

ризации с фторполимерами. Поэтому резина на основе СКФ-264В/5 апробировалась нами как модельный образец для оценки адгезионных свойств фторлона-4. Показано возрастание прочности адгезии при расслоении примерно в два раза дополнительной обработкой фторлона-4 магнетронным нанесением алюминия. Увеличение прочности адгезии связано с дефторированием поверхности полимера и снижением его инертности при сополимеризации с фторсодержащей резиной перекисной вулканизации.

Литература

1. Аракелян А.Г., Пак С.А., Тетера С.А. // Современные шовные материалы или как врачу оперирующей специальности сделать оптимальный выбор шовного материала / Харьков, 2004. С. 16.
2. Бузник В.М. // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 7.
3. Шумилин А.И., Гринёв В.С., Фёдоров Е.Е., Таганова В.А., Телегин С.В., Пичхидзе С.Я. // Пластические массы. 2014. № 3-4. С. 35.
4. Шумилин А.И., Захаревич А.М., Скапцов А.А., Пичхидзе С.Я. // Пластические массы. 2014. № 5-6. С. 28.
5. Gil'man A.B. // High Energy Chemistry. 2003. Vol. 37, No. 1. P. 17.
6. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Gil'man A.B. // High Energy Chemistry. 2009. Vol. 43, No. 3. P. 181.
7. Кострицкий А.И. // Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / М.: Машиностроение, 1991. С. 176.
8. Поут Дж., Ту К., Мейер Дж. // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / М.: Мир, 1982. С. 576.
9. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 139.
10. Kobayashi M., Tashiro K., Tadokoro H. // Macromolecules. 1975. Vol. 8, No. 2. P. 158.
11. ГОСТ 6768-75 // Резина и прорезиненная ткань. Метод определения прочности связи между слоями при расслоении / М.: ИПК изд-во стандартов. - 6 с.
12. Haifang W., Lianjun W., Xiuyun S., Jiansheng L., Wendun Y. // Applied Surface Science. 2006. Vol. 252. P. 8494.
13. Li M., Wondergem H.J., Spijkman M.-J., Asadi K., Katsouras I., Blom P.W.M., de Leeuw D.M. // Nature Materials. 2013. P. 1 (DOI: 10.1038/nmat3577).
14. Gross U., Rudiger S., Kemnitz E., Brzezinka K.W., Mukhopadhyay S., Bailey C., Wander A., Harrison N. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. No. 26. P. 5813.

УДК 678

Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера

НГУЕН МИНЬ ТУАН¹, Н.М. ЧАЛАЯ², В.С. ОСИПЧИК¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

² ОАО "МИПП - НПО "Пластик", Москва
mtuan1801@gmail.com

Исследованы структура и физико-механические свойства смесей полипропилена (ПП) и металлоценового этиленпропиленового эластомера (мЭПЭ). Показано, что введение мЭПЭ (в пределах 20-30% масс.) в ПП приводит к существенному улучшению ударной прочности, морозостойкости и удлинению при разрыве, но при этом снижаются жесткость и предел текучести при растяжении. Выявлено, что использование в работе мЭПЭ с низким содержанием этилена 15-16% масс. облегчает формирование смеси ПП/мЭПЭ с равномерным распределением достаточно маленьких частиц эластомера благодаря повышению совместимости между полимерными компонентами смеси. В зависимости от механизма деформирования ПП матрицы, маленькие частицы эластомера значительно увеличивают ударную прочность смесей при комнатной температуре, однако с уменьшением температуры (от комнатной до -10 и -30°C) ударная вязкость смесей ПП/мЭПЭ довольно быстро снижается, несмотря на значительно большую морозостойкость этих смесей по сравнению с исходным ПП.

Ключевые слова: полипропилен, металлоценовый этиленпропиленовый эластомер, ударная прочность, морозостойкость.

The structure and mechanical properties of mixtures based on polypropylene (PP) and metallocene ethylene-propylene elastomer (mEPM) are studied. It is shown that the introduction of mEPM (20-30%) in PP leads to a significant improvement in impact strength, frost resistance and elongation at break, but at the same time, the stiffness and yield strength in tension are reduced. It has been found that the use of mEPM with low ethylene content 14-15% makes it easier to form PP/mEPM blends with a uniform distribution of sufficiently small elastomeric particles due to increased compatibility between the polymer components of the mixture. Depending on the ability to initiate deformation of the PP matrix by different mechanisms, such small particles of elastomer effectively increase the impact strength at room temperatures, but with decreasing temperature (from room to -10 and -30°C), the toughness of PP/mEPM mixtures decreases quite rapidly, despite the much improved frost resistance of these mixtures over the initial PP.

Keywords: polypropylene, metallocene ethylene-propylene elastomer, impact strength, frost resistance.

Введение

Полипропилен (ПП) – один из наиболее применяемых и крупнотоннажных полиолефинов благодаря сочетанию в нем многих ценных эксплуатационных и технологических свойств. Однако основным недостатком ПП, помимо чувствительности к термоокислению из-за наличия третичных атомов углерода в цепи, является невысокая ударная прочность, особенно при низких температурах, т.е. низкая морозостойкость. В качестве модификаторов ударной прочности для ПП,

широко используются эластомеры (каучуки) различной природы, среди которых самыми распространенными являются этиленпропиленовые каучуки, как двойной СКЭП, так и тройной СКЭПТ (этилен-пропилен-диеновый каучук, в котором содержится и третий сомономер диеновой природы с несопряженной системой двойных связей) [1, 2]. В последние годы благодаря развитию технологии синтеза полиолефиновых полимеров на основе металлоценовых катализаторов выпускаются многообразные промышленные эластомеры

с улучшенными структурными характеристиками по сравнению с теми, которые получаются на традиционных катализаторах Циглера-Натта [1]. Поэтому исследование возможности замены традиционных эластомеров металлоценовыми эластомерами в качестве модификатора ударной прочности для ПП является актуальной задачей.

В связи с этим цель данной работы – изучение структуры и физико-механических свойств смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов выбраны гомополипропилен марки 1035-08 "Ставролен" (ПП1035 с ПТР 3,2 г/10мин), металлоценовый этиленпропиленовый эластомер марки Vistamaxx 6102 "ExxonMobil" (мЭПЭ61 с ПТР 2,8 г/10мин, содержание этилена 16 % масс.). Для приготовления сравнительных смесей также использовали ПП марки 1250-20 "Ставролен" (ПП₁₂₅₀ с ПТР 25 г/10 мин), металлоценовый этиленпропиленовый эластомер марки Vistamaxx 6202 "ExxonMobil" (мЭПЭ₆₂ с ПТР 20 г/10мин, содержание этилена 15 % масс.), металлоценовый этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ-77) марки Vistalon 1703P "ExxonMobil" (содержание этилена 77 % масс.).

Смеси ПП/эластомер были получены двухстадийным методом смешения в расплаве. Сначала изготавливали концентрат (ПП+50%масс.эластомера) на лабораторном двухшнековом экструдере при температуре двух зон нагрева 210–220°C, соответственно, и скорости вращения шнека 85–90 об/мин, затем проводили смешение ПП с концентратом на том же экструдере при аналогичных условиях, чтобы получить смеси с нужным содержанием эластомера.

Показатель текучести расплава (ПТР) исследуемых материалов определяли на приборе ИИРТ-А по ГОСТ 11645-73 при 230°C и нагрузке 2,16 кг.

Образцы для механических испытаний получали методом литья под давлением. Испытание на растяжение проводили на разрывной машине Р-5 "Точприбор" при комнатной температуре и различных скоростях раздвижения зажимов 2, 10, 20 и 50 мм/мин. Для определения модуля упругости использовали скорость растяжения 2 мм/мин. Ударная вязкость по Шарпи определяли на образцах с надрезом при различных температурах (-30, -10 и +23°C).

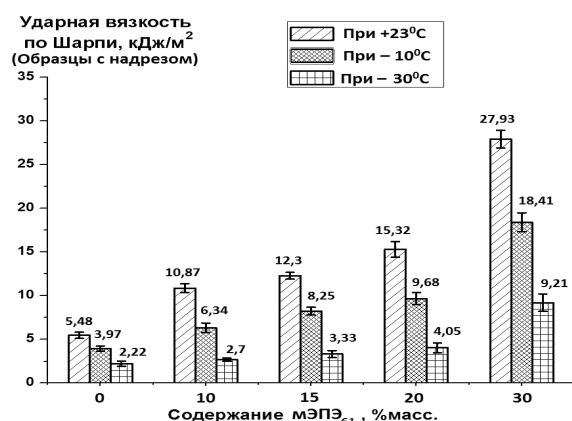


Рис. 1. Ударная вязкость исходного ПП1035 и смесей (ПП₁₀₃₅ + мЭПЭ61) при различных температурах.

Морфологию исследуемых материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на типовых образцах, изготовленных для испытаний на ударную прочность. При этом сначала проводили хрупкое разрушение образцов после их погружения на 2 часа в жидкий азот. Затем образцы обрабатывали о-ксилолом при 50°C в течение 15 мин.

для того, чтобы растворить частицы эластомерной фазы, находящиеся на поверхности разрушения, и таким образом обнаружить вместо этих частиц на фоне ПП матрицы образованные полости.

Термические свойства материалов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 204F1 Phoenix. При этом сначала образцы нагревали от комнатной температуры до 210°C, затем охлаждали до -70°C, и снова нагревали до 210°C. Нагревание и охлаждение образцов проводили со скоростью 10°C/мин. Температура плавления и энтальпия плавления ПП определены при втором нагревании. Степень кристалличности ПП матрицы рассчитывали по формуле: $\chi = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_0$, где $\Delta H_{\text{пл}}$ – удельная энтальпия плавления ПП матрицы в смеси, а ΔH_0 – удельная энтальпия плавления полностью кристаллического ПП (209 Дж/г) [9].

В работе, в первую очередь, проводили изучение влияния мЭПЭ₆₁ на механические свойства ПП₁₀₃₅. На рисунке 1 представлены значения ударной вязкости образцов смесей ПП₁₀₃₅/мЭПЭ₆₁ при разных температурах. Видно, что введение мЭПЭ₆₁ приводит к значительному увеличению ударной вязкости ПП₁₀₃₅ при исследуемых температурах, особенно при содержании мЭПЭ₆₁ в пределах 20–30%масс. Для всех исследуемых смесей ударная прочность довольно быстро снижается с понижением температуры от комнатной (+23°C) до -30°C.

С увеличением содержания мЭПЭ₆₁ также повышается удлинение при разрыве (рисунок 2), определенное при скорости растяжения 50 мм/мин.

В работе проводили испытание на растяжение при более медленных скоростях 10 мм/мин и 20 мм/мин. Определили, что при таких медленных скоростях растяжения образцы как исходного ПП₁₀₃₅ так и образцы смесей (ПП₁₀₃₅ + мЭПЭ₆₁) способны деформироваться до высоких значений. Образцы не разрушались даже когда достигали предела определения деформации самой разрывной машины, т.е. более 1000%.

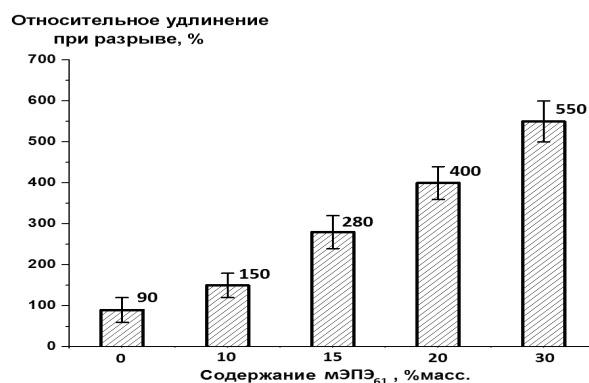


Рис. 2. Относительное удлинение при разрыве образцов ПП1035 и смесей (ПП1035+мЭПЭ61) при растяжении со скоростью 50 мм/мин.

Однако добавление мЭПЭ₆₁ в ПП₁₀₃₅ приводит к уменьшению модуля упругости и предела текучести при растяжении (таблица 1), что является известной тенденцией при модификации ПП эластомерами.

С целью изучения влияния молекулярной массы как ПП матрицы, так и эластомера на механические свойства их смесей, исследовали смеси (ПП₁₀₃₅ + 20% масс. мЭПЭ₆₂) и (ПП₁₂₅₀+20%масс. мЭПЭ₆₂) для сравнения со смесью (ПП₁₀₃₅ + 20%масс. мЭПЭ₆₁). Из рисунка 3 и таблицы 2 видно, что уменьшение молекулярной массы ПП матрицы приводит к снижению ударной прочности и удлинению при разрыве смесей ПП/мЭПЭ, а молекулярная масса эластомера незначи-

тельно влияет на ударную прочность. Модуль упругости и предел текучести при растяжении также мало зависят от молекулярной массы эластомера мЭПЭ. С другой стороны снижение молекулярной массы эластомер мЭПЭ приводит к повышению ПТР смеси ПП/мЭПЭ, что выгодно с технологической точки зрения.

Табл. 1. Значения ПТР, модуля упругости и предела текучести при растяжении исходного ПП1035 и смесей ПП1035/мЭПЭ61.

Содержание мЭПЭ ₆₁ в смеси	Свойства		
	ПТР при 230°C и нагрузке 2,16 кг (г/10 мин)	Модуль упругости при растяжении, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа
0 (исходный ПП ₁₀₃₅)	3,27	900 (±60)	33 (±1,1)
10	3,34	750 (±40)	27,4 (±0,8)
15	3,39	630 (±40)	25 (±0,7)
20	3,34	520 (±40)	23 (±0,7)
30	3,37	420 (±40)	19,2 (±0,6)

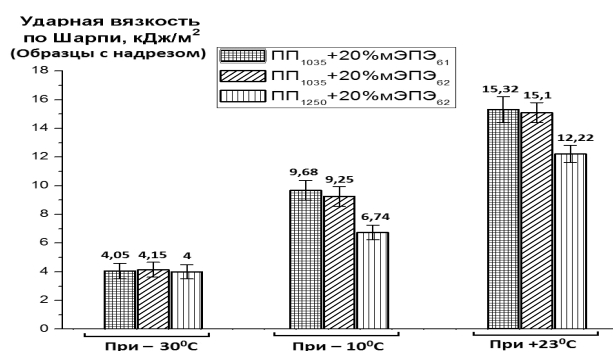


Рис. 3. Ударная вязкость смесей ПП1035+20%масс. мЭПЭ62), (ПП1250+20%масс.мЭПЭ62), (ПП1035+20%масс. мЭПЭ61) при различных температурах.

Размер частиц эластомера в ПП матрице оказывает большое влияние на механизм деформирования матрицы под действием внешних сил, и, следовательно, на ударную прочность смеси ПП/эластомер [2]. Результаты исследования морфологии смесей ПП/мЭПЭ с разными ПП матрицами и эластомерами, отличающиеся величиной молекулярной массы, представлены на рисунках 4, 5, 6 и 7, из которых видно, что частицы мЭПЭ равномерно распределены в ПП матрице. Для смесей (ПП₁₀₃₅ + мЭПЭ61) размер большинства частиц эластомера находится в диапазоне менее 0,3 мкм. Естественно, с увеличением содержания мЭПЭ61 от 20 до 30 %масс. повышается возможность слияния частиц этого эластомера при компаундировании в расплаве, и, следовательно, увеличивается средний размер его частиц в ПП матрице (рисунки 4 и 5).

При одинаковых условиях компаундирования, сохраняя матрицу ПП₁₀₃₅, использование эластомера мЭПЭ₆₂ (с ПТР 20 г/10мин) вместо эластомера мЭПЭ61 (с ПТР 2,8 г/10мин)

приводит к заметному снижению размера частиц эластомера (размер большинства частиц мЭПЭ₆₂ менее 0,1 мкм (рисунок 6)), что связано с повышением отношения вязкости расплава ПП к вязкости расплава эластомера. Тогда, меняя матрицу ПП₁₀₃₅ (с ПТР 3,2 г/10мин) на матрицу ПП₁₂₅₀ (с ПТР 25 г/10мин) при использовании эластомера мЭПЭ₆₂ (с ПТР 20 г/10мин), средний размер частиц этого эластомера слегка увеличивается (рисунок 7). Таким образом, с увеличением молекулярной массы ПП матрицы и уменьшением молекулярной массы мЭПЭ снижается размер этого эластомера в их смесях.

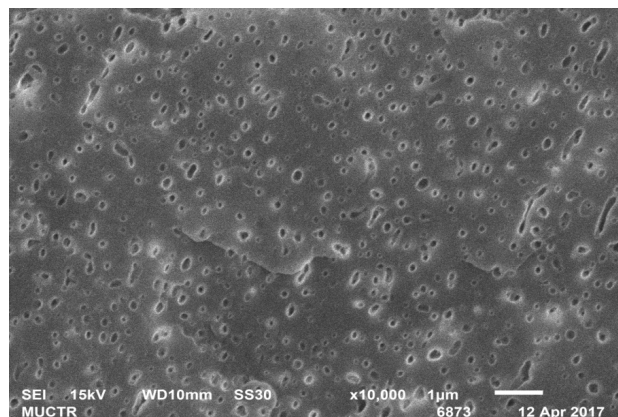


Рис. 4. СЭМ фотография поверхности разрушения образца смеси (ПП₁₀₃₅+20%мЭПЭ₆₁). Образец обработан о-ксилолом при 50°C в течение 15 мин.

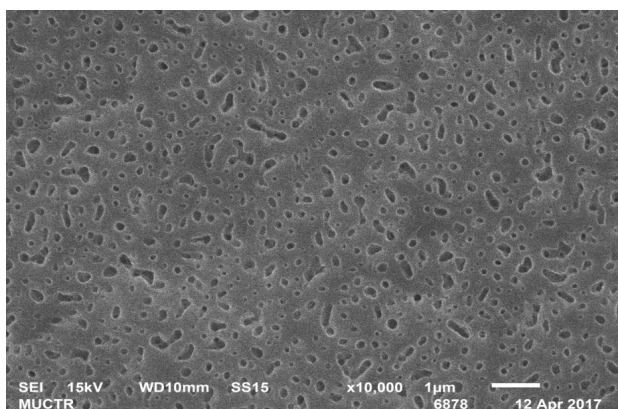


Рис. 5. СЭМ фотография поверхности разрушения образца смеси (ПП₁₀₃₅+30%мЭПЭ₆₁). Образец обработан о-ксилолом при 50°C в течение 15 мин.

Было доказано, что для каждого типа модифицированного эластомером полимера существует оптимальный диапазон размера частиц эластомера, при котором достигается наибольший эффект упрочнения [2]. Исследовав смеси ПП/СКЭПТ, авторы работ [3, 4] обнаружили оптимальный средний размер частиц каучука 0,4 мкм, который обеспечивает максимальную величину повышения ударной прочности.

Табл. 2. ПТР и механические свойства исходных ПП и эластомеров мЭПЭ и их смесей с 20%масс. мЭПЭ.

Материалы	Свойства			
	ПТР при 230°C и нагрузке 2,16 кг (г/10 мин)	Удлинение при разрыве (%)	Модуль упругости при растяжении, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа
ПП ₁₀₃₅	3,2	90 (±30)	900 (±60)	33 (±1,1)
ПП ₁₂₅₀	25	70 (±30)	900 (±60)	32 (±1,0)
мЭПЭ ₆₁	2,8	-	-	-
мЭПЭ ₆₂	20	-	-	-
ПП ₁₀₃₅ + 20% масс. мЭПЭ ₆₁	3,34	400 (±40)	520 (±40)	23 (±0,7)
ПП ₁₀₃₅ + 20% масс. мЭПЭ ₆₂	7,53	380 (±40)	520 (±40)	22,4 (±0,6)
ПП ₁₀₂₅ + 20% масс. мЭПЭ ₆₂	22,78	300 (±40)	520 (±40)	22,2 (±0,6)

Для систем ПП/эластомер широко приняты следующие основные механизмы, объясняющие повышение ударной прочности [2, 6]: 1 – Образование полостей (пор) в эластомерной фазе, так называемая кавитация частиц эластомера; 2 – Образование сетки волосных микротрещин (крейзы) в ПП матрице, перпендикулярных направлению приложения ударной нагрузки (это явление получило название крейзообразование или множественное крейзообразование); 3 – Сдвиговое течение ПП матрицы.

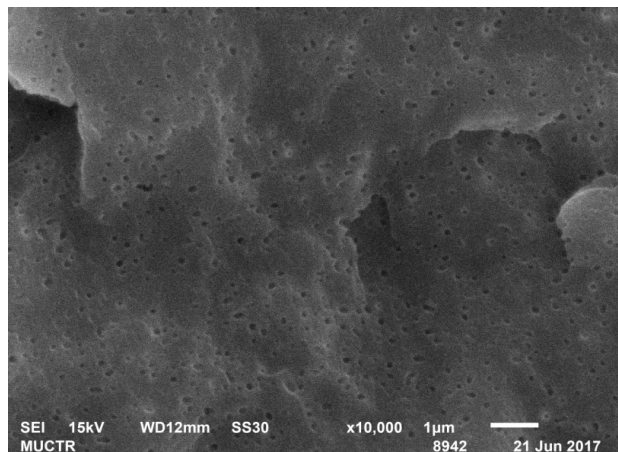


Рис. 6. СЭМ фотография поверхности разрушения образца смеси (ПП₁₀₃₅+30%мЭПЭ₆₂). Образец обработан о-ксилолом при 50°C в течение 15 мин.

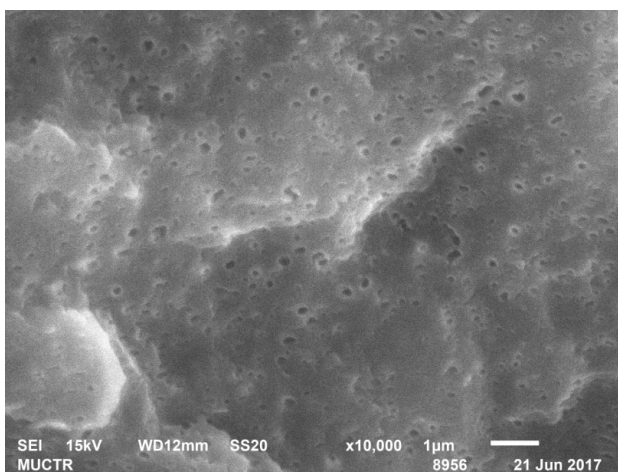


Рис. 7. СЭМ фотография поверхности разрушения образца смеси (ПП₁₂₅₀+30%мЭПЭ₆₂). Образец обработан о-ксилолом при 50°C в течение 15 мин.

В работе [3] доказано, что частицы каучука СКЭПТ размером менее 0,5 мкм не способны инициировать образование сетки волосных микротрещин в ПП матрице (крейзообразование), но облегчают деформации ПП матрицы по механизму сдвигового течения. По мнению авторов этих работ для смесей ПП/каучук при комнатной температуре крейзообразование не является доминирующим механизмом упрочнения, а скорее всего, главную роль в поглощении энергии играет сдвиговое течение ПП матрицы. Поэтому смесь ПП/СКЭПТ, в которой частицы каучука имеют маленький, но адекватный размер, обладает улучшенной ударной прочностью по сравнению с более крупными частицами этого каучука в смеси.

Такой вывод также можно сделать для исследуемых смесей ПП/мЭПЭ, в которых средний размер частиц эластомера находится в диапазоне менее 0,3 мкм, что обеспечивает существенно повышение ударной вязкости при комнатных

температурах. Однако с уменьшением температуры испытания от комнатной до -10 и -30°C ударная вязкость смесей ПП/мЭПЭ довольно быстро снижается, что можно объяснить таким образом: при таких температурах доминирующим механизмом деформирования ПП матрицы, от которого зависит способность поглощения энергии материала, является крейзообразование, которому благоприятствует увеличение размера частиц эластомера. То есть, наличие маленьких частиц становится при этом не выгодным [5]. Кроме того при пониженных температурах, близких к температуре стеклования эластомера его модуль упругости (жесткость) становится сравнимым с модулем упругости ПП матрицы, что значительно снижает концентрацию напряжений, от которых зависит способность частиц каучука к инициации крейзов [4]. В работе методом ДСК также определена температура стеклования эластомера мЭПЭ₆₁, величина которой находится около -30°C.

Адгезия между ПП матрицей и частицами каучука оказывает влияние не только на прочность при растяжении, но и на ударную прочность материала. Хорошая адгезия необходима, чтобы предотвратить образование полости на поверхности раздела фаз, которая обычно служит началом трещины. В свою очередь такая адгезия тесно связана со степенью совместимости между ПП матрицей и эластомером, которая также влияет на морфологию их смесей, таких как размер и характер распределения частиц эластомера в матрице [2, 6]. В работе [4] авторы считают, что для смесей ПП/СКЭП и ПП/СКЭПТ адгезия между ПП матрицей и частицами каучука незначительна, несмотря на некоторое сродство пропиленовых цепочек макромолекул этих каучуков с ПП матрицей. А в работе [7] доказано, что для смесей ПП/СКЭП совместимость между ПП матрицей и дисперсной фазой и также размер частиц этой фазы в основном зависят от содержания этилена в СКЭП. Чем меньше содержания этилена в каучуке (т.е. чем больше содержание пропилена), тем больше степень совместимости между компонентами смеси ПП/СКЭП, и тем меньше средний размер частиц каучуковой фазы в ПП матрице. Аналогичное явление наблюдали и для исследуемых нами смесей ПП/мЭПЭ, в которых использовали мЭПЭ с пониженным содержанием этилена (15–16% масс.). Для сравнения мы также готовили смесь ПП/СКЭПТ-77, в которой использовали металлоценовый каучук СКЭПТ с высоким содержанием этилена (77% масс.). Использование мЭПЭ с низким содержанием этилена дает лучший эффект повышения ударной прочности ПП по сравнению с СКЭПТ-77 (таблица 3), что может быть связано с формированием более маленьких частиц эластомера в смесях ПП/мЭПЭ.

Таблица 3. Ударная вязкость смесей ПП/мЭПЭ и ПП/СКЭПТ-77.

	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²		
	при -30°C	при -10°C	при +23°C
ПП ₁₀₃₅ + 20% масс. мЭПЭ ₆₁	4,05	9,68	15,32
ПП ₁₀₃₅ + 20% масс. мЭПЭ ₆₂	4,15	9,25	15,1
ПП ₁₀₃₅ + 20% масс. мСКЭПТ-77	4,25	7,12	11,75

Результаты исследования термических характеристик исходного ПП₁₀₃₅ и смесей ПП₁₀₃₅/мЭПЭ₆₁ представлены на таблицах 4 и 5. Увеличение содержания эластомера мЭПЭ приводит к уменьшению удельной энтальпии плавления смеси, что естественно из-за уменьшения содержания ПП матрицы. Однако если проводить расчет удельной энтальпии

Таблица 4. Термические характеристики ПП₁₀₃₅ и смесей ПП₁₀₃₅/мЭПЭ₆₁, определенные методом ДСК при нагревании.

	Пиковая температура плавления, °С	Энтальпия плавления смеси, Дж/г	Энтальпия плавления ПП матрицы, Дж/г	Степень кристалличности ПП матрицы, %
ПП ₁₀₃₅	167	89,6	89,6	42,9
ПП ₁₀₃₅ + 20% масс. мЭПЭ ₆₁	165,9	70,4	88,0	42,1
ПП ₁₀₃₅ + 30% масс. мЭПЭ ₆₁	165,4	62,2	88,8	42,5

Табл. 5. Термические характеристики ПП₁₀₃₅ и смесей ПП₁₀₃₅/мЭПЭ₆₁, определенные методом ДСК при охлаждении.

	Температура начала кристаллизации, °С	Пиковая температура кристаллизации, °С	Разница между температурой начала кристаллизации и пиковой температурой кристаллизации, °С
ПП ₁₀₃₅	120,5	114,3	6,2
ПП ₁₀₃₅ + 20% масс. мЭПЭ ₆₁	116	109,5	6,5
ПП ₁₀₃₅ + 30% масс. мЭПЭ ₆₁	116,1	109,8	6,3

плавления ПП матрицы с учетом ее содержания в смеси, то можно обнаружить, что введение мЭПЭ мало влияет на энтальпию плавления ПП матрицы, и, следовательно, степень кристалличности ПП матрицы практически постоянна, что также наблюдалось в работах [8, 9] при исследовании различных смесей ПП/эластомер.

В работе [8] показано, что введение эластомера различной природы приводит к уменьшению размера сферолитов ПП матрицы, что является одним из факторов, вызывающих снижение пиковой температуры плавления ПП, которое также наблюдали для наших смесей ПП/мЭПЭ (таблица 4). Однако если в работе [8] обнаружили увеличение пиковой температуры кристаллизации ПП при введении эластомера, то для наших смесей ПП/мЭПЭ, наоборот, температура начала кристаллизации, и пиковая температура кристаллизации ПП матрицы заметно снижаются, но, в тоже время, разница между этими температурами практически не изменилась (таблица 5). В работе [9] тоже наблюдали снижение температуры начала кристаллизации при введении каучука СКЭПТ в ПП. Авторы считают, что такое явление связано с задержкой начала процесса кристаллизации. Однако в [9] обнаружили уменьшение разницы между температурой начала кристаллизации и пиковой температурой кристаллизации, что, по мнению авторов, связано с увеличением скорости кристаллизации, несмотря на задержку в начале. Необходимо отметить, что в нашей работе и в работах [8, 9] проводили динамическую кристаллизацию с постоянной скоростью снижения температуры расплава. Но лучшим методом изучения кристаллизации является изотермическая кристаллизация, которая использована в работе [10], в которой утверждается, что введение каучука СКЭПТ приводит к повышению скорости кристаллизации ПП матрицы.

Выводы

- Введение мЭПЭ (20–30%масс.) в ПП приводит к существенному повышению ударной прочности, морозостойкости и удлинению при разрыве, однако при этом снижаются модуль упругости и предел текучести при растяжении.

- В исследуемых смесях ПП/мЭПЭ равномерно распределены частицы эластомера, средний размер которых довольно маленький и находится в диапазоне ниже 0,3 мкм. Частицы эластомера с таким размером способны к облегчению деформирования ПП матрицы по механизму сдвигового течения, который является доминирующим механизмом и играет главную роль в поглощении энергии при комнатных температурах, поэтому значительно улучшается ударная прочность. Однако такие маленькие частицы эластомера не способны инициировать крейзообразования в ПП матрице, которое является доминирующим механизмом ее деформирования при пониженных температурах, и, следовательно, как показано в работе, с уменьшением температуры (от комнатной до -10 и -30°C) ударная вязкость смесей ПП/мЭПЭ довольно быстро снижается.

- С увеличением молекулярной массы ПП матрицы и уменьшением молекулярной массы эластомера снижается размер частиц эластомера в ПП матрице. Использование в работе мЭПЭ с низким содержанием этилена 15–16 %масс. (т.е. с высоким содержанием пропилена 84–85%масс.) также может облегчать процесс распределения эластомера и формирования маленьких частиц в ПП матрице благодаря повышенной совместимости между ними.

- Введение мЭПЭ приводит к некоторому снижению пиковой температуры плавления ПП матрицы, что может быть частично связано с уменьшением размера кристаллических сферолитов ПП, но при этом степень кристалличности ПП матрицы практически не изменилась. Как температура начала кристаллизации, так и пиковая температура кристаллизации ПП матрицы заметно снижаются после введения мЭПЭ, однако разница между этими температурами остается практически постоянной.

В дальнейшем планируется разработка наполненных наноразмерными наполнителями композиций на основе смесей ПП/мЭПЭ с ожидаемым балансом ударной прочности и жесткости.

Литература

1. J. Karger-Kocsis. Polypropylene. An A-Z reference. Great Britain. - Kluwer Academic Publishers, 1999. -966 p.
2. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. - СПб.: Научные основы и технологии, 2009. - 606 с.
3. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande. The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene. // Polymer Engineering & Science. -1985. - Vol. 25. -P. 643-651.
4. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande. Rubber-toughening in polypropylene. // Journal of Applied Polymer Science. - 1985. -Vol. 30. -P. 2485-2504.
5. A. van der Wal, A.J.J. Verheul, R.J. Gaymans. Polypropylene-rubber blends: 4. The effect of the rubber particle size on the fracture behaviour at low and high test speed. // Polymer. -1999. -Vol. 40. -P. 6057-6065.
6. J. Z. Liang, R. K. Y. Li. Rubber toughening in polypropylene: A review // Journal of Applied Polymer Science. -2000. -Vol. 77. -P. 409-417.
7. Hans-joachim radusch, Peter Doshe, Gerd Lohse. Phase behavior and mechanical properties of heterophasic polypropylene - ethylene/propylene copolymers systems. // Polimery. - 2005. -T.50. -nr 4.
8. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, J. B. Vander Sande. Crystalline Morphology of Polypropylene and Rubber-Modified Polypropylene. // Journal of Applied Polymer Science. - 1984. -Vol. 29. -P. 4377-4393.
9. V. Choudhary, H. S. V a r m a and I. K. Varma. Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends. // Polymer. -1991. -Vol. 32. -P. 2534-2540.
10. M.A. Lopez Manchado J. Biagiotti L. Torre J. M. Kenny. Polypropylene Crystallization in an Ethylene-propylene-diene Rubber Matrix. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. -Vol.61. P. 437-450.