ\text{C}$	3,4($\pm 0,2$)	6,4($\pm 0,2$)/ 5,9 ($\pm 0,2$) (-8%)	630(± 30)/620(± 25) (-2%)	5,1/5,0
Модиф. композиция 2 $t_k=215^\circ\text{C}$	3,1($\pm 0,2$)	6,7($\pm 0,3$)/5,8($\pm 0,2$) (-13%)	660(± 30)/600(± 25) (-9%)	5,2/4,9
Модиф. композиция 3 $t_k=200^\circ\text{C}$	2,9($\pm 0,2$)	6,5($\pm 0,2$)/6,0($\pm 0,2$) (-8%)	620(± 30)/570(± 20) (-8%)	5,5/5,0
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				

Исходя из полученных результатов, в качестве оптимальной была выбрана концентрация 3 масс.% ПП-м-МА. Незначительное уменьшение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве у образцов, содержащих ПП-п-

МА, скорее всего вызвано тем, что введение ПП-п-МА приводит к изменению морфологии.

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.

Для определения технологической термостабильности композиций измеряли ПТР после выдержки исследуемых композиций в течение 5 и 15 минут в пластометре (Рисунок 3.1.1).

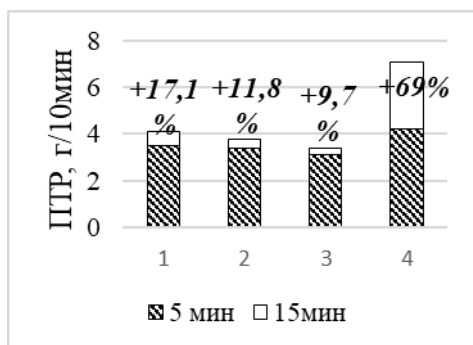


Рисунок 3.1.1 – Зависимость ПТР от времени нахождения в пластометре образцов композиций с 3 масс.% ПП-п-МА, экструдированных при температуре: 1 – 185 °C, 2 – 200 °C, 3 – 215 °C, 4 - контрольный образец без ПП-п-МА

Образцы, содержащие ПП-п-МА, имеют ПТР ниже, чем у контрольного образца, при том, что сам ПП-п-МА обладает большим ПТР, чем у ПП, что может быть связано как с реакциями сшивания при термическом раскрытии малеинового цикла, прививке малеинового ангидрида к ПП и СЭБС, так и физическом взаимодействии полимерной матрицы с наполнителем на границе раздела фаз. Уменьшение изменения ПТР с увеличением температуры экструзии связано, вероятно, с тем, что повышается термостабильность расплава. Контрольный образец композиции без ПП-п-МА показал самую низкую термостабильность.

Динамический механический анализ является эффективным инструментом для оценки упруго-гистерезисных свойств материалов. Эти свойства чувствительны к изменениям морфологии и структурных характеристик полимеров: молекулярно-массовых характеристик, степени сшивки, кристалличности, уровня межфазного взаимодействия.

На рисунке 3.1.2 представлены зависимости тангенса угла механических потерь от температуры для композиций без ПП-п-МА и с ПП-п-МА.

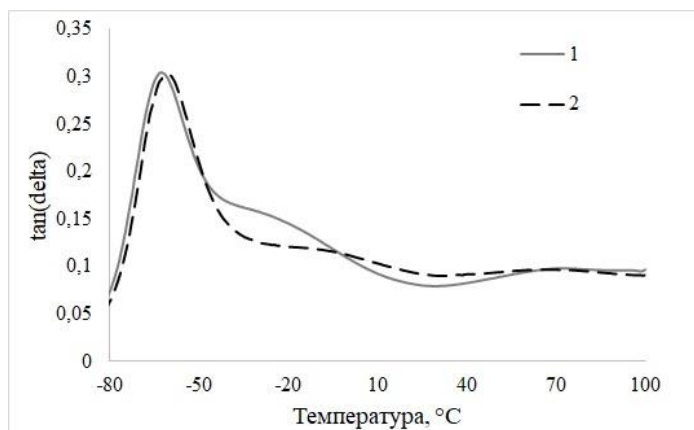


Рисунок 3.1.2 – Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры: 1- тангенс угла механических потерь исходной композиции, 2- тангенс угла механических потерь композиции с ПП-п-МА

Ход термомеханических кривых исследованных композиций практически совпадает в широком диапазоне температур. Стоит отметить расхождение кривых тангенса угла механических потерь в диапазоне температур от минус 50 до 60°C с инверсией их положения при температуре около минус 3°C. Максимальное расхождение зафиксировано при минус 30 и 20°C. Понижение значений тангенса угла механических потерь в области от минус 50 до минус 3°C для композиции, содержащей ПП-п-МА, по сравнению с немодифицированной композицией, очевидно вызванное уменьшением подвижности сегментов полимерных цепей, вероятно связано со взаимодействием 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 °C, по-видимому, связано с большей подвижностью макромолекул ПП-п-МА по сравнению с ПП, что может быть вызвано меньшей молекулярной массой ПП-п-МА, так как процесс прививки малеинового ангидрида сопровождается пероксидной деструкцией ПП.

Важнейшей характеристикой термоэластопластов является температура стеклования эластомерной фазы и температура плавления полипропилена. В данной работе определяли температуру стеклования (T_g) эластомерной фазы по тангенсу угла

механических потерь ($\text{tg}\delta$) (начало стеклования) и модулю потерь (G'') (конец стеклования). Температуру плавления ($T_{\text{пл}}$) и степень кристалличности ПП определяли по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Также методом ДСК при температуре испытания 200°C были оценены время окислительной индукции (ВОИ) и время, соответствующее пику окисления (ВПО). Данные приведены в таблице 3.1.3.

Таблица 3.1.3 – Температуры стеклования эластомерной фазы, температуры плавления и степень кристалличности ПП, время окислительной индукции и время, соответствующее пику окисления

Композиция	T_c ЭБ блока, $^\circ\text{C}$		$T_{\text{пл}}$ ПП, $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}$ смеси Дж/г	$\Delta H_{\text{пл}}$ ПП Дж/г	$\chi_{\text{пп}}$, %	ВОИ, минут	ВПО, минут
	По G''	По $\text{tg}\delta$						
Исходная композиция	-70,1	-62,5	154	13,0	114,2	54,6	4,25	6,5
Композиция с ПП-п-МА	-70,2	-60,5	153,5	11,9	104,5	50,0	7,5	13,75
$\Delta H_{\text{пл. смеси}}$ – энтальпия плавления смеси; $\Delta H_{\text{пл. ПП}}$ – энтальпия плавления ПП матрицы; $\chi_{\text{пп}}$ – степень кристалличности ПП матрицы								

Результаты испытаний показали незначительное повышение температуры завершения процесса стеклования, а также степени кристалличности ПП для композиции с ПП-п-МА, что, по-видимому, вызвано изменением морфологии (снижение $T_{\text{пл}}$) за счёт влияния привитых малеиновых групп (снижение $\chi_{\text{пп}}$).

Было установлено, что ВОИ для композиции, содержащей ПП-п-МА, больше, чем для исходной композиции, что говорит о увеличении стойкости к термоокислительной деструкции модифицированной композиции, хотя при таких низких значениях термоокислительной стабильности вопросы термостабилизации становятся особенно актуальными.

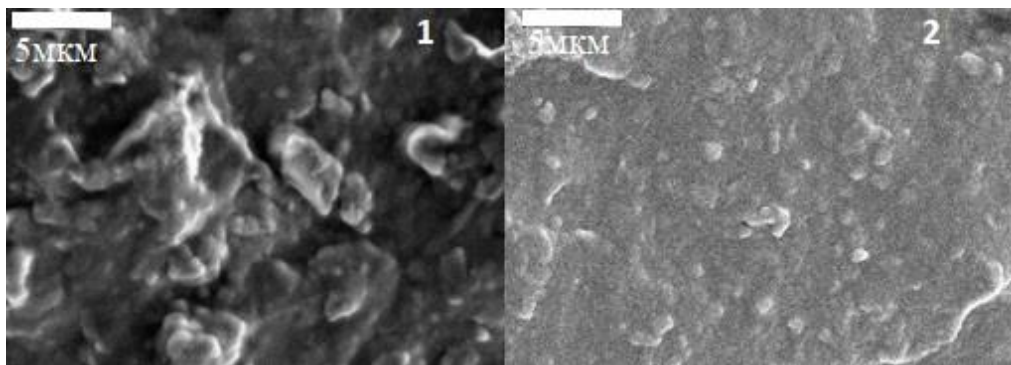


Рисунок 3.1.3 – СЭМ микрофотографии поверхности скола исходной композиции (1) и поверхности скола композиции с ПП-п-МА (2)

При микроскопическом исследовании обнаружено, 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.

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

Для оценки влияния антипирирующих добавок на свойства разрабатываемых ПКМ были исследованы следующие составы, представленные в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1 – Составы композиций

	Компоненты композиций (масс.%)				
Обозначение композиции	СЭБС	Масло	ПП	Брусит	Органобентонит (ОБ)
0%ОБ	14,6	19,4	6	60	0
2%ОБ	14,6	19,4	6	58	2
4%ОБ	14,6	19,4	6	56	4
6%ОБ	14,6	19,4	6	54	6

Наиболее распространенным способом снижения горючести является введение антипиренов в процессе изготовления композиций. В качестве антипирена был выбран гидроксид магния (брусит), который обладает большей термостабильностью – выше 300°C по сравнению с гидроксидом алюминия (190°C). На основании предварительно проведенных исследований и литературных данных содержание наполнителя было выбрано 60 масс. %.

Особый интерес в последнее время вызывает использование в качестве антипирирующих агентов органофильных слоистых силикатов (нанонаполнителей).

Поскольку в получаемой композиции используются в качестве пластификатора масло, то было решено применить его в качестве диспергатора нанонаполнителя. При этом облегчается введение наполнителя – осаждение на СЭБС в процессе его наполнения маслом с органофильными слоистыми силикатами.

В таблице 3.2.2 приведены физико-механические и эксплуатационные свойства образцов композиций.

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(±0,2)	6,1(±0,2)	4,5(±0,1)	3,3(±0,1)
ПТР 15 мин, г/10мин	6,3(±0,3)	4,1(±0,3)	3,0(±0,3)	2,3(±0,3)
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(±0,1)	3,5(±0,1)	3,5(±0,1)	3,4(±0,1)
Относительное удлинение, %	410(±15)	410(±10)	385(±10)	380(±10)
Прочность при растяжении после термообработки 100°C, 24ч, МПа (изм., %)	3,8(±0,1) (+3%)	3,9(±0,1) (+11%)	3,8(±0,1) (+9%)	3,8(±0,1) (+12%)
Относительное удлинение после термообработки 100°C, 24ч, %	420(±15)	375(±15)	335(±10)	350(±10)
Скорость горения, см/мин	9,0	7,3	5,8	6,2
Удельная площадь сгорания, см ² /мин	9,1	8,0	6,5	6,9

Как видно из результатов, представленных в таблице, введение органобентонита 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 ~1,5.

Для оценки влияния нанодобавок на горючесть композиции использовали кинетический метод. Фиксировали скорость горения и удельную площадь сгоревшей

части образцов. В целом скорость горения снижается с увеличением содержания органобентонита за счет образования коксового слоя, который служит тепловым и диффузионным барьером на пути распространения фронта пламени. При этом в образцах, содержащих 4 и 6 масс.% ОБ, скорость горения практически одинаковая. Таким образом, можно сделать вывод, что содержание ОБ в количестве 4 масс.% является оптимальным. Похожие результаты были описаны в работах С.М. Ломакина и Г.Е. Заикова для нанокомпозита полипропилена.

На рисунке 3.2.1 представлены реологические кривые в координатах «логарифм эффективной вязкости - логарифм скорости сдвига».

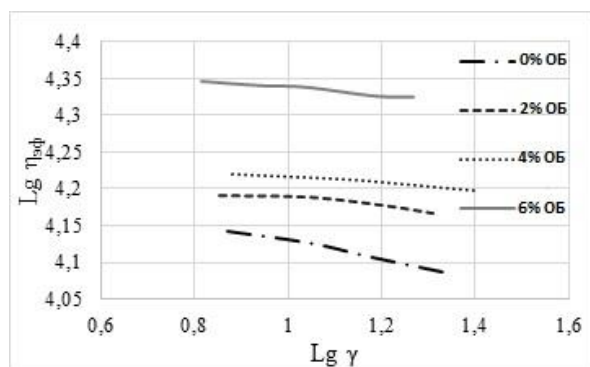


Рисунок 3.2.1 – Зависимость логарифма эффективной вязкости от логарифма скорости сдвига

С увеличением содержания органобентонита происходит увеличение вязкости, что, по-видимому, вызвано увеличением площади поверхности используемого нанонаполнителя. При этом при введении 6% органобентонита наблюдается резкое увеличение вязкости. Таким образом, оптимальное значение вводимого органобентонита составляет 4 масс.%, которое было выбрано в окончательном составе композиции.

Исследование структуры проводили методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Сканирование проводили в диапазоне углов рассеяния 2θ : 1–10° с шагом 0,01°.

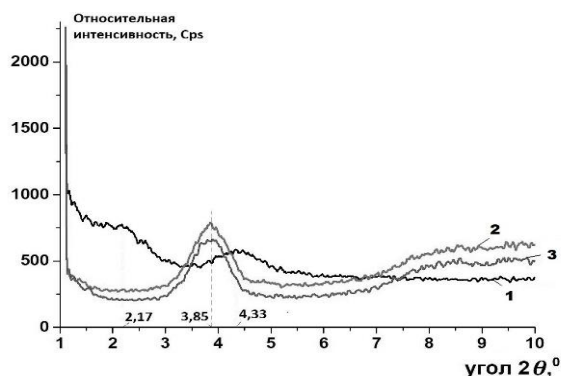


Рисунок 3.2.2 – Результаты исследования материалов методом РСА в диапазоне углов рассеяния 2θ от 1 до 10°: 1-органобентонит, 2-композиция без органобентонита, 3-композиция, содержащая 4 масс.% органобентонита

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).

Также видно, что для композиции, содержащей 4 масс.% органобентонита, не наблюдается характерных пиков для частиц модифицированного монтмориллонита, что связано с формированием эксфолиированной структуры, т.е. с формированием нанокомпозита. Полученный ПКМ можно описать моделью, часто цитируемой в литературе и объясняющей стадии получения нанокомпозита.

На рисунке 3.2.3 представлена модель получения нанокомпозита, на основе стирольного ТЭП и полипропилена с использованием масла в качестве диспергатора нанонаполнителя.



Рисунок 3.2.3 – Модель получения нанокомпозита

Как видно из представленной таблицы 3.2.3, введение 4 масс.% органобентонита повышает температуру стеклования эластомерного блока СЭБСа и практически не влияет на теплофизические характеристики ПП.

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

Композиция	Т _с ЭБ блока, °С		Т _{пл} ПП, °С	$\Delta H_{\text{плсмеси}}$ Дж/г	$\Delta H_{\text{плПП}}$ Дж/г	$\chi_{\text{пп}}$, %	ВОИ (180°С), минут
	По G"	По tgδ					
0%ОБ	-68,0	-60,8	152,5	7,0	116,7	55,9	11,5
4%ОБ	-64,8	-57,6	151,3	6,4	106,7	51	20

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

3.3. Исследование влияния полиолефиновых эластомеров на свойства композиций

Существенным недостатком смесевых композиций стирольных ТЭП с полипропиленом является их горючесть. 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, что улучшает технологичность компаундирования, хорошо совместимы с полипропиленом в силу близкой природы и могут легко наполняться минеральными антипиренами без значительной потери прочности.

В работе исследовали влияние типа 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 характеристики образцов композиций. Для сравнения представлены данные для образцов композиций на основе маслонаполненного стирол-этилен-бутилен-стирольного сополимера с таким же содержанием полипропилена и антипирена, как и для композиций с полиолефиновыми эластомерами.

Таблица 3.3.1 – Физико-механические, технологические свойства и стойкость к горению композиций

	Полиолефиновые эластомеры			СЭБС- образец сравнения
	ПЭС	ЭБС	ЭОС	
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	5,0($\pm 0,1$)	7,5($\pm 0,2$)	1,1($\pm 0,1$)	7,4($\pm 0,2$)
Твердость по Шору А, ед.	91	81	93	89
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($\pm 0,5$)
Стойкость к горению	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	Полностью сгорает

В таблице 3.3.2 приведены характеристики исходных полиолефиновых эластомеров.

Таблица 3.3.2 – Характеристики исходных полиолефиновых эластомеров

	ПЭС	ЭБС	ЭОС
Показатель текучести расплава, г/10мин, 190°C, 2,16 кг	1,4	5,0	1,1
Твердость по Шору А, ед.	67	64	71
Степень кристалличности, %	7	13	25
Температура стеклования, °C	-28	-53	-53

Как видно из таблицы, композиции, содержащие полиолефиновые эластомеры ПЭС и ЭОС, обладают лучшим комплексом физико-механических характеристик по сравнению с композицией, содержащий ЭБС. Показатели текучести расплава и твердости композиций полностью соотносятся с показателем текучести расплава и твердостью используемых полиолефиновых эластомеров. Образцы композиций на основе полиолефиновых эластомеров по стойкости к горению относятся к классу ПВ-0 в отличие от композиций на основе маслонаполненного СЭБС, образцы которых полностью сгорают и не могут быть классифицированы по стойкости к горению.

Необходимо отметить низкую ударную вязкость по Изоду при -30°C композиции с ПЭС, что связано, вероятно, с довольно высокой температурой стеклования используемого полиолефинового эластомера. 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.

Таблица 3.3.3 – Температуры стеклования эластомерной фазы, температуры плавления и степень кристалличности ПП

Композиция	Т _с ЭБ блока, °C		Т _{пл} ПП, °C	$\Delta H_{пл}$ смеси Дж/г	$\Delta H_{пл}$ ПП Дж/г	$\chi_{пп}$, %
	По G"	По tgδ				
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

Из данных таблицы 3.3.3 видно, что температуры стеклования композиций заметно выше температур стеклования исходных полиолефиновых эластомеров, что вызвано влиянием полипропилена, имеющего более высокую температуру стеклования. 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°C. Можно предположить, что улучшается совместимость ЭБС и ПП. При этом наименьшая температура 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 высокое содержание 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.

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-бутиновый 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Krasnov, K. V., Chalaya N. M., Osipchik V. S. The modification of blend composites based on thermoplastic elastomers // International Polymer Science and Technology. – 2016. – Vol. 43. – No 9. – P. 43-46. (Scopus)
2. Krasnov K. V., Chalaya N. M., Osipchik V. S., Kazanchyan A. E. Investigating the influence of different types of thermoplastic elastomer on the properties of highly filled composites // International Polymer Science and Technology. – 2017. – Vol. 44. – No 9. – P. 11-14. (Scopus)
3. Краснов К. В., Чалая Н. М., Осипчик В. С. Исследование технологических свойств смесевых композиций на основе полиолефиновых термоэластопластов// Пластические массы. –2022. – № 1-2. – С. 14-15 (БАК)
4. Шабалтас Ю.А., Краснов К.В., Кравченко Т.П., Пачина А.Н., Селезнева К.В., Влияние термоэластопластов на прочностные характеристики полипропилена// Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32.– № 6(202). – С. 187 – 189.

5. Краснов, К. В. Реологические и релаксационные особенности композиций на основе полиолефиновых эластомеров / К. В. Краснов, Н. М. Чалая // Актуальные вопросы современной науки и образования: сб. ст. XXIV Международной научно-практической конференции, Пенза, 10 ноября 2022 года. – Пенза: Наука и Просвещение, 2022. – С. 12-16.
6. Краснов К. В. Динамический механический анализ смесевых композиций на основе термоэластопластов / К. В. Краснов, Н. М. Чалая // Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития: сб. ст. XXV Международной научно-практической конференции, Петрозаводск, 28 ноября 2022 года. – Петрозаводск: Международный центр научного партнерства «Новая Наука», 2022. – С. 16-20.
7. Краснов К.В. Использование наноглин в качестве антипирлирующих добавок в композиции на основе термоэластопластов / К.В. Краснов, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик// Российская наука в современном мире: сб. ст. L международной научно-практической конференции, Москва, 30 ноября 2022 года. – М.: ООО "Актуальность. РФ", 2022. – С. 107-108.
8. Краснов К.В. Оценка термостабильности композиций на основе термоэластопластов / К.В. Краснов, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик // Инновационные подходы в современной науке: сб. ст. по материалам CXXXI Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке», Москва, 6 декабря 2022 года. – № 23(131). – М.: Изд. «Интернаука», 2022. – С. 67-71.