

Ю.Н. КАХРАМАНЛЫ

**НЕСОВМЕСТИМЫЕ
ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ И
КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ИХ
ОСНОВЕ**

Баку- «ЭЛМ»-2013

Ю.Н. КАХРАМАНЛЫ

**НЕСОВМЕСТИМЫЕ
ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ И
КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ИХ
ОСНОВЕ**

Баку- «ЭЛМ»-2013

Научный редактор - член-корр. Национальной АН
Азербайджана, д.х.н., профессор **Азизов А.Г.**
Рецензент - д.т.н., профессор **Билалов Я.М.**

Кахраманлы Юнис Наджаф оглы

кандидат технических наук,

зам.декана Химико-Технологического Факультета, доцент
кафедры «Химия и технология переработки нефти и газа»
Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии

Кахраманлы Ю.Н.

**Несовместимые полимерные смеси и
композиционные материалы на их основе.**

Баку: «ЭЛМ», 2013. 152с.

ISBN 978-9952-453-16-4

В книге рассматриваются результаты исследования полимерных смесей, полученных на основе несовместимых полимеров. С целью улучшения технологической совместимости полимерных смесей были использованы компатабилизаторы на основе привитых сополимеров. Приводится большой объем экспериментальных работ по полученным смесям исследованию их физико-химических и физико-механических характеристик. Даётся интерпретация процессам, протекающим в межфазной области.

Книга рассчитана для научных работников, инженеров и технологов специализирующихся в области синтеза, исследования и переработки полимерных материалов.

695 (07) - 2013

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От автора.....	5
От редактора.....	7
Введение.....	9
ГЛАВА- I. Обзор состояния проблемы совместимости полимерных смесей и получения композиционных материалов на их основе.....	13
ГЛАВА-II. Современные подходы к разработке композиционных материалов на основе несовместимых полимерных смесей.....	35
2.1. Принципы подбора компатабилизаторов и новые подходы к исследованию совместимости полимерных композиционных материалов на основе различных типов аморфных и кристаллических полимеров.....	35
2.1.1. Исследование совместимости аморфных полимеров методом электронного парамагнитного зонда..	37
2.2. Прочностные свойства несовместимых полимерных смесей на основе полиамида и стирольных полимеров.....	52
2.2.1. Исследование влияния компатабилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерной смеси на основе ПА и полистирола.....	52
2.2.2. Исследование влияния компатабилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерной смеси на основе ПА и ударопрочного полистирола.....	71
2.2.3. Исследование влияния компатабилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерной смеси на основе полиамида и АБС- пластика.....	76
2.3. Исследование влияния компатабилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерных смесей на основе полиолефинов и стирольных полимеров.....	83
2.3.1. Влияние компатабилизаторов на технологическую совместимость и физико-механические свойства полимерных смесей полиолефинов и полистирола.....	84
2.3.2. Физико-механические свойства смесей на основе	

полиэтилена и ударопрочного полистирола.....	103
2.3.3 Физико-механические свойства полимерных смесей на основе ПЭ и АБС – пластика.....	115
ГЛАВА-III. Влияние сшивающего агента и гидрофобизатора на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов.....	124
3.1. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизатора на прочностные свойства индивидуальных полимерных композиций.....	124
3.2. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизатора на прочностные свойства композиций на основе полимерных смесей ПЭ+ стирольные пластики.....	133
3.3. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизатора на прочностные свойства композиций на основе полимерных смесей ПА+ стирольные пластики.....	136
Л и т е р а т у р а.....	139

От автора

В представленной монографии приводятся результаты исследования структуры и свойств полимерных композиционных материалов, полученных на основе несовместимых полимерных смесей. В литературе этой проблеме уделяется довольно регулярное внимание. Основной пик исследований несовместимых полимерных композиций приходится на 60-90-е годы прошлого столетия. Теоретическую основу этих исследований заложили такие известные ученые, как **Липатов Ю.С., Кулезнев В.Н., Нестеров А.Е., Годовский Ю.К., Акутин М.С., Аскадский А.А., Берлин А.А., Тагер А.А., Русанов А.И., Чалых А.Е., Ермаков С.Н., Д.Пол, С.Ньюмен, Сперлинг Л., Бакнелл К.** и др.

Касаясь возможных методов регулирования свойств смесей полимеров нельзя, конечно, не отметить работы **Догадкина Б.А, Кулезнева В.Н.** положившие начало применению межфазных добавок (составителей, компатабилизаторов). Традиционная технология производства изделий из смеси разнородных полимеров предполагает предварительное смешение исходных компонентов в экструдере. Исследование возможности совмещения в одном цикле одновременно процесса получения материала и изделия представляет наибольший интерес.

В рассматриваемой монографии приводятся результаты исследования совместимости и прочностных характеристик таких несовместимых полимерных систем, как полиолефины + стирольные пластики и полiamид + стирольные пластики, выполненные в Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии, Институте Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, Международном Научно-Техническом Комплексе «Интергео-Тетис». В качестве полиолефина использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полипропилен (ПП), кристаллический статистический сополимер пропилена с этиленом - Рандом полипропилен (РПП). Компонентами смеси

были также полиамид (ПА), стирольные пластики: полистирол (ПС), ударопрочный полистирол (УПС), акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер (АБС). Использование целого набора компатибилизаторов на основе граffтсополимеров (ГС): поли(этилен-пр-стирол), поли(этилен-пр-САН), поли(стирол-пр-МА), поли(САН-пр-МА) в указанных полимерных смесях позволили нам вплотную приблизиться к интерпретации закономерности формирования межфазной области в граничных зонах. В монографии обсуждаются результаты исследования влияния состава полимерной смеси на их структурные особенности и комплекс деформационно-прочностных характеристик. При этом впервые было установлено влияние степени прививки, концентрации ГС, соотношения компонентов смеси, а также, длины и частоты распределения привитых цепей на процесс формирования межфазной области.

Результаты исследования позволяют на базе несовместимых полимеров получить технологически совместимые полимерные композиции, предназначенные для получения пенополимерных материалов.

Данная монография может представить интерес для ученых, преподавателей и специалистов, работающих в области модификации, исследования структуры и свойств композиционных полимерных материалов.

Автор выражает свою глубокую признательность и уважение всем коллегам и сотрудникам Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии, Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Международного Научно-Технического Комплекса «Интергео-Тетис», принимавшим участие в проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

От научного редактора

В настоящее время широко используются и активно исследуются полимерные композиционные материалы. Наибольший интерес вызывают полимерные смеси на основе двух- и многокомпонентным полимерным композиций. При этом немаловажным фактором является использование компатибилизаторов, позволяющих вплотную приблизиться к проблеме улучшения качественных характеристик несмешиваемых компонентов смеси.

Следует особо отметить, что термодинамически совместимые полимеры являются исключением из правил, так как высокомолекулярные соединения в редких случаях могут способствовать получению «идеальных» растворов. Поэтому, автор, используя набор компатибилизаторов, вполне обоснованно и правильно делает акцент на получение технологически совместимых полимеров, в результате которого вполне надежно обеспечивается допустимая смешиваемость компонентов и высокие деформационно-прочностные свойства.

Монография состоит из 3 глав. В первой главе дается анализ современных тенденций в области получения полимерных композиционных материалов с применением различных модификаторов, способствующих улучшению их структуры и комплекса свойств.

Во второй главе автор рассматривает результаты собственных исследований по улучшению смешиваемости несовместимых полимерных материалов. Введение специальных компатибилизаторов на основе граffтсополимеров (ГС) позволили автору реализовать возможность улучшения технологической совместимости полимерных смесей.

В качестве объекта исследования используются полимерные смеси на основе ПО+стирольные пластики и ПА+стирольные пластики, которые, как известно, относятся к числу крупнотоннажных полимеров. В ходе проводимых исследований автору удалось получить ГС, которые содержали в своем составе макроцепи смешиваемых компонентов смесей.

Последнее обстоятельство играет главенствующую роль при формировании межфазной области в гетерогенных структурах. Даются современные подходы и новые толкования механизма формирования граничных слоев гафтсополимером в межфазной области.

Исследуются деформационно-прочностные свойства полимерных смесей в зависимости от соотношения компонентов смеси, концентрации компатибилизатора и степени прививки. Впервые рассмотрено влияние длины и частоты распределения привитых цепей на процесс формирования межфазной области и свойства композиционных материалов

В третьей главе рассматривается раздельное влияние сшивающего агента и типа гидрофобизатора на комплекс свойств полимерных смесей. Проведение этих исследований было продиктовано необходимостью получения на их основе пенополимерных материалов и нефтяных сорбентов, о чем автор подробно рассмотрел в предыдущей своей монографии «Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решения».

Представленная монография Каҳраманлы Ю.Н. содержит много новой и интересной информации в области модификации и исследования высокомолекулярных соединений и поэтому может быть весьма полезной для ученых и специалистов, работающих в этой области.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы довольно широко используются в различных областях техники и технологии, в связи с чем, к ним предъявляются все более высокие эксплуатационные требования. Получаемые в промышленности крупнотоннажные полимеры обладают уникальными физико-механическими свойствами, но, как показывает практика, они оказываются не всегда достаточными для решения многих вопросов по улучшению их конструкционных характеристик. В связи с этим, предпринимаются различные приемы, направленные на улучшение их качества. К ним следует отнести введение различных пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей, а также различных полимерных материалов, которые в той или иной мере могут целенаправленно менять их структурные особенности, свойства и перерабатываемость на стандартном оборудовании для пластмасс. Большие возможности приобретают методы направленные на химическую модификацию полимеров с получением блок- и привитых сополимеров, а также сшитых полимеров с использованием различных сшивающих агентов и т.д.

За последние годы в литературе намечается определенная тенденция, направленная на получение и исследование полимерных композиционных материалов на основе полярных и неполярных полимеров. Необходимость проведения исследований в этой области вызвана тем, что в результате механического смешения разнородных полимеров представляется возможным получить композиционные материалы с совершенно новыми или необычными свойствами. При изучении свойств полимерных композиционных материалов первостепенное значение приобретают исследования по оценке вклада каждого из компонентов смеси на их структурные особенности и деформационно-прочностные характеристики.

Использование простых механических смесей полимеров, состоящих из компонентов с определенными свойствами,

недостаточно для получения качественных материалов, что объясняется, как правило, отсутствием совместимости большинства пар полимеров из-за малой энтропии их смешения и слабой адгезии в межфазной области. Последнее обстоятельство является одним из главных причин фазового разделения и ухудшения прочностных характеристик композиционных материалов. Пары полимеров можно считать совместимыми, если обладают одинаковой полярностью, соответствуют друг к другу по строению и растворимости, содержат одинаковые полярные группы или же в процессе смешения взаимодействуют с образованием донорно-акцепторных, водородных или других связей. Но, как показывает практика, выполнение этих требований не всегда оказывается достаточными для получения полностью совместимых полимерных смесей.

Полиолефины относятся к числу тех полимеров, которые плохо совмещаются не только с полярными полимерами, но и с полимерами этого класса. Проводимые с 1950-х годов по сегодняшний день исследования по получению полимерных композиционных материалов однозначно свидетельствуют об отсутствии совместимости даже среди однотипных полимеров.

На наш взгляд это объясняется многими факторами, влияющими на совместимость полимерных пар. Так, например, если в отдельности рассматривать каждый из кристаллических полиолефинов, то они не совмещаются не только с другими полимерами, но и с самим собой. Причины этого феномена кроются, прежде всего, в том, что все полимеры полидисперсны и содержат в своем составе макромолекулы с различной степенью разветвленности и молекулярной массой от 10^3 до 10^6 и более. В результате этого в процессе кристаллизации полимера происходит фазовое разделение с образованием кристаллических и аморфных областей. И в зависимости от того, как и каким образом происходит формирование межфазной области в этих полимерах, зависит способность к «существованию» кристаллических и аморфных областей. Если в полукристаллических полимерах взаимодействие между

аморфными и кристаллическими образованиями осуществляется в основном «проходными» цепями и их конформационными возможностями, то при смешении разнородных полимеров дополнительно к этому возникают ситуации, которые способствуют их полному взаимному отторжению, расслоению полимерной массы и ухудшению комплекса свойств. В этом случае, затрудняется также интерпретация процессов происходящих на границе раздела фаз. Поэтому, считаем, что в настоящее время наступил момент, когда использование обычных классических терминов и понятий оказывается недостаточным для объяснения тех закономерностей, которые возникают в процессе формирования межфазной области в сложных полимерных композиционных системах.

Так, например, в работах **В.Н. Кулезнева, С.Н. Ермакова** и многих зарубежных авторов не раз утверждалось о том, что термин «совместимость» является не совсем удачным и предлагают заменить его термином «смешиваемость». Кроме того, о термодинамической совместимости полимеров можно говорить только в случае получения идеального раствора, которое возможно только при взаимодействии низкомолекулярных полимеров и при наличии общего растворителя. Но получение идеального раствора полимерных смесей это также довольно проблематичное направление подтверждения их совместимости.

Было бы уместно напомнить, что термодинамическую совместимость полимеров оценивают термодинамическими и нетермодинамическими методами. К числу последних относятся методы исследования фазовой структуры смесей - электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ, а также все методы определения температур стеклования смесей, дающие информацию о независимом поведении компонентов в несовместимых полимерных композициях.

В данной монографии обобщены результаты многолетних исследований автора по несовместимым полимерным смесям. Так, например, в качестве объекта исследования использовали полимерные смеси на основе ПО+стирольные полимеры и

полиамид+стирольные полимеры. Вполне естественно, что для проведения работ по улучшению их смешиваемости, а точнее технологической совместимости, необходимо было провести комплекс исследований по подбору и использованию специальных компатибилизаторов. С нашей точки зрения наиболее перспективными компатибилизаторами вышеуказанных смесей являются граffтсополимеры, содержащие в своем составе фрагменты макроцепей или групп атомов, имеющихся в обоих компонентах. При этом непременным условием являлось то, чтобы ГС мог одновременно участвовать в формировании фазы и дисперсной среды. В этой работе рассматриваются пары полимеров, которые не при каких обстоятельствах не могут быть термодинамически совместимыми. Использование компатибилизаторов позволяет решить проблему смешиваемости полимеров на уровне технологической совместимости.

Таким образом, монография, предлагаемая вниманию читателя, в принципе позволяет несколько глубже взглянуть на проблему совместимости или смешиваемости разнополярных полимеров. Становится очевидным, что решение проблемы технологической совместимости полимеров позволяет решить многие практические задачи по получению конструкционных материалов с достаточно хорошими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

ГЛАВА I.

ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ И ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

По мере расширения областей применения полимеров и ужесточения требований к их качеству все большее внимание уделяется разработке полимерных композиционных материалов. Сегодня полимерные композиции это смеси различных типов полимеров, наполненные композиции, полученные *in-situ* - на стадии синтеза полимеров или механо-химическим синтезом, или же обычным механическим смешением на вальцах или экструдере [1]. Интерес к этому направлению исследования возрастает еще и потому, что очень часто в качестве полимерного компонента смеси используются вторичные полимеры, существенно снижающие себестоимость полимерной композиции при сохранении их удовлетворительных свойств [2,3]. Кроме того, выпускаемые в промышленности полимеры (гомополимеры) не всегда могут удовлетворять современным требованиям техники и технологии. Обычные приемы варьирования технологических параметров синтеза не могут существенно изменить основные физико-механические характеристики полимеров. И потом, экономически нецелесообразно под каждые новые эксплуатационные требования осуществлять промышленный синтез различных типов полимеров, удовлетворяющие этим условиям. Поэтому, на современном этапе стратегия создания полимерной композиции преимущественно направлено на совершенствование их методов модификации [4-6].

Принимая во внимание, что в данной работе основное направление исследований ориентируется на получении полимерных композиций на основе совершенно несовместимых по своей природе полимеров, первостепенное значение приобретали проблемы, связанные с улучшением совместимости полимерных смесей, усилением адгезии в межфазной области. Конечно же, речь идет не о

термодинамической совместимости полимерных смесей, которую не представляется возможным осуществить в процессе их смешения в режиме расплава [7]. В подавляющем случае исследования направлены на улучшение технологической совместимости полимерных смесей, при котором на достаточно хорошем уровне формируются их основные физико-механические и эксплуатационные свойства [8-11]. Поэтому, сегодня важное значение приобретают исследования, направленные на совершенствование подходов к оценке совместимости полимерных смесей.

Обычно под термином «совместимость» понимают взаимную растворимость полимеров, хотя применительно к смесям чаще используют термин «смешиваемость» [7,12]. Необходимым, но недостаточным условием термодинамической совместимости полимеров, является отрицательное значение свободной энергии смешения G_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

Ввиду большой молекулярной массы полимеров изменение энтропии смешения ΔS_m мало; следовательно, чтобы полимеры были совместимыми, изменение энталпии смешения ΔH_m должно быть или отрицательным, или равным нулю, или же иметь очень малое положительное значение. Согласно развивающим представлениям лучше всего смешиваются не подобные по строению (составу) ингредиенты, а те, в состав которых входят группы, противоположные по функциональности, способные образовывать водородные, донорно-акцепторные, ионные, π -и другие связи.

Критерием совместимости считается наличие одной температуры стеклования для смеси. Показано, что между компонентами смеси образуются водородные связи, которые при нагревании диссоциируют и вновь возникают при охлаждении; введение небольшого количества карбонильных групп в ПС приводит к улучшению совместимости таких несовместимых полимеров, как ПС и полиамид (ПА).

Следовательно, рассматриваемый сополимер может служить так называемым компатибилизатором (совместителем). рассмотрено В работе [13] рассмотрено эффективное взаимодействие между монослоями на границе раздела фаз гомополимерных доменов блоксополимеров, предназначенных для повышения совместимости.

В полимерных композициях, как и в наполненных системах, промежуточный слой выполняет три основные функции [14]. Он распределяет и передает напряжения из области контакта ингредиентов в их объем, т.е. служит

- структурным концентратором напряжений в процессе разрушения полимер-полимерной композиции (ППК);
- изменяет эластические и высокоэластические свойства ППК;
- подавляет процессы образования трещин и других дефектов (межфазные границы являются препятствием для распределения микротрещин).

Характерно, что тип формирующейся фазовой структуры и размеры соответствующих структурных образований зависят от природы полимеров (межфазного поверхностного натяжения, вязкостей компонентов, их соотношения, объемных долей ингредиентов и условий смешения). Именно эти характеристики оказывают определяющее влияние на свойства ППК [15,16].

Таким образом, стабильность полимерных систем преимущественно оценивается термодинамической совместимостью компонентов, под которой обычно понимают их взаимную растворимость [1,8]. Для достижения совместимости необходимо минимизировать межфазное натяжение и усилить адгезию между фазами. Это позволяет существенно, не меняя строения фаз, получать материалы, которые обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами [17]. В частности, чтобы улучшить эксплуатационные качества ПО в первую очередь ПЭНП и ПП их модифицируют различными добавками, в том числе высокомолекулярными. Модификацию ПО, входящих в состав ППК, осуществляют на стадии их образования (сополимеризации) путем постмодификации (прививочной

полимеризации, модифицирования поверхности и др.), а также непосредственно в ходе формования ППК (так называемые реакторные смеси или получение ППК *in situ*). Такие модифицированные ПО выступают в роли компатибилизаторов (межфазных агентов), направленно повышающих совместимость полимерных смесей. Пары полимеров считаются хорошо совместимыми, если они обладают близкой полярностью, включают сходные функциональные группы или же способны взаимодействовать в условиях смешения с образованием донорно-акцепторных, водородных и других связей, а также, если они соответствуют друг к другу по строению и растворимости. Однако выполнение этих требований не всегда достаточно, поэтому число совместимых полимеров невелико. Особенno это относится к таким неполярным полимерам, как ПО: плохо совмещаются ПЭНП и ПЭВП, линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). При анализе совместимости полимеров необходимо учитывать не только термодинамические аспекты, но и химические, а именно взаимодействие между макромолекулами. При термодинамической несовместимости компонентов общая кристаллическая решетка не формируется. Тем не менее, при этом возможно существование промежуточного (переходного) граничного слоя между ингредиентами ППК благодаря наличию совместных надмолекулярных структур, особой укладке цепей и отсутствию четких границ раздела между элементами надмолекулярного порядка. При механическом смешении компонентов промежуточные слои образуются только в результате физического взаимодействия их частиц [18,19].

Многочисленные научно-прикладные работы показывают возможность эффективной модификации полимеров, в том числе и полибутилентерефталатов, при ограниченной термодинамической совместимости компонентов. В этом случае реализуется технологическая совместимость, позволяющая осуществить направленное изменение конкретных свойств [20]. Такая модификация представляется перспективной и для полимер-полимерных смесей на основе

полибутилентерефталатов и полиэтиленов. Сочетание конструкционных свойств полибутилентерефталатов с высокой химической стойкостью и хорошими реологическими свойствами полиэтиленов позволяет добиться получения полибутилентерефталатных композитов с повышенной стойкостью к агрессивным средам, ударной прочностью [21]. Исследование физико-механических свойств показало, что полимерные композиции, содержащие 2,5-20% ПЭ, показывают более высокий уровень прочности по сравнению с исходным ПБТ. Упрочнению матрицы в ППК ПБТ – ПЭВП способствуют: повышение пластичности в результате увеличения вклада сдвиговых деформаций в механизм разрушения ППК за счет ПЭВП; заполнение микрообъемов жесткоцепного ПБТ гибкоцепным ПЭВП, что усиливает эффект торможения зарождения и распространения микротрещин. Последние при контакте с микрополостями, заполненными ПЭ, гасятся, способствуя реализации механизма вязкого разрушения. Указанные факторы повышают диссипативный потенциал матрицы ППК и упрочняют их. Для оценки динамики изменения термических свойств композиции в процессе экспонирования разработаны критические константы стойкости композиции в изученных средах, основанные на значениях температуры 5% потери массы, индукционного периода термоокисления и энергии активации термоокислительной деструкции. Это значительно упростило методику оценки динамики изменения термических свойств и показало, что по термическим свойствам более устойчивы ППК, содержащие 5-10 % ПЭВП [22].

Рентгеноструктурный анализ полимерных композиций показал формирование специфической двухфазной структуры. Сделан вывод о том, что в процессе формирования совместной структуры полибутилентерефталат – полиэтилен высокой плотности в условиях ориентационной кристаллизации преобладает β -модификация. В процессе последующего экспонирования в полярных агрессивных средах происходит интенсификация кристаллической α -модификации полибутилентерефталата. Эти факторы во многом определяют

упрочнение в исходных ППК и последующую деградацию при экспонировании в агрессивных средах [23].

Часто в процессах переработки полимеров между компонентами образуются химические связи, улучшающие их совместимость. В работе [24,25] авторами исследовано так называемое вынужденное смешение двух несовместимых полимеров путем синтеза интерполимеров, т.е. полимакромолекулярных соединений, образующихся при химической реакции в растворе двух полимеров. Такой подход позволяет в одной макромолекуле объединить готовые полимеры, звенья которых не могут быть объединены на стадии их синтеза. Отличие интерполимеров от блоксополимеров заключается в том, что химическое взаимодействие двух разнородных молекул (блоков) с присоединением одного блока к другому происходит не по концевым функциональным группам, а по группам, расположенным в повторяющихся звеньях макромолекулярных цепей [26,27]. Реакция происходит в зоне проникновения клубков, что приводит к образованию растворимых продуктов - интерполимеров.

Таким образом, улучшение совместимости полимеров можно добиться несколькими методами:

- 1- подбором полимерных пар или модификацией полимеров, которые проводятся для того, чтобы между разнородными полимерными цепями возникало сильное межмолекулярное взаимодействие (например, водородное связывание);
- 2- проведением химических реакций между компонентами смеси, приводящих к получению интерполимера;
- 3- введением в систему компатабилизаторов-низкомолекулярных или высокомолекулярных соединений, усиливающих специфическое межмолекулярное взаимодействие между цепями. Компатабилизаторами могут быть граfft- и блоксополимеры.

Анализ совместимости полимеров и зависимостей температур стеклования смесей от состава показал, что они имеют разнообразную форму и могут быть описаны соотношениями, не требующими подгоночных параметров; для такого анализа лишь необходимо знать химическое строение компонентов. Разумеется, этот анализ не охватывает всех возможных случаев совместимости полимеров. Для учета всех тонкостей строения полимеров, оказывающих влияние на совместимость и свойства, необходимы дальнейшие исследования.

В работе [28] методами точек помутнения, спектрофотометрии, вискозиметрии, статической интервальной сорбции изучена термодинамическая совместимость метилстирольного каучука с изопреновым и этиленпропиленовым каучуками. Определены фазовые диаграммы, концентрационная и температурная зависимость энергии смешения Гиббса и параметра взаимодействия между компонентами. Показано, что система метилстирольный каучук – изопреновый каучук обладает ВКТР, а метилстирольный и этиленпропиленовый каучуки термодинамически несовместимы в широком диапазоне составов и температур. Из-за большой вязкости полимер-полимерных смесей макрорасслоение не происходит и образуются микрогетерогенные коллоидные системы [1]. Такой тип зависимости энергии Гиббса от состава наблюдается для многих смесей каучуков [29-33]. Сопоставительный анализ фазовых диаграмм показал, что метилстирольный каучук лучше совмещается с изопреновым, чем с этиленпропиленовым каучуком. Это обусловлено, по-видимому, наличием большого числа двойных связей в звеньях макромолекул СКИ-3, способных к образованию π -комплексов с бензольными кольцами метилстирольного каучука [8].

Для направленного регулирования свойств вторичных полимерных материалов на основе ПЭ и полиамида ПА и получения композиционных материалов широко применяются аппреты путем смешения их в различных соотношениях [34]. Объектом исследования была выбрана парниковая

полиэтиленовая пленка, эксплуатировавшаяся в условиях Абшерона в течении 4-х месяцев. Авторы полагают, что наличие кислородсодержащих групп в составе полиэтиленовой пленки обуславливает возможность их структурно-химического взаимодействия с ПА без использования аппретов, способствуя тем самым улучшению совместимости с ПА. Было установлено, что такие композиции характеризуются хорошей перерабатываемостью только при содержании вторичного ПЭ в составе полимерной смеси до 50%масс. Наряду с этим в работе приводятся результаты исследования смесей ПЭ-ПА с использованием аппрета Si- содержащего эпоксидного олигомера, полученного авторами из аллилглицидилового эфира и винилтриэпоксисилана. Сопоставительный анализ прочностных показателей и относительного удлинения показал преимущество аппретированных композиций ПЭ-ПА. Есть основание полагать, что в рассматриваемой композиции аппреты, помимо своей основной функции, проявляли характерные для компатибилизаторов особенности в результате, которого достигалось удовлетворительное смешение полимеров и улучшение их свойств.

Весьма эффективными приемами улучшения совместимости несмешиваемых полимеров являются методы модификации полимерных смесей с использованием различных модификаторов или компатибилизаторов, в результате которого обеспечивается сильное специфическое взаимодействие. В этом случае совместимость достигается за счет ион-ионных, диполь-дипольных взаимодействий или водородных связей, позволяющих в значительной мере улучшить физико-механические характеристики полимерных смесей [35-37].

Ранее в работах [38-42] авторами была исследована совместимость ПЭ с ПС с использованием различных типов межфазных добавок для улучшения комплекса физико-механических свойств полученных смесей. Известно, что ПЭ и ПС относятся к числу несовместимых полимеров, которые практически не смешивались в процессе горячего вальцевания. В процессе смешения наблюдалось расслаивание, что

определенным образом сказывалось на ухудшении конечных свойств полимерных композиций. С целью улучшения совместимости полимерных смесей ПЭ-ПС, полученных смешением в режиме расплава, было изучено влияние жидких и твердых модифицирующих добавок на механические свойства этих смесей. В качестве добавок использовали бутадиен-стирольный каучук (БСК) с различным содержанием стирола (СКС-10, СКС-30, СКС-50), а также триммер α -метилстирола (ТАМС), олигомер пропилена (ОП), эпоксиноволачный олигомер (ЭНО). В результате проведенных исследований было установлено, что при введении до 5-7%масс. межфазной добавки (СКС-30) в состав полимерной смеси ПЭ-ПС наблюдается заметное улучшение их прочностных свойств. Проведение комплекса исследований полимерных смесей ПЭ-ПС с различными межфазными добавками позволили автору выявить оптимальные технологические условия их смешения на экструзионной установке и тем самым оптимизировать весь процесс механо-химического синтеза.

Авторами работы [43] исследована особенность морфологии смесей ПП-ПС с использованием образцов ПП и ПС с различными индексами расплава. В первой части работы исследовали смеси ПП-ПС с соотношением 80:20 без добавления специальных добавок, способствующих совмещению компонентов смеси. Результаты электронно-микроскопического анализа показывают, что площадь и средний диаметр частиц фазы ПС оказываются тем больше, чем ниже крутящий момент. Во второй части работы три различных сополимера (ПП с привитым малеиновым ангидридом, сополимер ПЭ с ПС и ПП с привитым ПС) смешивали со смесями ПП-ПС. Исследовали эффективность этих соединений, как модификаторов, способствующих совмещению компонентов смеси. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что наибольший эффект достигается при добавлении ПП с привитым малеиновым ангидридом, при котором получаются наилучшие результаты по совместимости и улучшению прочностных характеристик.

Следует отметить, что в литературе проблемам, связанным с получением полимерных смесей на основе полиолефинов, в частности, с ПП уделено достаточно много внимания [44-47]. Молекулярный дизайн многокомпонентных полимерных смесей на основе полиолефинов достаточно сложен и вместе с тем этой проблеме посвящено достаточно много публикаций. Одной из причин, затрудняющих прямое смешение полиолефинов (ПО) с инженерными пластиками, является их неполярный характер. Поэтому, при создании многокомпонентных термопластичных композиционных материалов значительное внимание уделяется структурно-химической модификации компаундов. Для достижения совместимости необходимо минимизировать межфазное напряжение и усилить адгезию между фазами. Это позволяет, существенно не меняя строения фаз, получать материалы, которые - обладают хорошими деформационно-прочностными характеристиками, ударной вязкостью, термостабильностью, легко подаются переработке и т.д. В частности, чтобы улучшить эксплуатационные характеристики ПО, в первую очередь, ПЭ и ПП различной плотности, за счет повышения их механической прочности, устойчивости к растрескиванию и световому облучению, улучшения окрашиваемости, их модифицировали различными добавками, в том числе высокомолекулярными [48,49].

Авторами [50-52] проводятся исследования по улучшению основных физико-механических характеристик стирольных пластиков – ПС, ударопрочного полистирола (УПС) и акрилонитрил-бутадиен-стирольного сополимера (АБС) путем введения модификаторов на основе привитых сополимеров атактического ПП со стиролом. УПС является композиционным материалом в составе, которого имеется привитой сополимер (графтсополимер) синтетического каучука со стиролом, гомополимер стирола – полистирол и непрореагировавший каучук. Решение проблемы улучшения свойств УПС представлялось возможным обеспечивать в двух основных направлениях: подбором легирующих добавок или же использованием различных типов модификаторов.

Первое направление заключалось в использовании различных типов твердых и жидкых легирующих добавок, которые обеспечивали бы определенный положительный эффект в улучшении свойств ППК. При этом, несмотря на отсутствие совместимости легирующих добавок с полимерными компонентами, ее действие проявлялось бы через межфазную область.

Второе направление заключалось в использовании модификаторов-компактилизаторов, которые вносят довольно существенный вклад в улучшение свойств ППК за счет повышения совместимости реагирующих компонентов смеси в межфазной области. И в том и в другом случае преследовалась единственная цель, заключающаяся в улучшении качественных характеристик полимерных композиционных материалов.

Основываясь на принципе «подобное растворяется в подобном», в работе [50] модификацию промышленных образцов УПС осуществляли с помощью компактилизатора-модификатора, представляющего собой истинный привитой сополимер атактического ПП с полистиролом – поли(аП-пр-стирол) (без гомополимера ПС), именуемый в дальнейшем как графтсополимер (ГС). В результате этого удалось изучить не только качественное влияние ГС, но и оценить роль микроструктурного фактора – длины и частоты распределения привитых полистирольных цепей на механизм формирования структуры и свойств модифицированного УПС.

Под действием ван-дер-ваальсовских сил внутримолекулярное кооперативное взаимодействие привитых цепей и макросегментов каучука в ГС позволяет синтезировать особый класс высокомолекулярных соединений, дающих основание рассматривать их как разветвленные макромолекулы с комплементарными полимерными компонентами типа: основа-основа, прививка –прививка [24,25,53,54]. На основе многочисленных исследований этих авторов была высказана идея о том, что привитые сополимеры с химически комплементарными основой и привитыми цепями относятся к

особому классу полимерных соединений – интрамолекулярным поликомплексам.

Известно, что для модифицирования полиолефинов широко используются эластомеры различной природы, позволяющие улучшить такие их свойства, как ударная прочность, стойкость к растрескиванию, эластичность и морозостойкость [55-58]. С целью повышения эксплуатационных и физико-механических характеристик полиолефинов на основе ПЭВД+изотактический ПП в качестве модификатора использовали бутадиен-нитрильный и бутадиен-стирольные эластомеры [35]. Исследование термомеханических свойств исходных и модифицированных композиций ПЭ+ПП показало, что исходный ПЭ при 90-95°C переходит в вязко-текущее состояние, а у модифицированной композиции ПЭ+ПП температура размягчения смещается в область высоких температур (110-130°C). Наряду с этим при введении 5-15%масс. ПП в состав ПЭ способствует практически двухкратному повышению разрушающего напряжения образцов и снижению относительного удлинения на 20-30% [55-58].

В работе [59] основное внимание уделяется рассмотрению структуры и свойств смеси полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и ударопрочного полистирола (УПС). Исследована закономерность изменения прочностных свойств, текучести, относительного удлинения полимерных композиций в зависимости от соотношения компонентов смеси. Показано, что наилучшие показатели по прочности достигаются при концентрации ПЭНД в составе УПС не более 10%мас.

Авторами [60] показано, что граffтсополимеры АБС (граffт-каучуки) (ГК), получаемые методом эмульсионной полимеризации, являются превосходными модификаторами различных типов полимеров – сополимеров стирола- САН, АБС, полиамида, поликарбоната, полибутилентерефталата и др.. Граffтсополимеры существенно повышают ударную вязкость, относительное удлинение в 2-3 раза, при незначительном изменении других физико-механических показателей. В работе проанализировано влияние основных реагентов

полимеризационной системы: эмульгатора, инициатора и регулятора молекулярной массы (ММ) на скорость полимеризации, степень прививки и средний размер каучуковых частиц. На основе полученных результатов был разработан технологический процесс производства графтсополимеров АБС методом эмульсионной полимеризации [61].

Полимерные материалы с ценным комплексом свойств были получены на основе смесей ПЭ и ПС [62]. Смеси получали смешением полимеров на вальцах в течение 10 минут. В качестве модифицирующей добавки использовали сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) с содержанием винилацетата 5, 10, 15 и 30%, сополимеры этилена с пропиленом (СЭП), содержащие 7 и 20% пропилена, хлорированный полиэтилен (ХПЭ) с содержанием хлора 36 и 42 %. Исследовали также влияние ряда блок-сополимеров бутадиена со стиролом, дивинилстирольного термоэластопласта марки ДСТ-30, блок-сополимер бутадиена со стиролом звездообразной структуры на свойства полимерных смесей. При введении в двухкомпонентные смеси СЭВА различного состава в количестве 30% или ХПЭ физико-механические свойства заметно не изменились. Однако при использовании 30% СЭП с содержанием пропилена 7% прочность смеси возрастает более чем в 2 раза, при сохранении низких значений относительного удлинения, что ограничивала возможность применения этого сополимера на практике. Более эффективными модификаторами оказались блок-сополимеры, содержащие бутадиеновые и стирольные звенья, которые по кинетической природе наиболее близки к смешиаемым компонентам.

Для создания термоэластопластов (ТЭП) с повышенной маслобензостойкостью, как правило, используют полярный эластомер и кристаллический полиолефин [63-69]. В работе [63] изучено влияние ряда пластификаторов на свойства термоэластопластов (ТЭП) на основе полипропилена и акрилонитрильного каучука СКН-40. Рассматриваемые полимерные компоненты оказались наиболее подходящими полимерами для получения на их основе маслобензостойкого

ТЭП. В качестве пластификаторов использовали наиболее распространенные и доступные для этой цели – дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), трикризилфосфат (ТКФ) и минеральное парафиновое масло (ПМ). В ходе исследования было установлено влияние указанных пластификаторов на твердость, вязкость, текучесть и набухание вулканизованных полимерных смесей СКН-ПП. Плавление и кристаллизация ПП, происходящее соответственно при переработке и охлаждении композиций, существенно изменяли растворимость в нем пластификаторов, вызывая тем самым миграцию некоторых из них в фазу СКН, что оказывало существенное влияние на их физико-механические и технологические свойства.

В последнее время бурно развивается направление, связанное с модифицированием электроактивных свойств полимерных композиций путем создания полимерных смесей [70-73]. В работе [74] дается подробный обзорный материал по электрическим свойствам различных типов полимерных композиционных материалов. Приводятся результаты исследования влияния структурных особенностей полимеров на их основные физико-механические характеристики.

Методом ДСК изучены релаксационные переходы во взаимопроникающих полимерных сетках на основе полиуретана (ПУ) и линейного ПС в присутствии совмещающих добавок монометакрилата этиленгликоля, синтезированного олигоуретандиметакрилата [75]. Анализ температурных переходов и величин инкрементов теплоемкости, определенных методом ДСК, а также рассчитанных долей межфазной области показал, что компатибилизация приводит к увеличению доли межфазной области. Последнее обстоятельство зависит от соотношения компонентов, концентрации компатибилизатора и кинетических условий образования взаимопроникающих полимерных сеток [76]. Введение монометакрилата этиленгликоля приводит к наиболее эффективной компатибилизации, о чем свидетельствует формирование стабильной однофазной системы (на это указывает

существование одного температурного перехода) во всем диапазоне концентраций и составов [77].

Известно, что свойства полимерных композиций резко изменяются в области малых добавок одного из компонентов и значительно меньше при средних составах [1,78-83]. В работах [84-86] в качестве объекта исследования были выбраны композиции изотактического ПП с малым содержанием тройного этилен-пропилен-диенового каучука (5-15%) различной химической структуры (Royalene 505, 552). Структура смесей определяется взаимодействием компонентов смесей, его влиянием на процесс кристаллизации ПП. Введение некристаллизующегося каучука в матрицу ПП приводит к изменению надмолекулярной структуры композиции, оказывая влияние на строение кристаллического полимера. При этом показано, что частицы каучука, распределенные в матрице ПП, могут служить, в какой-то степени, зародышами кристаллизации, способствуя ускорению этого процесса. В ряде случаев наличие межфазного слоя в композициях приводит к замедлению процесса кристаллизации [81,87]. На основании проведенных исследований в работе [48] было установлено, что введение каучука в ПП приводит к изменению структуры последнего. С одной стороны, действуя либо как агент зародышеобразования, либо как пластификатор, СКЭПТ ускоряет процесс кристаллизации ПП (ускоряя процесс зародышеобразования); с другой стороны, каучуковая фаза может быть ответственна за появление нарушений, зацеплений в цепях ПП в результате, которого может произойти снижение скорости кристаллизации и степени кристалличности материала [88].

Одним из основных недостатков ПП является его низкая стойкость к термоокислительной деструкции в результате, которого наблюдается нарушение стабильности параметров процесса переработки, ухудшение физико-механических и электрических свойств полимеров в изделиях, а также изменение их цвета. В работе [89] в качестве модификаторов были использованы тройные этиленпропиленовые сополимеры

(СКЭПТ 552 и 505). Из данных ДСК анализа было установлено, что введение различных концентраций ряда марок СКЭПТ в состав ПП приводит к незначительному снижению температуры плавления полимерной смеси в максимуме эндотермы на 1.5-3°C (как в первичном, так и при вторичном плавлении). При этом температура начала плавления смещается в сторону низких температур от 4 до 10°C. Конечная температура также уменьшается от 1.5 до 4°C, что указывает на появление низкоплавких кристаллитов в присутствие СКЭПТ. Отсутствие четкой зависимости теплофизических параметров от структуры компонентов смесей показывает, что параметры определяются не только структурой компонентов смесей, но и их фазовым состоянием [90-96].

Основные отличия порошка резины от традиционных минеральных наполнителей заключается в большом размере частиц и способности деформироваться вместе с матрицей композита [97]. Материалы на основе термопластичных полимеров и частиц резины получили название резинопластов [98,99]. По своему составу (матрица-наполнитель), структуре (частицы в объеме матрицы) и способу получения (смешение полимера и эластичного наполнителя) они относятся к классу дисперсно-наполненных композитов. В качестве матричных полимеров для резинопластов используют ПЭ, ПП, ПВХ [100]. Так, введение в состав наполнителя 10% частиц с плохой адгезией к матричному полимеру приводит к существенному ухудшению деформационно-прочностных свойств материала, что характерно для несовместимых смесей. Установлено, что отслоение частиц резины на основе СКИ от матричного полимера происходит раньше, чем разрыв частиц СКЭПТ. Показано, что в материале с частицами СКЭПТ наполнитель деформируется вместе с матричным полимером. Совместное их растяжение обусловлено прочностью межфазной границы, которая, в свою очередь, вызвана схожестью химических структур каучука и полимера матрицы. Разрыв этого материала связан с разрушением частиц наполнителя, который происходит при деформации 230-240%. Частицы на основе СКИ имеют

низкую адгезию к ПЭНП и отслаиваются от матричного полимера в процессе растяжения при деформации 40-50%. Разрыв этого материала в целом вызван образованием пор из-за отрыва частиц от матрицы. Обобщая полученные данные, авторы работы [97] пришли к заключению о том, что при использовании в качестве наполнителя смеси частиц с плохой и хорошей адгезией к матричному полимеру свойства материала преимущественно определяются отслаивающимися частицами при содержании последних не менее 30% в общем составе смешанного наполнителя.

С целью улучшения качественных характеристик ПП в его состав вводили различные типы модификаторов [101]. В качестве модификаторов использовали сополимер этилена с пропиленом (СЭП); атактическая фракция сополимера этилена с пропиленом (АСЭП), представляющий собой тройной сополимер этилена с пропиленом, а также сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА). Были исследовано влияние вышеуказанных модификаторов на показатель текучести расплава ПП, деформационно-прочностные свойства. Найдено, что при увеличении содержания модификатора СЭП и СЭВА до 5масс.% наблюдается некоторое повышение ПТР ПП в пределах 10%. Резкое увеличение текучести ПП наблюдается при введении в него АСЭП. Особенностью АСЭП является тот факт, что в достаточно длинных полипропиленовых блоках метильные группы расположены нерегулярно, образуя атактическую структуру. При содержании его в полимере около 2% значения ПТР возрастают в 2 раза, а с увеличением количества АСЭП до 4% - более чем в 4 раза.

Методом изотермического ТГА исследовано влияние парафинового масла на термоокислительную стабильность термопластичных эластомеров на основе ПП и маслонаполненного СКЭПТ [102-105]. Объектами исследования были также двух -и трехкомпонентные модельные смеси, представляющие собой различные комбинации компонентов, составляющих термопластичные эластомеры: ПП- масло, СКЭПТ-масл, ПП - СКЭПТ-масло. Для сравнительного анализа

исследованы смеси ПП с каучуком другой природы (СКН-40). На основании полученных данных сделано заключение о том, что при $T \geq 280^{\circ}\text{C}$ масло не только не подвергается интенсивной деструкции с образованием летучих продуктов, но и участвует в реакциях термоструктурирования ПП и СКЭПТ. Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология термопластичного эластомера до и после ТГА –испытаний. Показано, что в ходе термообработки формируется приповерхностная многослойная структура. Сделано предположение, что эта структура препятствует диффузии кислорода в объем и способна предохранять основную часть термопластичного эластомера от термоокислительной деструкции.

Для повышения уровня деформационно-прочностных показателей смесей полиолефинов в работе [106] предварительно проведен комплекс исследований по сформулированию обоснованных и уточненных требований к исходным полимерам по макромолекулярным характеристикам и мономерному составу. Важная роль этих двух групп структурных факторов в формировании комплекса свойств смесей полиолефинов неоспорима, но на современном уровне развития полимерной науки априорно определить оптимальные значения этих факторов не представляется возможным. Очевидно, что требования к макромолекулярным характеристикам и мономерному составу исходных полимеров, обеспечивающим повышенный уровень свойств композиций, не могут быть универсальны, поэтому актуальной задачей является конкретизация этих структурных факторов с учетом природы полимеров и их соотношения в смеси. Поэтому, актуальной стратегией оптимизации композиций является целенаправленный поиск сверхаддитивных (синергических) эффектов, предпринятый в этой работе. Целью работы [106,107] является получение смесевых композиций на основе полипропилена с этиленпропиленовым каучуком и полиэтилена высокого давления с бутадиен-нитрильным каучуком с повышенным, сверхаддитивным уровнем деформационно-

прочностных свойств. Установлено, что для достижения высоких деформационно-прочностных свойств у типичных промышленных жестких термопластов на основе смеси полипропилена (ПП) (85 мае. %) с этиленпропиленовым каучуком (СКЭП) (15 масс. %), полипропилен должен обладать узким молекулярно-массовым распределением (ММР) и максимальной среднечисловой молекулярной массой. При этом каучук должен иметь среднемассовую молекулярную массу примерно 200×10^3 и низкую среднечисловую молекулярную массу [108]. Обнаружены синергические эффекты, проявляющиеся в форме сверхаддитивных деформационно-прочностных показателей, в смесях ПЭВД с бутадиен-нитрильными и этилен-пропиленовыми каучуками.

Найдено, что для достижения повышенных деформационно-прочностных свойств термопластичных эластомеров, представляющих собой смесь ПП (50 масс. %) со СКЭП (50 масс. %), полипропилен должен иметь максимальную среднечисловую молекулярную массу, а каучук содержать минимальное количество звеньев пропилена и, при этом, обладать низкой среднемассовой молекулярной массой [108].

Определены оптимальные дозировки серной вулканизации системы для каучуков, в процентах от традиционной, обеспечивающие максимальный уровень деформационно-прочностных свойств смесей на основе полиолефинов. С целью повышения уровня деформационно-прочностных свойств термопластичных эластомерных композиций на основе полиэтилена высокого давления с бутадиен-нитрильным каучуком необходимо ввести в эту смесь СКЭП с узким ММР, среднемассовой молекулярной массой около 180×10^3 и высоким содержанием звеньев этилена в цепи [108].

В работе [109,110] получены корреляционные соотношения молекулярных характеристик исходных полимеров (СКЭПТ, ПЭ) с упруго-прочностными показателями свойств смесевых термоэластопластов. Впервые установлены корреляционные соотношения молекулярных характеристик полимеров с эксплуатационными характеристиками композиций: длительной

прочностью и прочностью их сварных соединений. С помощью уравнений могут быть спрогнозированы свойства композиций по известным молекулярным характеристикам исходных полимеров, либо решена обратная задача: вычислены молекулярные характеристики полимеров, необходимые для получения ТЭП с заданными свойствами. Оптимизированы требования к молекулярным характеристикам полимеров, используемых при изготовлении ТЭП. Основные требования к молекулярной структуре каучука - среднечисленная молекулярная масса не менее 80000, узкое молекулярно-массовое распределение, содержание этиленовых звеньев в каучуке 67-69%. Требования к структуре полиэтилена низкого давления - средневесовая молекулярная масса не должна превышать 220000. Установлен характер влияния наполнителей (БС-100, технического углерода П234, каолина) на технические характеристики композиций термоэластопластов, полученных смешением этилен-пропиленовых каучуков и полиэтиленов. Совместный анализ упруго-прочных и эксплуатационных свойств, технологических и экономических факторов позволил рекомендовать следующие дозировки наполнителей: 20 массовых частей каолина и 10 массовых частей технического углерода на 100 массовых частей полимера [109-110].

Поиск полимеров с оптимальными макромолекулярными характеристиками среди промышленных продуктов редко приводит к успеху. Целенаправленная корректировка макромолекулярных характеристик полимерных компонентов смеси за счет рецептурно-технологических факторов представляется актуальным направлением улучшения основных показателей термопластичных эластомеров [110-112]. Существует возможность макромолекулярного дизайна полимерных компонентов путем их частичной сшивки. Способ макромолекулярного дизайна полиолефинов путем слабой сшивки вызывает дискуссии в научном сообществе, поэтому представляется очень важным доказательство его эффективности. Данная работа представляется интересной с позиций развития теории проходных цепей применительно к

полиолефиновым термопластичным эластомерам. Эти соображения обуславливают актуальность научно-обоснованного подхода к разработке рецептурно-технологических принципов получения статически выносливых полимерных композиций. Обнаружена корреляция параметров циклограмм смешения с долговечностью термопластичных эластомеров. Разработана методика прогнозирования долговечности композиций по параметру АН (относительному увеличению крутящего момента ротора смесителя на завершающей стадии процесса получения композиции) [111,112].

Таким образом, применение полимер-полимерных композиций позволяет в значительной степени удовлетворить все возрастающую потребность промышленности в новых материалах. Изучение взаимосвязи между совместимостью компонентов, структурой и свойствами таких ППК имеет большое теоретическое и практическое значение. Кроме того, получение подобных ППК в условиях реакторного смешения открывает возможность повторного использования пластиковых отходов полимерных материалов. Для достижения совместимости ингредиентов необходимо улучшение межфазной адгезии и повышение дисперсности, для этого часто используют межфазные агенты, полученные *in situ* путем полимеризации одного из ингредиентов, которые не являются типичными взаимопроникающими полимерными сетками, но вместе с тем они отличаются от обычных смесей ингредиентов. Их можно классифицировать как молекулярные псевдовзаимопроникающие термопластичные химические смеси полимеров. Существенным преимуществом рассмотренных в настоящем обзоре способов получения ППК является возможность создания из термодинамически несовместимых полимерных смесей материалов, обладающих устойчивым комплексом свойств и, превосходящих по ряду параметров традиционные композиции. Этот подход находится в русле наметившейся тенденции, согласно которой для придания необходимых свойств полимерным материалам прибегают к

подбору комбинаций из уже существующих компонентов, а не осуществляют полимеризацию новых мономеров, ибо возможности органического синтеза новых мономеров и полимеров на их основе не беспредельны.

На основании обзора литературных данных относительно получения и использования ПКМ можно прийти к следующим выводам:

1. Достижение термодинамической совместимости в полимерных смесях не должно являться основной целью исследования. Важно, чтобы полимерные компоненты смеси даже в условиях гетерогенности структуры композиций обладали бы технологической совместимостью, при которой обеспечивалась бы достаточно хорошая их смешиваемость в процессе переработки методами экструзии и литья под давлением.
2. Подбор высокоэффективных модификаторов и компатабилизаторов для несовместимых полимерных смесей является одним из главных и приоритетных направлений исследования по улучшению технологии получения качественных композиционных материалов на их основе.

ГЛАВА II

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

В процессе проведения комплекса исследований по улучшению совместимости различных пар индивидуальных полимеров мы исходили прежде всего из того, чтобы путем подбора соответствующих модификаторов- компатабилизаторов максимально приблизиться к возможности их равномерного взаимного диспергирования в процессе смешения. Важно было решать проблемы совместимости полимеров на границе раздела фаз, так как именно в этой приграничной области в результате соприкосновения разнородных полимеров и способности их к взаимному растворению предопределялось формирование комплекса физико-механических характеристик композиционных материалов [114,115]. При исследовании многофазных полимерных систем и интерпретации, обнаруженных закономерностей была подведена научная база, основанная на современных представлениях о процессах, протекающих в межфазной области, которая, как известно, оказывает существенное влияние на комплекс важнейших физико-механических характеристик композиционных материалов.

2.1. Принципы подбора компатабилизаторов и новые подходы к исследованию совместимости полимерных композиционных материалов на основе различных типов аморфных и кристаллических полимеров

Следует принять во внимание, что при проведении исследований по разработке полимерных композиционных материалов на основе полимерных смесей мы ориентировались в основном на использование вторичных полимерных материалов, которые способствовали существенному удешевлению их себестоимости [116]. Связано это с тем, что по

мере увеличения производства и масштабов переработки полимеров существенно возрастает количество отходов, открывающих возможность их широкого использования в производстве относительно дешевых конструкционных изделий. Полиолефины различных марок (ПО), полистирол (ПС), ударопрочный полистирол (УПС), акрилонитрил-бутадиен-стирольный пластик (АБС), полиамид (ПА), поливинилхлорид (ПВХ), полиуретаны (ПУ) и т.д. относятся к числу полимеров, производство, переработка и потребление которых ежегодно увеличивается. Технологические отходы, образующиеся в процессе их переработки, позволяют произвести сортировку вторичных материалов по марочному ассортименту и качественным показателям.

Поэтому, представлялось интересным на базе вышеуказанных полимеров более подробно остановиться на проведении исследований в направлении получения на их основе различных комбинаций полимерных смесей, сочетающих в себе свойства, совершенно отличающихся по своей природе полимеров. Однако, простое физическое смешение полимеров с взаимодополняющими свойствами не всегда позволяло нам прийти к желаемым результатам из-за термодинамической, а в ряде случаев, и технологической несовместимости большинства пар полимеров, вызванное малой энтропией их смешения. Связано это, как правило, с тем, что такие композиции распадаются на отдельные фазы, характеризующиеся слабой межфазной адгезией, расслоением, способствующие ухудшению их прочностных свойств. Под «совместимостью» обычно подразумеваю взаимную растворимость полимеров, хотя чаще всего речь идет о технологической совместимости или их способности смешиваться друг с другом в процессе термомеханического или реакционного перемешивания [1,6,12,15].

При изучении совместимости различных типов полимеров мы принимали во внимание такие обстоятельства, как кристалличность полимеров, молекулярную массу смешиваемых компонентов, полярность макроцепи, способные

образовывать физические и химические связи в полимерной смеси. Кроме того, при смешении полимеров оба компонента могут быть или кристаллическими, или один компонент кристаллическим, а другой аморфным, или же оба компонента аморфными. Следовательно, при исследовании смесей полимеров мы сталкивались не только с полярностью макромолекул, но и с принципиальными различиями в их надмолекулярной структуре. Несмотря на ряд фундаментальных работ в направлении получения полимерных смесей [1,10], все еще остаются не до конца изученными исследования по формированию межфазной области и приграничных зон с участием модификаторов, компатибилизаторов, существенно улучшающих совместимость и свойства композиционных материалов.

Поэтому, в последующих разделах несколько подробно остановимся на рассмотрении возможности улучшения качества несовместимых полимерных смесей на основе ПА, ПО и полимеров стирола путем использования различных типов компатибилизаторов. Но, перед тем, как приступить к исследованию смесей термопластичных полимерных материалов представлялось интересным более подробно остановиться на оценке совместимости различных типов полярных синтетических каучуков методом электронного парамагнитного зонда.

2.1.1. Исследование совместимости аморфных полимеров методом электронного парамагнитного зонда

Представлялось важным рассмотреть вначале вопросы совместимости различных типов эластомеров, механизм совмещения которых существенно отличается от кристаллических полимеров. Уместно будет отметить, что структура смесей полимеров определяется многими факторами, среди которых главными являются – способ получения смесей, химическая природа смешиаемых компонентов, их

соотношение, относительная вязкость компонентов и характер границы раздела фаз каучуков. Химическая природа смешиваемых каучуков, в основном влияет на степень микронеоднородности смесей. В зависимости от степени сродства химической природы каучуков можно получить либо очень тонкую дисперсию полимер-полимер, либо структуру с полным разделением фаз.

В качестве объекта исследования использовали этилен-пропилен-диеновый каучук (СКЭПТ-40), хлорированный полиэтилен (ХПЭ), фторкаучук (СКФ-26), а также, привитой сополимер на основе СКЭПТ и полиакрилонитрила (ПАН) с содержанием привитого компонента 25 масс.% НАК - (СКЭПТ-пр-ПАН). Смеси эластомеров готовили путем смешения компонентов на вальцах.

Физико-химические и особенно механические свойства полимеров во многом определяются структурно-морфологическим фактором. Поэтому часто применяют различные приемы модифицирования полимеров, влияющие на структурирование полимеров и изменение межмолекулярного взаимодействия, в результате которого достигаются целенаправленные изменения в их конечных свойствах. В последнее время в качестве модифицирующих агентов используют полимерные модификаторы, способствующие получению композиционных материалов на их основе. В данной работе приводятся результаты сравнения надмолекулярных структур композитов, полученных на основе СКЭПТ и СКЭПТ-пр-ПАН. Рассматривались композиции с каучуками СКФ-26 и ХПЭ [113].

На рис.2.1 – 2.7 представлены микрофотографии структуры реплик полимерных композиций, полученных электронно-микроскопическим методом с увеличением $\times 17000$. Структура СКЭПТа на рис.2.1 отличается от структуры модифицированного (привитого) СКЭПТ (рис.2.2) наличием непрерывной и дисперской фаз. Дисперсная фаза представляет собой домены, состоящие из глобул, имеющих более плотную структуру, чем непрерывная фаза. Как видно из представленных

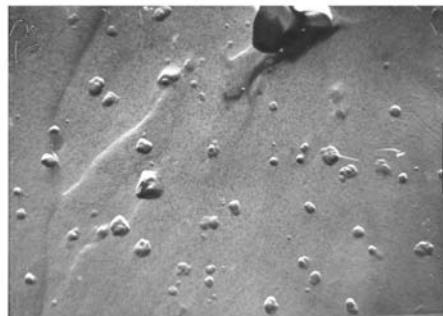


Рис.2.1. Микрофотография структуры СКЭПТ-40

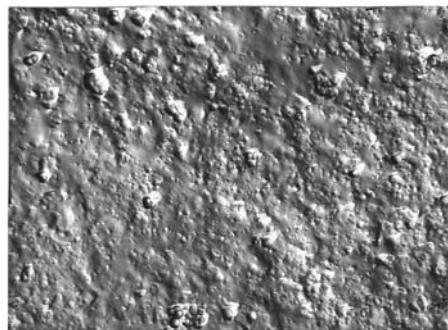


Рис.2.2. Микрофотография структуры привитого сополимера СКЭПТ-пр-ПАН

снимков, количество таких доменов в СКЭПТ-пр-ПАН намного больше, чем в исходном СКЭПТ. При получении композиции на основе СКЭПТ-40 с фторкаучуком СКФ-26, сформировавшаяся надмолекулярная структура несовместимой смеси представляет собой четко выраженную двухфазную систему. Эти полимеры

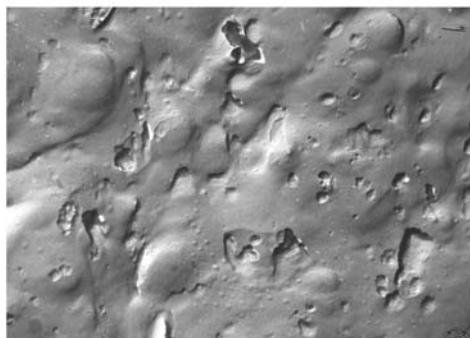


Рис.2.3. Микрофотография структуры хлорированного полиэтилена (ХПЭ)



Рис.2.4. Микрофотография структуры композиции СКЭПТ-40-СКФ-26 в соотношении 50:50

являются не только термодинамически, но и технологически несовместимыми. Поэтому, в процессе их смешения каждая фаза сохраняет свою первоначальную структуру, способствуя, тем самым, формированию структурной гетерогенности полимерной системы.

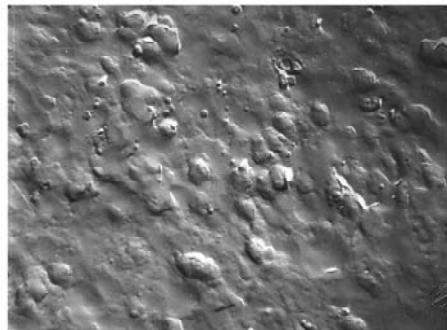


Рис.2.5. Микрофотографии СКЭПТ-пр-ПАН – СКФ-26 в соотношении 50:50

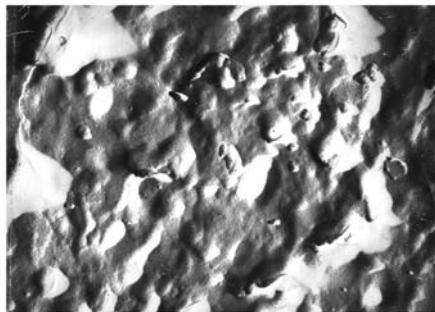


Рис.2.6. Микрофотографии структуры полимерной композиции СКЭПТ-40 – ХПЭ.

Известно, что более вязкоупругий компонент (СКФ-26) в полимерной смеси представляет собой дисперсную среду, а компонент с меньшей вязкостью (СКЭПТ-40) непрерывную среду. В то же время, при смешении СКЭПТ-пр-ПАН с СКФ-26

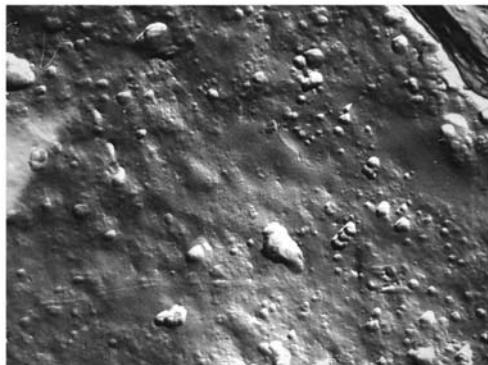


Рис.2.7. Микрофотографии структуры полимерной смеси СКЭПТ-пр-ПАН – ХПЭ в соотношении 50:50.

смеси сравнительно легко перемешиваются. Как видно из рис.2.5, структура смеси характеризуется сравнительно равномерным взаимным диспергированием компонентов смеси. Аналогичные результаты получаются при смешении СКЭПТ и СКЭПТ-пр-ПАН с ХПЭ. Сопоставительный анализ микроснимков на рис.2.5 - 2.7 показывает, что в этих композициях наблюдается хорошая совместимость двух пар полярных каучуков СКЭПТ-пр-ПАН + ХПЭ и СКЭПТ-пр-ПАН + СКФ-26. Совместимость этих полимеров определяется полярностью компонентов смеси: два полярных полимера лучше совмещаются, чем полярный с неполярным [113].

Методом ЭПР ПМЗ измерены характеристики молекулярной подвижности цепей в смесях полимеров. Для получения композитов с различными свойствами чаще всего приходится совмещать эластомеры, резко отличающиеся по своей полярности: СКЭПТ - СКФ, СКЭПТ - ХПЭ, СКЭПТ – СКЭПТ-пр-ПАН. Смеси таких каучуков характеризуются слабым взаимодействием на границе раздела фаз и,

следовательно, пониженными физико-механическими свойствами [113]. Совмещение каучуков можно улучшить за счет введения в смесь поверхностно-активных веществ или прививкой полярных групп к макромолекулам неполярных каучуков. Исходя из этого, нами исследовано совмещение СКЭПТ-пр-ПАН с полярными каучуками – СКФ-26, ХПЭ.

Принимая во внимание сложность исследования структурных особенностей многокомпонентных полимерных смесей, механизм взаимовлияния СКФ-26 и ХПЭ на СКЭПТ-пр-ПАН изучен нами с помощью современного метода анализа и идентификации микрогетерогенных структур- парамагнитного зонда (ПМЗ). Так как, входящие в смесь два основных компонента СКФ-26 и СКЭПТ-пр-ПАН сильно отличаются при заданной температуре сегментальной подвижностью ($T_g^{\text{скэпт-пан}} = 212 \text{ К}; T_g^{\text{скф}} = 255 \text{ К}$) весьма эффективным методом исследования структуры образующихся композитов может быть метод парамагнитного зонда. Первоочередной задачей в данном случае является доказательство чувствительности метода микрогетерогенности смеси. В модельную смесь (СКЭПТ-пр-ПАН + СКФ-26 + ХПЭ + 80:20:25) был введен ПМЗ – 2,2,6,6,-тетраметил-4- оксопиперидин-1 – окси. Для этой смеси спектры ЭПР ПМЗ имеют особенности, характерные для микронеоднородных смесей, не описывающиеся корректно одним временем корреляции (τ_c) ПМЗ. По интенсивности и ширинам линий вычислены τ_c «быстрых» ПМЗ. Согласно формуле (2.1) величина τ_c пропорциональна микровязкости среды:

$$\eta_{\text{вр}} = \frac{3kT}{4\pi a^2} \cdot \tau_c \quad (2.1)$$

где k – постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; a – эффективный радиус радикала.

При изучении параметров нормированного усредненного экспериментального спектра при температуре регистрации, равной 292 К, было установлено, что нет теоретического спектра с одним τ_c , имеющего такое же количество экстремумов, как в экспериментальном. Из этого следует, что система микрогетерогенна. Вращение ПМЗ оказывается достаточно чувствительным к структурной неоднородности смеси, что позволяет изучать ее микрогетерогенность этим методом [113].

Существенно изменяется структура смесей при использовании в качестве базового компонента - привитого сополимера (СКЭПТ-пр-ПАН). Смесь становится значительно более однородной, если объемы, отличающихся молекулярной подвижностью фаз, в смеси с СКЭПТ-40 соизмеримы ($n_1:n_2 = 0.7:0.3$). При использовании СКЭПТ-пр-ПАН объем более подвижной «быстрой» фазы при тех же температурах оказывается незначительным, порядка 5% ($n_1:n_2 = 0.95:0.05$). Сегментальная подвижность макромолекул почти всей смеси описывается «медленными» радикалами ПМЗ.

При равных количествах ХПЭ более однородные, но жесткие «медленные» ПМЗ, почти полностью описывающие молекулярную подвижность матрицы (СКЭПТ-пр-ПАН+СКФ-26 + ХПЭ) и «быстрые» ПМЗ, описывающие вращение сегментов в областях с высокой подвижностью, в общей сложности вращаются примерно в 10 раз медленнее, чем в смеси СКЭПТ-40+СКФ-26+ХПЭ. Наличие ярко выраженной линии «замороженных» ПМЗ позволяет надежно измерить по величинам A_{33} времена корреляции τ_c «медленных» ПМЗ (компоненты А-тензора сверхтонкого взаимодействия, определяются, как расстояние в гауссах между крайними экстремумами спектра ЭПР ПМЗ). Зависимость $\tau_c = f[X\text{ПЭ}]$ приведена на рис.2.8. С увеличением количества ХПЭ в смеси сегментальная подвижность «жестких» областей (это СКФ и полиакрилонитрил) возрастает, причем неравномерно. Наиболее существенное скачкообразное увеличение подвижности имеет

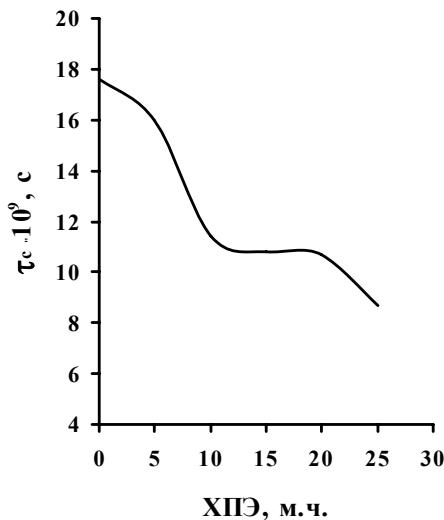


Рис.2.8. Зависимость времени корреляции «медленных» ПМЗ от содержания ХПЭ в системе СКЭПТ-пр- ПАН + СКФ-26+ХПЭ.

место при введении ХПЭ от 5 до 10 м.ч. продукта. Дальнейшее увеличение концентрации ХПЭ до 20 м.ч. не приводит к пластификации «жестких» областей. Содержание ХПЭ выше 20 м.ч. оказывается на молекулярной подвижности «жестких» областей. В системе (СКЭПТ-пр-ПАН+СКФ-26+ХПЭ) в области с пониженной сегментальной подвижностью макроцепей следует выделить не только частицы СКФ-26, распределенные в СКЭПТ, но и «жесткие» привитые макроцепи ПАН.

Следует отметить, что резкое изменение структуры смеси имеет место при достаточно малых количествах ХПЭ (5-7 м.ч.). Это дает основание предположить, что при использовании СКЭПТ-пр-ПАН, поверхностные эффекты на границе раздела с СКФ-26 при введении ХПЭ играют важную роль. По-видимому,

в процессе смешения СКФ-26 со СКЭПТ-пр-ПАН ХПЭ действует отчасти по механизму «малой добавки», концентрируясь преимущественно на границе раздела фаз. Из-за малого количества «быстрых» ПМЗ при 292 К получить надежные данные по зависимости микровязкости от ХПЭ в областях с высокой сегментальной подвижностью затруднительно. Поэтому, регистрацию ЭПР спектров ПМЗ проводили при более высокой температуре ($T= 333$ К), т.е., когда линии «быстрых» ПМЗ интенсивны. Зависимость $\tau_c = f[\text{ХПЭ}]$ для «быстрых» ПМЗ в резиновой смеси приведена на рис.2.9. При введении ХПЭ точно также меняется микровязкость среды в областях с высокой сегментальной

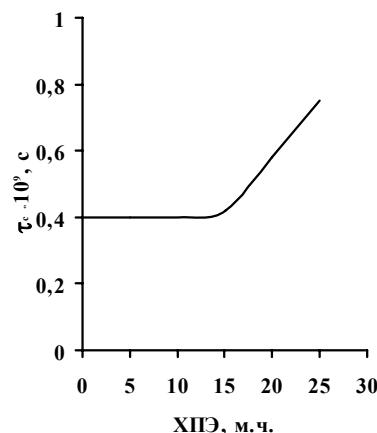


Рис.2.9. Зависимость времени корреляции «быстрых» ПМЗ от содержания ХПЭ в системе СКЭПТ-пр-ПАН+ СКФ-26+ХПЭ

подвижностью макромолекул. При содержании ХПЭ до 15 м.ч. в смеси подвижность макроцепей практически не изменяется, так как он распределяется преимущественно в «жестких» областях частиц СКФ-26 и структурных образованиях. Когда

содержание ХПЭ превышает 15 м.ч., начинается процесс обогащения «жесткими» макромолекулами СКФ-26 и ПАН «быстрой» фазы смеси. Действительно, анализируя кривые на рис.2.10, можно заметить, что при совмещении СКЭПТ-пр-ПАН с СКФ-26 наблюдается увеличение вязкости бинарной смеси до соотношения каучуков 50:50. Дальнейшее увеличение содержание СКФ-26 в смеси приводит уже к падению вязкости. Вязкость бинарной смеси выше вязкости смешиемых компонентов, что, по-видимому, вызвано образованием физико-химических связей между макроцепями разнородных каучуков. Наоборот, при смешении привитого сополимера СКЭПТ с ХПЭ до концентрации 20 м.ч. наблюдается резкое снижение вязкости.

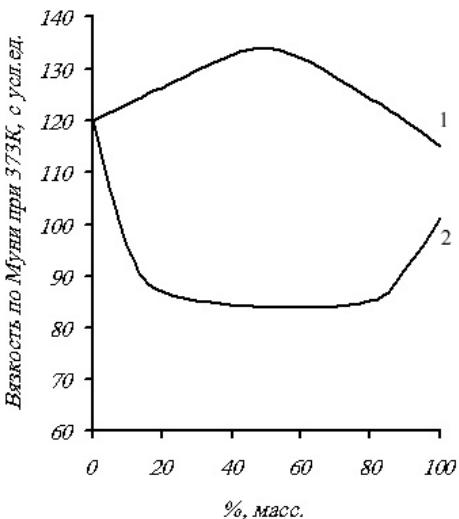


Рис.2.10. Зависимость вязкости по Муни при температуре 373 К от соотношения эластомеров: 1- СКЭПТ-пр-ПАН+ СКФ-26; 2- СКЭПТ-пр-ПАН+ХПЭ

Дальнейшее увеличение ХПЭ в смеси уже существенно не влияет на изменение вязкости и кривая зависимости от соотношения эластомеров проходит значительно ниже

аддитивной. Такой характер изменения зависимости вязкости от соотношения эластомеров, вероятно, объясняется наличием переходного слоя между микрообъемами каучуков смеси. Более рыхлая структура переходного слоя облегчает скольжение микрообъемов разнородных каучуков относительно друг друга, приводит к снижению вязкости и улучшению перерабатываемости смеси. Вводимый ХПЭ (до 15 м.ч.) смешивается преимущественно с СКФ-26. По достижении его содержания выше 15 м.ч. смесь СКФ-26+ХПЭ приобретает необходимые свойства, позволяющие ей совмещаться с привитым сополимером [113,114,115].

Этот эффект невозможно интерпретировать, связывая это только с диспергированием СКФ в СКЭПТ-пр-ПАН. Во-первых, объем «быстрой» фазы незначителен (5%) и основная масса

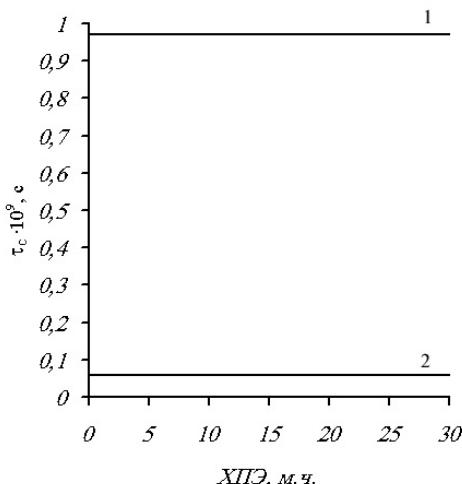


Рис.2.11. Зависимость доли «быстрых» (1) и медленных (2) радикалов ПМЗ от содержания ХПЭ в системе СКЭПТ-пр-ПАН+СКФ-26+ХПЭ.

Таблица- 2.1. Времена корреляции (τ_1 и τ_2) и соотношение числа «медленных» (n_1) и «быстрых» (n_2) ПМЗ в смесях (СКЭПТ-пр-ПАН+СКФ-26+ХПЭ) при различном соотношении ХПЭ

ХПЭ	0	3	5	10	15	20	25
$n_1 : n_2$	0.95:0.05	0.95:0.05	0.95:0.05	0.95:0.05	0.95:0.05	0.95:0.05	0.95:0.05
τ_1	2×10^{-8}	2×10^{-8}	2×10^{-8}	1×10^{-7}	6×10^{-8}	1×10^{-7}	1×10^{-8}
τ_2	1×10^{-9}	1×10^{-9}	5×10^{-10}	5×10^{-10}	7.5×10^{-10}	5×10^{-10}	7.5×10^{-10}

смеси описывается одним τ_c . Во-вторых, по сегментальной подвижности обнаруживается высокая однородность смеси при любом содержании ХПЭ. В таблице-2.1 приведены параметры содержания ХПЭ. Существование более высокой однородности смеси можно установить при сопоставлении доли «быстрых» и «медленных» ПМЗ (рис.2.11). Кроме того, при большом содержании ХПЭ экспериментальный спектр со СКЭПТ-пр-ПАН можно описать не двумя τ_c , а бесконечным их числом с непрерывным распределением по величине τ_c : если спектр ЭПР ПМЗ в смеси с 3 м.ч. ХПЭ моделируется только теоретически с $\tau_1 = 2 \times 10^{-8}$: $\tau_2 = 1 \times 10^{-9}$ и соотношением числа радикалов $n_1 : n_2 = 0.95:0.05$, то спектр ЭПР ПМЗ в смеси с 25 м.ч. ХПЭ столь же удовлетворительно моделируется с нормальным гауссовым распределением τ_c вблизи $\tau_{cp} = 2 \times 10^{-8}$, ширина распределения $a=2$ (таблица – 2.2). Эти результаты свидетельствуют о том, что добавка ХПЭ приводит не только к диспергированию СКФ в матрице СКЭПТ-пр-ПАН, но и способствует смешению, взаиморастворению компонентов с образованием достаточно однородной на микрогетерогенном уровне смеси [113]. Следствием такой высокой степени микрооднородности композиции является повышение плотности смеси при определенных содержаниях ХПЭ. Есть основание полагать, что в этом случае ХПЭ проявляет свойства компатибилизатора смеси СКФ-26+СКЭПТ-пр-ПАН. На рис.2.12 приведены зависимости плотности смеси от содержания ХПЭ. Кривая -1 – экспериментально измеренные значения плотности, кривая-2 –

Таблица- 2.2. Параметры формы спектра с ХПЭ = 25 м.ч.

Экспериментальный нормированный спектр, Гс					Модельный спектр $\tau_1=2\times10^{-8}$, $\tau_2=1\times10^{-9}$				
25.2	26.9	33	18.2	89.9	25.1	28.1	20.8	15.7	70.4
28.7	37.4	0	32.5	100	32.1	43.3	0	37.4	100
35.1	46.6	26.6			40.5	57.5	30.0		
	58.6	37.6				74.9	34.5		

теоретическая зависимость, выведенная в предположении о том, что смешение компонентов проводилось без учета взаимодействия между макромолекулами. Как видно из этого рисунка, плотность смесей с содержанием ХПЭ до 10 м.ч.

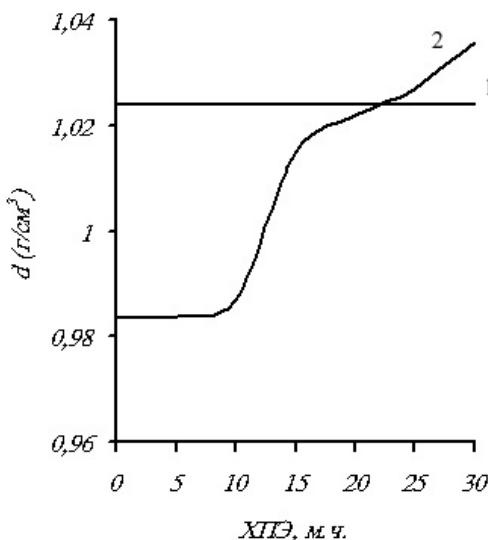


Рис.2.12. Зависимость плотности смеси СКЭПТ-пр-ПАН+СКФ-26+ХПЭ от содержания ХПЭ: 1-теоретическая; 2 – экспериментальная.

значительно ниже теоретического значения, что свидетельствует о большом количестве дефектов и микропустот в смесях. При дальнейшем увеличении содержания ХПЭ до 15 м.ч. плотность скачком возрастает, приближаясь к теоретическому значению, свидетельствующая об исчезновении дефектов из рыхлых областей с плотной упаковкой макромолекул. Обращает на себя внимание и тот факт, что этот процесс происходит тогда, когда концентрация ХПЭ обеспечивает возможность пластификации «жестких» областей с низкой сегментальной подвижностью [113].

Далее в поведении смесей обнаруживаются некоторые характерные особенности: при 30 м.ч. ХПЭ (кривая-2) плотность смесей растет быстрее, чем теоретическая. Причем, теоретическая плотность при 23 м.ч. ХПЭ сравнивается с экспериментальным. При содержании ХПЭ выше 23 м.ч. экспериментальная плотность превосходит теоретическую, что является еще одним аргументом в пользу предположения о взаиморастворении компонентов (СКЭПТ-пр-ПАН+СКФ-26+ХПЭ) с получением микрооднородной полимерной смеси. Добавка ХПЭ в эту систему действует не только как диспергатор, способствующий уменьшению размеров частиц СКФ-26, распределенных в составе СКЭПТ, но и приводит к взаимопроникновению, частичному растворению СКФ-26 в СКЭПТ-пр-ПАН. Есть основание полагать, что растворяется в СКЭПТ-пр-ПАН не только СКФ, но и смесь СКФ-26+ХПЭ. В результате хорошего смешения компонентов эта смесь оказывается армированной жесткими полиакрилонитрильными привитыми цепями [113,116].

Таким образом, введение ХПЭ обеспечивает получение монолитной бездефектной смеси сравнительно высокой плотности. Все эти особенности строения полимерной матрицы являются одной из главных причин высокой агрессивостойкости вулканизатов СКЭПТ-пр-ПАН+СКФ-26+ХПЭ [113].

2.2. Прочностные свойства несовместимых полимерных смесей на основе полиамида и стирольных полимеров

Необходимость проведения работ в направлении исследования совместимости полимерных смесей на основе полиамида и стирольных пластиков было вызвано, прежде всего, тем, что указанные смеси полимеров позволяют получить пенополимерные сорбенты, обладающие более высокими значениями сорбционной емкости, чем исходные компоненты смеси. Известно, что полиамид и стирольные пластики относятся к числу несовместимых полимеров. Поэтому, для решения этой проблемы необходимо было подобрать модификаторы – компатабилизаторы, позволяющие улучшить их технологическую совместимость, при которой обеспечивалась бы возможность их смешения и равномерного взаимного диспергирования в расплаве смеси.

2.2.1. Исследование влияния компатабилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерной смеси на основе ПА и полистирола

Для улучшения совместимости полимерных смесей ПА со стирольными полимерами в качестве модификатора – компатабилизатора использовали граffтсополимеры полистирола с привитыми звеньями малеинового ангидрида (МА) - поли(стирол-пр-МА). Интерес к данному граffтсополимеру был вызван тем, что его основная полистирольная цепь может смешиваться только с полистирольной фазой полимерной композиции, а привитые цепи малеинового ангидрида хорошо смешиваются с полукристаллической полиамидной фазой. Такое раздельное участие привитой и основной цепи макромолекулы граffтсополимера (ГС) в двухфазной полимерной смеси является непременным условием увеличения вынужденной совместимости полимерных компонентов [117].

Другой немаловажной особенностью структуры ГС является характер распределения привитых цепей МА вдоль макроцепи ПС. Синтезированные ГС отличаются тем, что в своем составе не содержат гомополимер прививаемого МА. Другими словами, используемый нами компатибилизатор представляет собой истинный графтовополимер с определенной длиной и частотой распределения привитых цепей. Следует отметить, что до нас в литературе отсутствовали исследования по установлению селективного влияния длины привитых цепей ГС на совместимость компонентов смеси. Фактически, нами впервые предпринята попытка показать, что при одной и той же степени прививки ГС могут оказывать различное воздействие на прочностные свойства несовместимых полимерных смесей [117-119]. Таким образом, нарушение стереотипного подхода «степень прививки – свойство» в данном случае приоткрыло завесу неизученных проблем по оценке влияния размера и порядка чередования привитых цепей на процессы, происходящие в межфазной области полимерных смесей.

На рис.2.13 приводится электронномикроскопический снимок, показывающий распределение ГС в составе смеси ПА+ПС. Из представленного рисунка следует, что привитые цепи имеют вытянутую форму и распределены преимущественно в межфазной области. При этом, как будет показано ниже, длина привитой цепи оказывает существенное влияние на структуру и свойства модифицированных полимерных смесей.

Для подтверждения вышеизложенного, условия синтеза ГС были подобраны таким образом, чтобы были получены образцы поли(стирол-пр-МА), отличающиеся длиной и частотой распределения привитых цепей. Для наглядности в таблице- 2.3 приводятся значения длины и частоты распределения привитых цепей графтовополимеров с различной степенью прививки МА. Представлялось интересным установить селективное влияния длины и частоты распределения привитых цепей компатибилизатора - поли(стирол-пр-МА) на закономерность изменения прочностных характеристик полимерных смесей

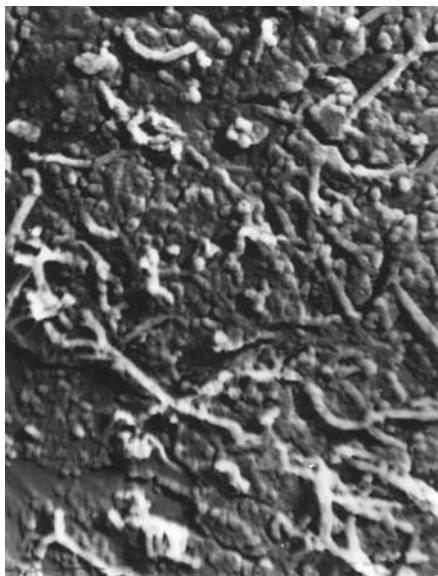


Рис.2.13. Электронномикроскопический снимок распределения граffтсополимера поли(стирол-пр-МА) в составе смеси ПА+ПС. Увеличение $\times 15000$.

ПА+ПС. Попарно сравнивая граffтсополимеры с примерно равными значениями степени прививки, можно заметить, что они существенно разнятся по длине и соответственно молекулярной массе привитых цепей. При одной и той же степени прививки сополимеры характеризуются с длинными, но реже расположенными привитыми цепями или с короткими, но чаще расположенными. Такое сочетание объектов исследования необходимо для того, чтобы выявить влияние размера привитых цепей на процессы, происходящие в межфазной области полимерных смесей [117-119].

Таблица - 2.3. Длина и частота распределения привитых цепей ПМА в граffтсополимерах поли(стирол-пр-МА) с различной степенью прививки малеинового ангидрида

№№	Степень прививки МА на ПС, %	Длина привитых цепей, р*	Молекулярная масса привитых цепей M_n	Частота распределения привитых цепей на участке 1000С, n^o
1	12	38.7	3793 (3800)	6.79
2	13	265.3	25970 (26000)	1.07
3	28	42.9	4204 (4200)	13.8
4	29	298	29204 (29000)	2.13
5	49	45.9	4498 (4500)	23.4
6	52	285.7	27999 (28000)	3.99

В ряде случаев температура стеклования полимеров является характерным показателем совместимости смешиваемых компонентов [1,17]. При этом, если полимеры являются несовместимыми, то, как правило, в смеси они проявляют свои индивидуальные свойства, т.е. каждая из них имеет свою температуру стеклования. В то же время, при термодинамической совместимости полимеров в смеси наблюдается образование одной температуры стеклования. При хорошей или удовлетворительной технологической совместимости полимерных компонентов в смеси температура их стеклования смещается. В рассматриваемом случае речь идет о смесях ПА+ПС с различным их соотношением. Анализируя данные, приведенные в таблице- 2.4 можно установить, что в механических смесях ПА+ПС без модификатора независимо от соотношения компонентов смеси температура стеклования последних остается практически неизменной. При введении ГС температуры стеклования компонентов смеси претерпевают определенные изменения. Во всяком случае, становится

Таблица- 2.4. Влияние соотношения полимеров в смеси ПА:ПС и граffтсополимера (ГС) на температуру стеклования композиции по методу ДСК

Состав полимерной композиции	Степень прививки МА в ГС, %масс.	Молекулярная масса привитой цепи, M_n	Температура стеклования, К
ПА	-	-	323
ПС	-	-	372
ПА:ПС- 20:80	-	-	323:372
ПА:ПС – 50:50	-	-	323:371
ПА:ПС – 80:20	-	-	323:372
ПА:ПС – 20:80 + 5% масс. ГС	29	29000	328:366
ПА:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	29	29000	333:365
ПА:ПС – 80:20 + 5% масс. ГС	29	29000	330:365
ПА:ПС – 50:50 +10% масс. ГС	29	29000	332:363
ПА:ПС – 50:50 + 20% масс. ГС	29	29000	326:369
ПА:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	28	4200	326:370
ПА:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	52	28000	331:365
ПА:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	49	4500	329:368

очевидно, что происходит сужение температурного интервала или уменьшение разницы в значениях температуры стеклования полимерных компонентов смеси. Такое сближение температур стеклования однозначно свидетельствует о формировании в полимерной смеси межфазной области, в граничных слоях которых ГС выполняет своеобразную роль «посредника», способствующего к проявлению вынужденной совместимости между ПА и ПС. Характерно, что существенные изменения температуры стеклования полимерных компонентов проявляется при концентрации ГС в композиции в пределах 5-10 %масс. При более высокой концентрации ГС в композиции

(20%масс.), наоборот, происходит увеличение интервала между температурами стеклования ПА и ПС, что в определенной степени сказывается на ухудшении их совместимости.

Для того, чтобы разобраться в том, как и по какому принципу происходит распределение ГС в межфазной области обратимся к схематическому изображению, приведенному на рис. 2.14(а,б,в,г). Согласно приведенной схеме на рис. 2.14 (а,б) макроцепь ГС может быть расположена в двух позициях, по которым основная цепь может быть вытянутой по прямой линии

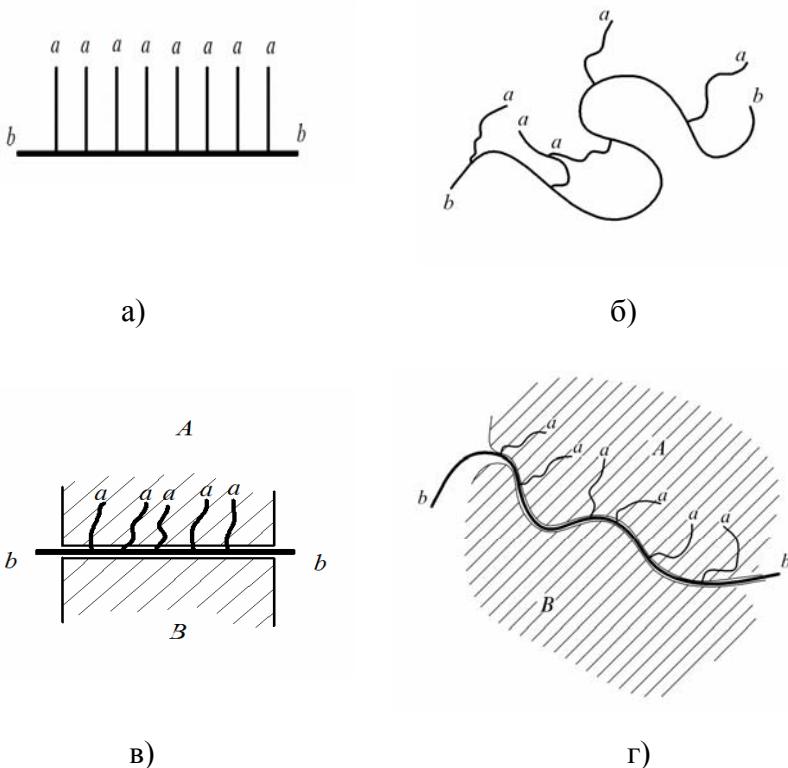


Рис.2.14. Схематическое изображение различных конформаций макроцепей ГС (а,б) и варианты их расположения в межфазной области (в,г).

(а) или представлена в искривленном виде (б). При этом основная полистирольная цепь (б-б) графтсополимера прилегает к поверхности фазы полистирольной матрицы (Б), а привитые цепи ПМА соответственно встраиваются в фазе полиамида (А). Если обратиться к схеме на рис. 2.14 (в) и 2.14 (г), то можно предположить, что прямолинейная и искривленная формы расположения ГС фактически зависят от рельефа межфазной области. При этом считаем, что в этом случае возможен только один вариант расположения макроцепи ГС в межфазной области – в виде мономолекулярного упорядоченного слоя, в результате которого достигается максимальный эффект компатибилизации. Экспериментально установлено, что во всех случаях наибольший эффект улучшения совместимости несовместимых полимеров достигается при введении в состав композиции примерно 5%масс. ГС. Дальнейшее увеличение содержания ГС приводит уже к утолщению адгезионного слоя в результате, которого снижается эффект компатибилизации. Следует также принять во внимание, что рассматриваемые смеси полимеров состоят из полукристаллического ПА и аморфных полимеров стирола, которые при смешении распределяются преимущественно в межкристаллической области. Следует принять во внимание также и соотношение компонентов в смеси, при смешении которых имеет место инверсия фаз [117-119].

Другим немаловажным моментом является то, что длина привитой цепи оказывает довольно ощутимое влияние на изменение температуры стеклования. Так, например, из таблицы- 2.4 можно заметить, что независимо от степени прививки длинные привитые цепи ГС оказывают более действенное влияние на изменение величины температуры стеклования и тем самым на улучшение совместимости реагирующих компонентов смеси. На основании полученных данных, считали, что будет правильно в последующих наших исследованиях ориентироваться в основном на использование ГС с длинными привитым цепями.

Для наглядной интерпретации обнаруженных закономерностей обратимся к рис. 2.15, на которой приводится схематическое изображение ГС с различной длиной привитых цепей в приграничной зоне межфазной области. Ясно что, при одной и той же степени прививки, чем больше частота распределения привитых цепей ПМА, тем меньше расстояние между привитыми цепями в макроцепи ПС. Последнее обстоятельство способствует снижению конформационной подвижности в целом ГС. В этом случае, согласно рис. 2.15а, полистирольная макроцепь ГС располагается преимущественно

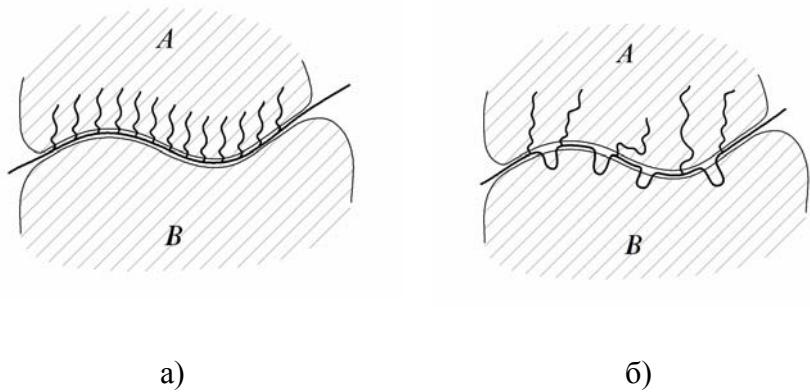


Рис. 2.15. Схематическое изображение расположения ГС в межфазной области с различной длиной привитых цепей:

- с короткими и чаще расположенными привитыми цепями;
- б) с длинными и реже расположенными привитыми цепями.

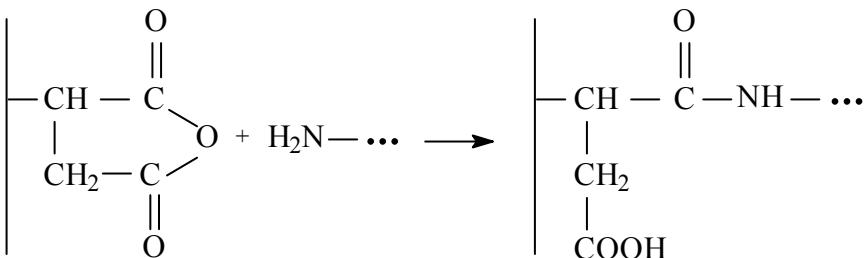
в приповерхностной зоне ПС-фазы. И, наоборот, чем меньше частота распределения привитых цепей, тем больше расстояние между привитыми цепями (рис. 2.15б). Возможно, что свободные от привитых цепей сегменты макроцепи ПС в ГС обладают достаточной конформационной подвижностью и,

поэтому, согласно принципу «подобное растворяется в подобном», приобретают возможность внедриться в виде «петли» в относительно углубленные участки ПС-фазы. И, как будет показано ниже, это обстоятельство определенным образом скажется на улучшении прочностных характеристик полимерных смесей. В соответствии с приведенной схемой в первом случае (а) в приграничной области прочность связи полистирольной макроцепи ГС с полистирольной матрицей складывается преимущественно из адгезионных сил сцепления существующих между ними. Что касается привитых цепей ПМА, то они хорошо совмещаются с ПА и поэтому свободно внедряются в полиамидную фазу матрицы.

Есть основание полагать, что в образцах, где использовали ГС с короткими привитыми цепями, с одной стороны межфазной области действуют адгезионные силы связи, а с другой когезионные (привитые цепи в составе ПА). Вместе с тем, при использовании в качестве компатабилизатора полимерной смеси ГС с длинными привитыми цепями, то в этом случае в межфазной области со стороны обеих фаз будут действовать преимущественно когезионные силы связи (рис. 2.15б). Последнее обстоятельство, как будет показано ниже, существенным образом будетказываться на улучшении прочностных характеристик несовместимых полимерных смесей [117-119].

С химической точки зрения можно предположить, также, что МА может принимать участие в реакции с амидными группами ПА. Согласно приведенной ниже реакции происходит химическое взаимодействие привитой цепи с макромолекулой полиамида с образованием пространственной структуры.

Подтверждением вышеизложенному служили данные ИК-спектрального анализа, согласно которым наблюдалось уменьшение интенсивности полос поглощения первичных амидов ($-NH_2$) в области валентных колебаний 3300, 3345 и 3180cm^{-1} .



Таким образом, в зависимости от структурных особенностей макроцепи ГС, выдвинутые нами принципы и подходы к интерпретации механизма формирования прочности связи в межфазной области несовместимых полимерных смесей, могут дать ответы на те вопросы, которые долгое время являлись предметом только дискуссии. Так например, становится очевидным, что при использование ГС поли(стирол-пр-МА) в качестве компатибилизатора возможно формирование в приграничной зоне с ПА не только адгезионных и когезионных связей, но и более прочных химических связей. Подтверждением вышеизложенному являются результаты исследования прочностных характеристик полимерных смесей.

На рис.2.16 представлены результаты исследования влияния соотношения ПА/ПС, а точнее, концентрации ПА в смеси ПА+ПС на разрушающее напряжение полимерных смесей с модификатором и без модифицирующей добавки. Анализируя данные, приведенные на этом рисунке можно установить, что введение 3-5% масс. ПС способствует некоторому возрастанию разрушающего напряжения композиции ПА+ПС (рис.2.16, кривая-1). Возможно, это связано с тем, что при минимальной концентрации ПС в составе ПА он проявляет себя подобно легирующей добавке, которая, как известно, не должна совмещаться с основной полимерной матрицей. В то же время при минимальном содержании полиамида в составе ПС вот этот небольшой всплеск прочности образца обнаружен не был.

Однако, дальнейшее увеличение содержания ПА (до 50%масс) в составе ПС приводит к ожидаемому резкому снижению

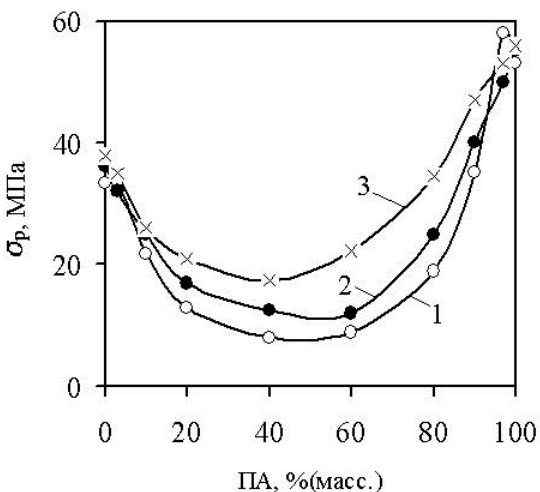


Рис.2.16. Влияние соотношения полимерных компонентов и длины привитых цепей компатибилизатора - поли(стирол-пр-МА) при степени прививки 28-29%масс. на разрушающее напряжение полимерных смесей на основе ПА+ПС:

- 1 - механическая смесь без добавки граffтсополимера;
- 2 - смесь ПА+ПС +5%масс. граffтсополимера с $M_n^H = 4200$;
- 3 - смесь ПА+ПС+ 5%масс. граffтсополимера с $M_n^H = 29000$.

прочности образцов. При содержании ПА в композиции выше 60%масс. наблюдается рост разрушающего напряжения. Возможно, что при этой концентрации происходит инверсия фаз, когда дисперсная среда аморфного ПС становится дисперсной фазой и, наоборот, дисперсная фаза полукристаллического ПА претерпевает превращение в дисперсную среду.

Несколько иначе изменяется разрушающее напряжение композиции ПА+ПС в присутствии модифицирующей добавки.

В качестве модифицирующей добавки использовали граffтсополимер поли(стирол-пр-МА) с различной длиной и частотой распределения привитых цепей полималеинового ангидрида (ПМА). Сопоставляя кривые на Рис.2.16 (кривые - 2 и 3) можно установить, что практически при одной и той же степени прививки МА (28-29%) наилучший эффект увеличения прочности материала наблюдается у образцов с длинными привитыми цепями с $M_n = 29000$. Независимо от соотношения компонентов в смеси ПА+ПС использование ГС с примерно такой же степенью прививки (28%) и длиной привитых цепей ПМА, равной 4200, приводит к тому, что прочность улучшается, но в сравнительно меньшей степени. Иными словами, наибольший эффект достигается в том случае, когда длина привитой цепи ПМА становится соизмеримой с основной макроцепью ПА. Есть основание полагать, что на границе раздела фаз длинные привитые цепи ПМА принимают участие в формировании дисперсной фазы ПА, а полистирольная основная цепь ГС формируется не только в поверхностной зоне, но и, как было показано выше, в более углубленных участках ПС-фазы в виде «петель». Петлеобразная форма полистирольного сегмента ГС способствует увеличению прочности его когезионной связи в приграничной области.

Таким образом, макромолекула ГС одновременно принимает участие в формировании дисперсной фазы и дисперсной среды в смеси ПА+ПС. Именно эта особенность ГС значительно усиливает взаимодействие различных макромолекул ПА+ПС+ГС в приграничной зоне межфазной области, способствующее улучшению совместимости этой пары полимеров [117-119].

При этом следует отметить, что введение модифицирующей добавки способствует тому, что при малых концентрациях ПС (3-5%) увеличение прочности композиции ПА+ПС не наблюдается. По-видимому, это объясняется тем, что введение малых добавок граffтсополимера способствует их равномерному диспергированию на границе раздела фаз и увеличению адгезии в межфазной области. В этом случае

небольшие концентрации ПС уже не могут проявлять свойства легирующих добавок в смеси ПА+ПС, так как межфазная область заполняется ГС, способствующим улучшению совместимости обоих компонентов смеси.

При исследовании композиционных материалов немаловажным моментом является влияние концентрации модифицирующей добавки на их совместимость и свойства [16,17]. В связи с чем, на Рис.2.17 приводится зависимость разрушающего напряжения материала от соотношения компонентов смеси и концентрации модифицирующей добавки.

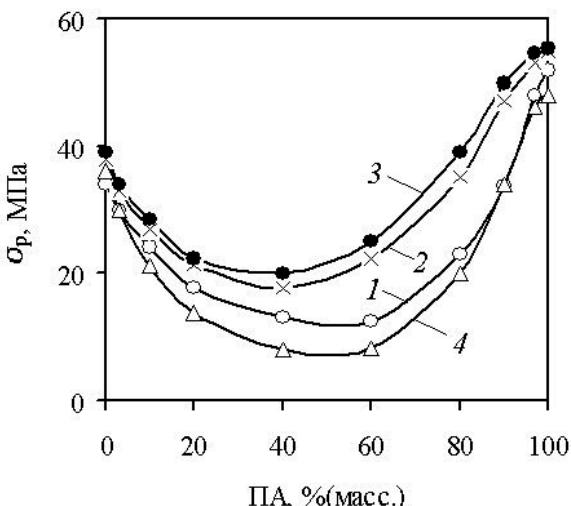


Рис.2.17. Влияние соотношения полимерных компонентов и концентрации поли(стирол-пр-МА) со степенью прививки 29%масс. в смеси (ПА+ПС) на разрушающее напряжение композиции: 1- 2%масс.; 2- 5%масс.; 3- 10%масс.; 4- 15%масс.

В данном случае рассматривалось влияние концентрации графтсополимера в пределах 2, 5, 10 и 15масс.%. Как видно из этого рисунка, по мере увеличения концентрации

графтсополимера прочность возрастает. Однако, при концентрации свыше 10 масс.%, наоборот, прочность вновь уменьшается. При 5 и 10масс.% содержании ГС прочностные свойства композиций примерно одинаковы. Исходя из этого, можно полагать, что наиболее оптимальным является минимальное содержание графтсополимера, т.е. 5масс.%, при котором происходит максимальное улучшение свойств. Падение прочности образцов в механических смесевых композициях с 15% масс. содержанием ГС можно интерпретировать тем, что при больших концентрациях модифицирующей добавки нарушается порядок в расположении эффективно действующего мономолекулярного слоя, а вместо нее образуется относительно толстый межфазный слой. Последний, выступает уже, как самостоятельная фаза, которая, в конечном итоге, способствует ухудшению прочности связи на границе раздела фаз кристаллического и аморфного компонентов смеси. Это объясняется тем, что в двухфазных композициях промежуточный слой (межфазная граница) обладает особыми свойствами. Так, например, заполнение свободного объема промежуточного слоя большим количеством модифицирующей добавки, представляющей собой аморфный полимер, приводит к снижению сегментальной подвижности макромолекул, в результате чего ограничивается число их возможных конформаций [114]. Как правило, промежуточный слой имеет довольно сложную структуру и представляет собой адсорбированный на границе раздела фаз приповерхностный слой с особыми характерными свойствами. В этом слое относительная упорядоченность упаковки макромолекул меняется по мере удаления от поверхности полимерной матрицы. Образование промежуточных или переходных слоев в системе полимер-полимер интерпретируется с позиции адсорбционной теории адгезии [1]. При этом нельзя исключать существование в межфазной области адсорбционных промежуточных слоев с различной толщиной. Последнее обстоятельство, собственно, и предопределяет адгезионную прочность связи в приграничной зоне. Надо учесть также и то

обстоятельство, что средние или переходные слои межфазной области не могут принимать участие в формировании дисперсной фазы и дисперсной среды, т.е. главная роль отводится приграничным слоям [1,2]. Иными словами, при большой концентрации модифицирующей добавки, толщина межфазного слоя возрастает настолько, что она формирует самостоятельную фазу ГС и эффект компатибилизации утрачивается. В результате чего, не представляется возможным достигнуть улучшения прочностных свойств полимерной смеси. Полученные результаты исследований позволяют утверждать о существовании прямой связи прочностных свойств композита не только с толщиной межфазного слоя, но когезионными и адгезионными силами связи, сформированными в межфазном слое.

Следует отметить, что в процессе исследования мы столкнулись с некоторыми моментами, которые не всегда представляется возможным интерпретировать, исходя только из обычных представлений о структуре и свойствах полимерных композиционных материалов. Так, например, улучшение прочности полимерной композиции становится возможным только при наличии когезионных и адгезионных сил в приграничной зоне и при максимально допустимой толщине межфазного слоя. При этом мы не исключаем, что при большой толщине межфазного слоя и, соответственно, по мере удаления от границы межфазного слоя эффект ориентации макромолекул вдоль всей межфазной границы ослабевает. В результате этого происходит возрастание рыхлости упаковки макромолекул в переходных слоях, способствующих снижению прочности полимерной композиции [1,2,14,119].

Выше мы отмечали что, чем больше частота распределения привитых цепей, тем меньше становится конформационная подвижность макромолекулы привитого сополимера и соответственно способность последнего свободно ориентироваться в межфазной области вдоль границы раздела фаз. С другой стороны, увеличение степени прививки и количества полярного компонента (МА) в составе ГС

увеличивает его способность создавать собственные кооперативные образования подобно интрамолекулярным комплексам: прививка-прививка и матрица-прививка [20,21,117-119].

На рис.2.18 показано влияние степени прививки МА (при $M_n^n = \text{const.}$) в поли(стирол-пр-МА) на разрушающее напряжение полимерной композиции ПА+ПС. Анализируя данные, приведенные на этом рисунке, можно установить, что в

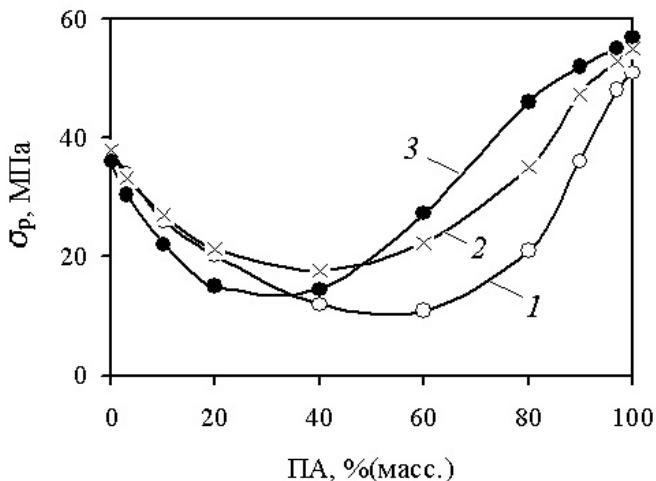


Рис.2.18. Влияние соотношения полимерных компонентов и степени прививки МА в составе компатибилизатора – поли(стирол-пр-МА) с $M_n=26000-29000$ на разрушающее напряжение полимерной композиции ПА+ПС:

1-13%масс.; 2- 29%масс.; 3- 52%масс.

зависимости от степени прививки или частоты распределения привитых цепей, а также соотношения ПА/ПС обнаруживаются определенные различия в закономерности изменения прочности образца. Так, например, при 13 масс.% степени прививки МА влияние компатибилизатора усиливается в тех образцах, где

содержание ПА ниже, чем ПС (рис.2.18, кривая - 1). И, наоборот, при относительно высокой степени прививки МА (52масс%) положительное влияние компатибилизатора существенно возрастает в тех образцах, где содержание ПА выше, чем ПС (рис.2.18, кривая - 3). Максимальный эффект возрастания разрушающего напряжения образцов по отношению к исходной композиции (без модификатора) наблюдается при использовании ГС в смеси с 60% масс. концентрацией ПА. Как видно из рис.2.18, по мере того, как возрастает степень прививки МА в ГС от 13 до 52% масс. прочность модифицированных образцов с 50% масс. содержанием ПА возрастает в 2.0 раза, с 60% - 2.7 раза, 80% - 2.2 раза, 90% - 1.4 раза. В области низких содержаний ПА в смеси компатибилизатор с высоким содержанием привитого МА ухудшает прочность образца (кривая - 3). Во всем интервале соотношений ПА/ПС сравнительно лучшими компатибилизирующими свойствами обладает граffтсополимер с 29 масс.% содержанием привитого компонента (рис.2.18, кривая - 2).

Подтверждением вышеизложенному являются результаты исследования влияния компатибилизатора на прочность композиции ПА+ПС на изгиб, приведенные на рис 2.19. При этом в качестве граffтсополимера использовались образцы с длинными привитыми цепями с $M_n^n \geq 26000$, которые, как было показано выше, способствовали улучшению разрушающего напряжения полимерной композиции. Как видно из рис.2.19, прочность на изгиб полимерной композиции без добавки граffтсополимера изменяется примерно по той же закономерности, что и в случае изучения разрушающего напряжения этих образцов. И в данном случае в составе исходной композиции ПА+ПС обнаружено незначительное увеличение прочности на изгиб в области небольших концентраций ПС (3-5%масс.). Это обстоятельство еще раз подтверждает наши доводы относительно легирующего воздействия небольших концентраций ПС в составе

рассматриваемой композиции. Как и в предыдущем случае, граffтсополимер исключает возможность появления эффекта

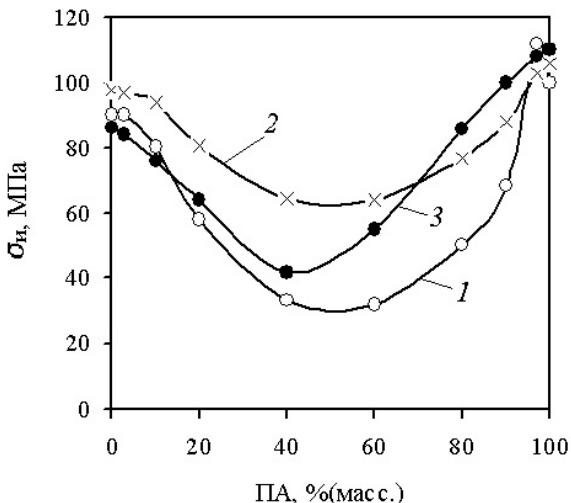


Рис.2.19. Влияние соотношения полимерных компонентов и концентрации компатибилизатора поли(стирол-пр-МА) (степень прививки 29%масс. с $M_n = 26000-29000$) на прочность композиции ПА+ПС на изгиб:

- 1 - механическая смесь ПА+ПС;
- 2 - композиция ПА+ПС + 5%масс. компатибилизатора;
- 3 - композиция ПА+ПС + 10%масс. компатибилизатора.

повышения прочности композиции при минимальной концентрации ПС (3-5%масс.). Вместе с тем, введение граffтсополимера в состав композиции с большим содержанием ПС способствует улучшению прочности на изгиб образцов практически при всех соотношениях компонентов в полимерной смеси ПА+ПС. Характерно, что общим моментом при исследовании деформационно-прочностных свойств

полимерной композиции является зависимость эффективности действия компатабилизатора от соотношения компонентов смеси. На основании анализа кривых на рис.2.19 можно констатировать, что в композициях с минимальным содержанием ПА необходимо вводить 5 масс.% граffтсополимера и, наоборот, в композициях с максимальным содержанием ПА предпочтительнее использование 10 масс.% граffтсополимера в смеси.

Результаты экспериментальных исследований подтверждают существенное улучшение совместимости компонентов в смеси ПА+ПС в присутствии граffтсополимера поли(стирол-пр-МА). Повышение прочности на изгиб у образцов, содержащих ГС, еще раз доказывает необходимость учета роли адгезионных и когезионных сил связи в приграничных областях межфазной области.

Таким образом, в данном разделе показана возможность получения из термодинамически несовместимых полимерных композиций (ПА+ПС) технологически совместимые материалы, обладающие достаточно высокими прочностными характеристиками. Становится очевидным, что в большинстве своем эффективность разработанных компатабилизаторов (граffтсополимеров) определяется их способностью группироваться в межфазной области для обеспечения необходимой прочности связи в приграничной зоне компонентов смеси. При подборе граffтсополимера возникает необходимость учитывать не только его содержание в полимерной композиции, но и длину и частоту распределения привитых цепей, степень прививки, тип функциональных групп, которые в совокупности предопределяют совместимость компонентов смеси и их деформационно-прочностные свойства.

2.2.2.Исследование влияния компатибилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерной смеси на основе ПА и ударопрочного полистирола.

С самого начала следует отметить, что в литературе ограничены работы относительно исследования полимерных смесей ударопрочного полистирола и полиамида. Объясняется это тем, что у них отсутствует не только термодинамическая, но и технологическая совместимость, в результате которого не представляется возможным получить композиции с заданными физико-механическими и конструкционными характеристиками.

Но перед тем, как приступить к исследованию физико-механических характеристик полимерных смесей представлялось интересным рассмотреть влияние соотношения компонентов смеси на температуру их стеклования. В таблице - 2.5 приводятся результаты исследования влияние соотношения компонентов смеси ПА:УПС и модификатора на температуру стеклования композиции, которая, как известно, дает достаточно полезную информацию об их совместимости. Согласно данным

Таблица-2.5. Влияние соотношения полимеров в смеси ПА:УПС и граffтсополимера (ГС) на температуру стеклования композиции по методу ДСК

Состав полимерной композиции	Температура стеклования, К
ПА	323
УПС	370
ПА:УПС- 20:80	323:369
ПА:УПС – 50:50	323:370
ПА:УПС – 80:20	323:369
ПА:УПС – 20:80 + 5% масс. ГС	326:362
ПА:УПС – 50:50 + 5% масс. ГС	330:360
ПА:УПС – 80:20 + 5% масс. ГС	325:365

ДСК температура стеклования не модифицированной механической смеси проявляется в области, характерной для отдельных компонентов смеси. Это обстоятельство однозначно

свидетельствует в пользу того, чтобы смеси являются несовместимыми.

Однако, при введение граffтсополимера поли(стирол-п-МА) в количестве 5 %масс. в состав полимерной смеси ПА:УПС наблюдается ряд характерных изменений по температуре стеклования. Как видно из таблицы- 2.5, максимальное сближение температур стеклования модифицированных ГС образцов наблюдается при соотношении компонентов 50:50 [120,121].

Так, например, в сравнении со смесями без модификатора, введение ГС приводит к значительному улучшению прочностных характеристик композиций в сторону их увеличения. При соотношении ПА:УПС в смеси равном 50:50 в присутствии граffтсополимера значение температур стеклования обоих компонентов сближаются. Согласно данным, приведенным в таблице- 2.5, если температура стеклования полиамида была 323 К, а у УПС 370К, то у механической смеси ПА+УПС+ 5% масс. модификатора величина этого показателя меняется в пределах, соответственно, (325-330) и (360-365) К. Получается так, что модификация смесей ПА+УПС граffтсополимером способствует уменьшению разницы по температуре стеклования компонентов. Сближение температур стеклования особенно отчетливо проявляется на образцах с равным содержанием смешиваемых компонентов. Так, например, если разница температуры стеклования у исходных полимерных компонентов составляет 47 К, то у модифицированной ГС композиций с соотношением ПА:УПС = 20:80 составляет 36 К, с соотношением ПА:УПС= 50:50 эта разница уже равна 30 К, а у образцов с соотношением 80:20 равна 40 К. Таким образом, сближение температур стеклования полимерных смесей в присутствии модификатора однозначно свидетельствуют о повышении совместимости смешиваемых полимерных компонентов. Результаты ДСК анализа относительно совместимости реагирующих компонентов смеси получили свое подтверждение при исследовании их электронно-

микроскопических снимков и физико - механических характеристик [120,121].

Для сравнения на рис.2.20 приводятся электронно-микроскопические снимки полимерных смесей ПА+УПС без модификатора (рис.2.20.а) и с модификатором (ГС) (2.20.б). Из простого сопоставительного анализа представленных рисунков можно увидеть, что при отсутствии модификатора, надмолекулярная структура полимерных смесей выражается явной двухфазной структурой кристаллического ПА и аморфной структурой УПС (3.20.а). Подобный рисунок однозначно характеризует отсутствие совместимости реагирующих компонентов смеси. В то же время, введение модификатора – граffтсополимера поли(стирол-пр-МА) приводит к снижению

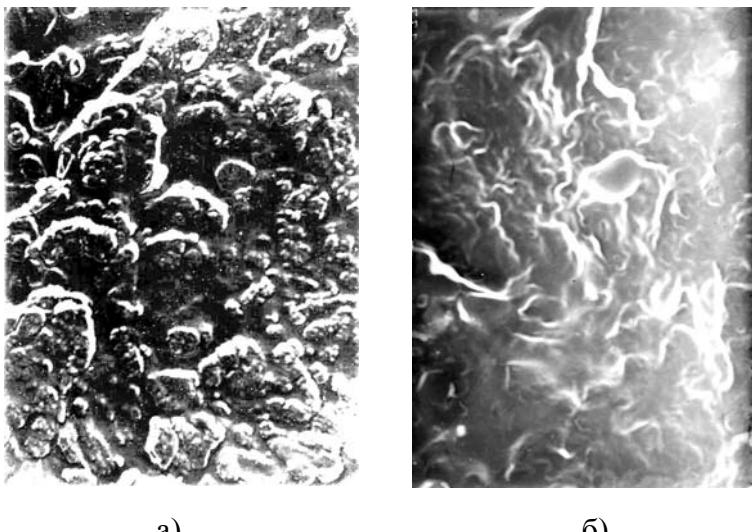


Рис.2.20. Электронно-микроскопические снимки полимерных смесей ПА+УПС: а) механическая смесь ПА+УПС (60:40); б) смесь ПА+УПС+ГС. (x15000).

уровня фазового разделения, а белые полосы в рассматриваемой надмолекулярной структуре (рис.2.20.б) характеризуют макромолекулы ГС, распределенные в межфазной области. Как

и в предыдущем разделе, эти полосы формируются в граничных областях, обеспечивающих возникновение достаточно большой адгезии в межфазной области.

Полученные результаты исследования хорошо согласуются с данными физико-механического анализа полимерных смесей ПА с УПС. На рис.2.21 приводятся результаты исследования влияния соотношения компонентов механической смеси ПА:УПС на их прочностные свойства: разрушающее напряжение, прочность на изгиб и ударную

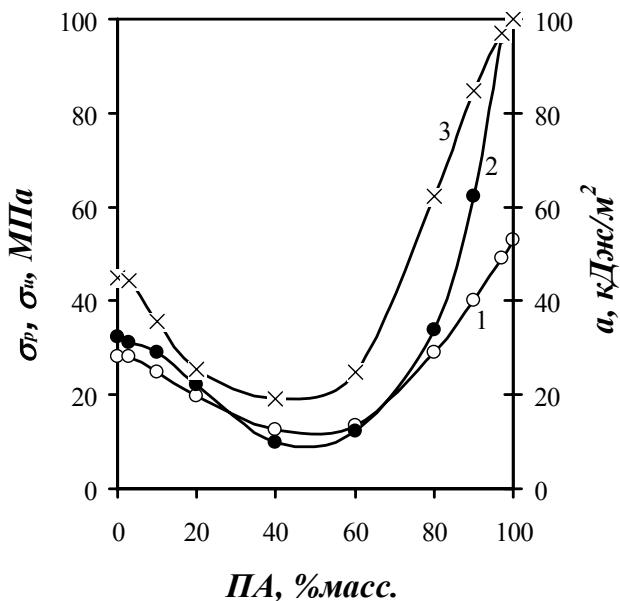


Рис.2.21. Влияние содержания ПА в смеси ПА+УПС на разрушающее напряжение 1- (σ_p) , прочность на изгиб 2- (σ_i) и на ударную прочность 3- (a) композиции.

прочность. Анализируя кривые на этом рисунке можно установить, что наиболее резкое ухудшение свойств композиций

происходит преимущественно при соотношении ПА:УПС в пределах 20:80 – 80:20. Причина вполне объяснимая и характерная для несовместимых полимерных смесей. В этой связи, достаточно отметить, что при соотношении компонентов ПА:УПС = 50:50 разрушающее напряжение снижается в 4.4 раза, 20:80 – 2.8 раза, 80:20 – 1.1 раза. Прочность на изгиб при тех же соотношениях и в той же последовательности уменьшается соответственно в 10.8, 4.1 и 2.9 раза. Что касается ударной прочности, то ее значение изменяется соответственно в 4.9, 3.9 и 1.6 раза. Таким образом, изменение соотношения компонентов смеси приводит к довольно заметным изменениям прочностных характеристик полимерных смесей ПА:УПС.

На рис.2.22 приводятся результаты исследования прочностных характеристик полимерных смесей ПА+УПС в

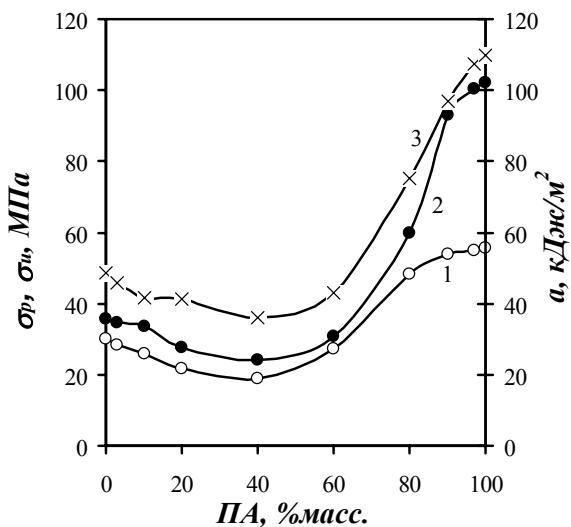


Рис.2.22. Влияние содержания ПА в смеси ПА+УПС + модификатор на разрушающее напряжение 1-(σ_p), прочность на изгиб 2-(σ_u) и на ударную прочность композиции 3-(a).

присутствии граffтсополимера (ГС) полистирола с малеиновым ангидридом: поли(стирол-пр-МА). Анализируя данные, приведенные на данном рисунке, можно констатировать, что использование ГС в качестве компатибилизатора способствует значительному улучшению прочностных характеристик независимо от соотношения ПА:УПС.

При соотношении ПА:УПС = 20:80 введение ГС приводит к повышению разрушающего напряжения и прочности на изгиб в 1.2 раза, ударной прочности в 1.6 раза. При соотношении 50:50 прочности соответственно возрастают в 1.8; 3; 1.9 раза. Если соотношение компонентов смеси составляет 80:20, то тогда значение прочностей возрастет, соответственно, в 1.7, 1.8; 1.2 раза. Из сопоставительного анализа можно установить, что наибольшее увеличение прочностных показателей имеет место при соотношении компонентов смеси 50:50 [120,121].

2.2.3. Исследование влияния компатибилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерной смеси на основе полиамида и АБС- пластика.

Проведение исследований по оценке свойств композиций на основе ПА и АБС - пластика вызвано необходимостью получения полярного полимера с различными функциональными группами. В данном случае смешение полярных полимеров позволяет получить композиционные материалы, содержащие нитрильные, амидные и бензольные группы. Наличие сильнополярной нитрильной и амидной группы в составе сорбента может придать полимерной композиции совершенно новые качественные характеристики отличные от свойств отдельных компонентов смеси.

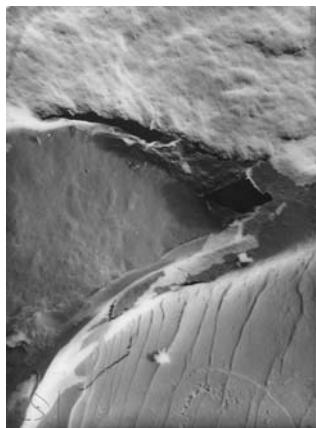
В сравнении со многими другими парами полярных и неполярных полимеров ПА и АБС- пластики в определенной мере смешиваются друг с другом на уровне эксплуатационной совместимости. Однако, для достижения определенного уровня прочностных свойств требуется использование модификатора -

компактибилизатора для увеличения адгезии в межфазной области. При этом подбор модификатора основывался на общепринятом нами принципе, согласно которому, основная и привитая цепи на границе раздела фаз принимают одновременное и раздельное участие в формировании фазы и дисперсной среды [122].

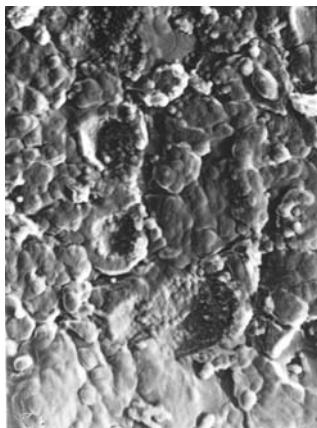
Общеизвестно, что АБС – пластик уже сам по себе представляет собой композиционный материал, состоящий из свободного сополимера стирола с акрилонитрилом (САН), граffтсополимера поли(бутадиен-пр-САН) и непрореагировавшего полибутадиена. Имеется ввиду та часть полибутадиена, которая не участвовала в реакции привитой сополимеризации. При этом следует допускать, что в АБС-пластике определенная часть САН остается окклюдированным в составе бутадиенового каучука в виде вкраплений. Другая часть САН ввиду ее большого содержания создает дисперсную среду. Принимая во внимание, что АБС – пластик является довольно сложным по своей структуре композиционным материалом подбор модификатора для улучшения его совместимости с полиамидом представлялся не такой уж простой задачей. Для решения этой проблемы необходимо было опираться на современные представления о структуре межфазного слоя, ответственной за формирование прочностных характеристик.

Опираясь на эти представления, основанные на определенных принципах подбора компактибилизатора, в качестве модификатора смеси ПА+АБС мы использовали, синтезированный на основе САН и привитого малеинового ангидрида (МА) граffтсополимер поли(САН-пр-МА). Согласно нашему предположению основная цепь граffтсополимера САН взаимодействует на границе раздела фаз с дисперсной средой САН АБС- пластика, а привитая цепь ПМА принимает участие в формировании полиамидной фазы в приграничных областях.

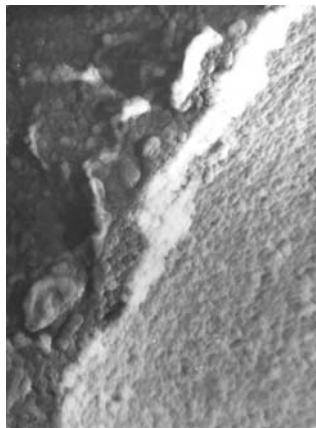
Но перед тем, как приступить к рассмотрению свойств полимерных смесей представлялось интересным в начале несколько подробно остановиться на изучении их надмолекулярной структуры. На рис.2.23. представлены



а)



б)



в)

Рис.2.23. Электронные микроснимки композиций ПА с АБС пластиком в межфазной области:
а) механическая смесь (x15000)
ПА+АБС-пластик; б) ПА+АБС+ГС
(x15000); в) x25000

электронно-микроскопические снимки надмолекулярной структуры механической смеси ПА+АБС (а), модифицированной граffтсополимером (ГС) механической смеси ПА+АБС+ГС (б), а также, изображение граничной области в межфазной зоне смеси в присутствии ГС (в). Анализируя эти снимки (рис.2.23а) можно установить, что в

отсутствии модификатора наблюдается явное фазовое разделение, хотя допускается определенная совместимость ПА с АБС-пластиком. Следует принять во внимание и то обстоятельство, что полиамид относится к числу полукристаллических полимеров, а АБС-пластик – аморфных. Поэтому, в процессе их смешения наблюдается явное фазовое разделение. Однако, введение ГС в состав смеси ПА+АБС-пластик наблюдается значительное снижение размера доменов и равномерное распределение компонентов смеси (рис.3.23.б). Полученные данные имеют чрезвычайно важное значение, так как позволяют утверждать об улучшении совместимости реагирующих компонентов. Исходя из предположения об образовании граничных слоев, нами были сделаны снимки межфазных областей (рис.2.23.в). Как видно из рис.2.23.в, в зоне контакта формируется более плотная упаковка макромолекул. Такая упаковка макромолекул становится возможным вследствие того, что, во-первых, образуется химическая связь между привитой цепью малеинового ангидрида и макроцепями полиамида в граничной области; во-вторых, одна и та же макромолекула ГС принимает участие в формировании граничных слоев, как со стороны ПА, так и АБС-пластика. Содержащаяся в составе поли(САН-пр-МА) полимерная матрица - САН, в зоне контакта остается в фазе свободного САН акрилонитрил-бутадиен-стирольного сополимера (АБС). Есть основание полагать, что ГС выполняет своеобразную роль буферной промежуточной зоны, способствующей «сосуществованию» или вынужденной совместимости ПА с АБС-пластиком. Привитые цепи МА граffтсополимера участвуют в формировании граничной зоны со стороны фазы ПА, а основная цепь САН со стороны фазы АБС-пластика.

Хорошим подтверждением вышеизложенных выводов являются результаты исследования температуры стеклования полимерных смесей. Рассмотрим, как соотношение рассматриваемых компонентов смеси и модификатор влияют на температуру стеклования композиционных материалов, которая,

как известно, дает определенное представление о совместимости полимерных композиций [123-129].

В таблице- 2.6 представлены результаты исследования температуры стеклования ряда композиций на основе ПА+АБС и граffтсополимера (модификатора) методом ДСК анализа. Согласно данным, приведенным в этой таблице можно установить, что при механическом смешении ПА с АБС пластиком наблюдается незначительное сужение интервала температур стеклования компонентов смеси. Последнее обстоятельство имеет важное значение, так как косвенно подтверждает существование определенной совместимости между ПА и АБС-пластиком даже в отсутствии модификатора. Причем, этот эффект в основном проявляется при низкой концентрации АБС в составе ПА (до 20%масс.). Однако, введение граffтсополимера САН с привитыми звенями малеинового ангидрида (МА) [поли(САН-пр-МА)] в композицию ПА+АБС способствует еще большему сужению интервала температуры стеклования компонентов смеси и как следствие улучшению их совместимости.

Таблица – 2.6. Влияние соотношения полимеров в смеси ПА:АБС и граffтсополимера (ГС) на температуру стеклования композиции по методу ДСК

Состав полимерной композиции	Температура стеклования, К
ПА	323
АБС	380
ПА:АБС- 20:80	323:378
ПА:АБС – 50:50	325:378
ПА:АБС – 80:20	326:379
ПА:АБС – 20:80 + 5% масс.ГС	326:370
ПА:АБС – 50:50 + 5% масс. ГС	331:366
ПА:АБС – 80:20 + 5% масс. ГС	327:374

С этой целью представлялось интересным в начале изучить влияние соотношения компонентов смеси ПА:АБС на характер

изменения прочностных характеристик полимерных смесей. Для этого на рис.2.24 и рис.2.25 приводятся закономерности изменения прочностных характеристик механических смесей АБС+ПА с модификатором и без него. Анализируя данные, приведенные на рис. 2.24 можно установить, что, как и в предыдущих случаях, простое механическое смешение АБС с ПА способствует ухудшению свойств полимерной смеси. Небольшое увеличение концентрации одного компонента в другом тут же оказывается на резком ухудшении прочностных характеристик. Самые низкие значения разрушающего напряжения, прочности на изгиб и ударной прочности

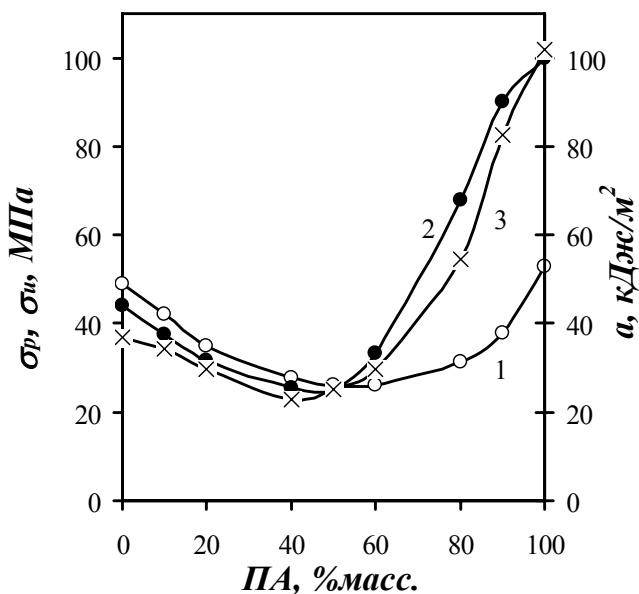


Рис.2.24. Влияние содержания ПА в смеси ПА+АБС пластик на разрушающее напряжение 1-(σ_p), прочность на изгиб 2- (σ_u) и ударную прочность 3-(a) композиции.

наблюдается при соотношении ПА:АБС = 20/80 – 80/20. Из сопоставительного анализа данных на рис.2.24 следует, что разрушающее напряжение при соотношении компонентов смеси 20/80 снижается в 1.7 раза, при 50/50 – в 2 раза, при 80/20 в 1.7 раза. При оценке прочности на изгиб изменение величины этого показателя для смеси ПА/АБС следующее: при соотношении 20/80 – снижается в 3.2 раза, при 50/50 – в 3.6 раза, при 80/20 – 1.5 раза. Ударная прочность изменяется следующим образом: при соотношении 20/80 – в 3.4 раза, при 50/50 – в 4.1 раза, при 80/20 – в 1.9 раза.

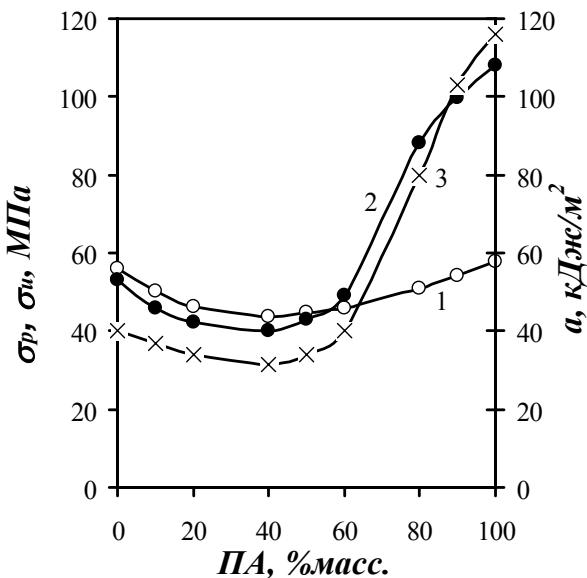


Рис.2.25. Влияние содержания ПА в смеси ПА+АБС+ГС на разрушающее напряжение 1-(σ_p), на прочность на изгиб -2 (σ_i), ударную прочность – 3 (a) композиции

На рис.2.25 представлены результаты исследования влияния ГС на характер изменения прочностных свойств.

Согласно полученным данным, введение ГС в состав композиции ПА+АБС пластик способствует относительному улучшению прочностных характеристик. Полученные результаты являются следствием улучшения их совместимости, что было установлено по данным ДСК-анализа при оценке температуры стеклования полимерных смесей. Если сопоставить кривые, приведенные на рис. 2.24 и 2.25, то можно установить, что в присутствии ГС разрушающее напряжение при соотношении 20/80 возрастает в 1.31 раза, при 50/50 – в 1.2 раза, при 80/20 - в 1.6 раза. Прочность на изгиб повышается в 1.3 раза при соотношении ПА/АБС 20/80, при 50/50 – в 1.6 раза, при 80/20 – в 1.3 раза. Ударная прочность повышается в 1.13 раза при соотношении ПА/АБС равном 20/80, при 50/50 – в 1.36 раза, при 80/20 в 1.45 раза. Все эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что рассматриваемый ГС является компатибилизатором для смеси ПА+АБС.

2.3. Исследование влияния компатибилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерных смесей на основе полиолефинов и стирольных полимеров

Для улучшения совместимости полимерных смесей на основе полиолефина и полистирола (ПО+ПС) мы, прежде всего, исходили из того, чтобы в составе композиции использовались такие модифицирующие полимерные добавки, химический состав и строение макромолекулы которых позволяли бы раздельно совмещаться с компонентами смеси. Так, например, если в качестве объекта исследования используются смеси полиэтилена (ПЭ) или линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), или статистического термопластичного сополимера пропилена с этиленом – раундом полипропилена (РПП) со стирольными полимерами, то полагали, что модифицирующая добавка должна содержать в своем составе фрагменты полиолефина и полистирола или стирольных групп. В данном случае такими совмещающими добавками могли бы быть или

блок-сополимеры полиолефина с полистиролом, или граffтсополимеры полиолефина с полистиролом, или же статистические сополимеры стирола с олефинами. Совершенно очевидно, что при исследовании влияния модифицирующих добавок на совместимость полимерных смесей об их эффективности можно было бы судить по изменению основных физико-механических характеристик, какими, к примеру, является разрушающее напряжение, прочность на изгиб и ударная прочность.

2.3.1. Влияние компатибилизаторов на технологическую совместимость и физико-механические свойства полимерных смесей полиолефинов и полистирола

Основываясь на ранее приведенных нами положениях и принципах совместимости полимерных смесей, эффективность действия модифицирующих добавок проявляется в основном на границе раздела фазы с дисперсной средой. И, чем больше адгезия в граничных слоях, тем больше достигается эффект улучшения совместимости полимеров и, как следствие, свойств [114,115]. Следует, также, принять во внимание то обстоятельство, что в зависимости от соотношения компонентов смеси может происходить инверсия фаз, которая вносит определенные корректиры на ее конечные свойства. Исходя из предположения о том, что «подобное растворяется в подобном», применение вышеуказанных межфазных добавок должно способствовать тому, что одна ее часть участвует в формировании фазы в основном в граничных слоях, а другая входит в структуру дисперсной среды в приграничной области. Совершенно очевидно, что оба компонента полимерной смеси могут быть или аморфными, или кристаллическими, или же одна аморфной, а другая кристаллической. В качестве аморфного компонента может быть использован термопласт или же синтетический каучук. Поэтому, в зависимости от типа используемых полимерных смесей механизм действия модифицирующих добавок может существенно различаться.

Как уже не раз отмечалось выше, температура стеклования полимерных смесей является своеобразным эталоном, по которому определяют степень совместимости смешируемых компонентов. Если температура стеклования компонентов в полимерной смеси не претерпевает изменения, то в этом случае однозначно можно утверждать об отсутствии какой-либо совместимости. И, наоборот, сближение температур стеклования индивидуальных полимеров в смеси может свидетельствовать об их технологической совместимости [130]. В таблице 2.7 приводятся результаты исследования влияния модифицирующей добавки на основе графтсополимера полиэтилена с привитыми звеньями полистирола – поли(этилен-пр-стирол) на температуру стеклования полимерных смесей на основе ПО и ПС. Согласно данным, приведенным в этой таблице можно установить, что и в этом случае обычное механическое смешение ПО с ПС не приводит к каким-либо изменениям температуры стеклования рассматриваемых объектов исследования. Однако, введение около 5 масс.% ГС – поли(этилен-пр-стирола) в состав рассматриваемой полимерной смеси приводит к определенным смещениям температуры стеклования ПО и ПС. Так, например, для смеси ПЭ:ПС максимальное смещение температуры стеклования составляет 7-8 К, для смеси ЛПЭНП:ПС – 11-13 К, для смеси РПП:ПС – 9-10 К. Для достижения наибольшего эффекта в качестве ГС использовали образцы с относительно длинными привитыми цепями с $M_n \geq 38000 - 47000$. Это связано с тем, что ощутимый эффект воздействия ГС на свойства смесей проявляется тогда, когда длина привитых цепей становится соизмеримой с размером макромолекулы полимерной матрицы. Кроме того, нельзя исключать возможность того, что длинные привитые цепи с большей вероятностью могут группироваться не только между собой, но и с макроцепями подобных по составу полимерных компонентов с образованием межфазного слоя в граничных областях [131].

Таблица- 2.7. Влияние соотношения полимеров в смеси ПО:ПС и граffтсополимера (ГС) на температуру стеклования композиции по методу ДСК

Состав полимерной композиции	Температура стеклования, К
ПЭ	188
ПС	372
ЛПЭНП	185
РПП	248
ПЭ:ПС- 20:80	188:372
ПЭ:ПС – 50:50	188:371
ПЭ:ПС – 80:20	187:372
ЛПЭНП:ПС – 20:80	187:373
ЛПЭНП:ПС-50:50	186:372
РПП:ПС – 50:50	249:372
ПЭ:ПС – 20:80 + 5% масс.ГС	196:368
ПЭ:ПС – 50:50 + 5% масс. ГС	195:366
ПЭ:ПС – 80:20 + 5% масс. ГС	195:365
ЛПЭНП:ПС – 20:80 + 5%масс.ГС	192:369
ЛПЭНП:ПС – 50:50 + 5%масс.ГС	198:361
РПП:ПС – 50:50 +5%масс. ГС	258:363

Поскольку в данном разделе исследуются смеси с участием полиолефинов и стирольных полимеров, в качестве компатабилизатора использовали граffтсополимеры на основе полиэтилена с привитыми цепями полистирола - поли(этилен-пр-стирол). Для выявления оптимального содержания и состава полимерной композиции представлялось интересным в первую очередь определить оптимальное количество модифицирующей добавки в смеси, при котором достигается максимальная совместимость смешиваемых компонентов и хорошие прочностные свойства. При этом модифицирующая добавка должна проявлять две основные функции: способствовать - улучшению совместимости полимерной смеси ПО:ПС и получению композиции с высокими прочностными свойствами. С учетом требований, предъявляемых к модифицирующим добавкам, будет правильно, если, как и в предыдущих разделах этой главы, ГС рассматривать, как компатабилизатор

полимерной смеси [130,131]. Правомочность использования этой терминологии для рассматриваемых объектов исследования подтверждается в процессе экспериментального исследования и интерпретации обнаруженных закономерностей.

На рис.2.26 представлены результаты исследования дериватографических характеристик образцов полимерных смесей на основе РПП+ПС. В качестве объекта исследования использовали исходные образцы РПП и ПС, а также композиции РПП:ПС с соотношением компонентов 50:50, 10:90. Для сравнения использовали полимерную композицию РПП:ПС+50:50 с 5.0%масс. содержанием ГС [131].

Анализируя термограммы на этом рисунке можно констатировать, что состав полимерной композиции оказывает определенное влияние на теплофизические характеристики. Температура плавления РПП (кривая-1) составляет 413К (140°C), а температура стеклования или размягчения ПС (кривая-4) равна 372 К (99°C). При соотношении компонентов смеси 50:50 (кривая-2) температура плавления РПП снижается до 411К (138°C). Возможно, это связано с тем, что при таком соотношении компонентов смеси происходит инверсия фаз, т.е. когда дисперсная фаза ПС становится дисперсной средой. Мы не исключаем, что при смешении несовместимых компонентов смеси кристаллизующаяся компонента (РПП) разбавляется аморфным компонентом настолько, что происходит сравнительно большее разрушение ее кристаллической надмолекулярной структуры. И, как следствие, наблюдается небольшое снижение температуры плавления РПП. Потому, что, когда в качестве объекта исследования использовали композиции с 20% масс. содержанием ПС температура плавления образцов оставалась без изменения, т.е. на уровне 413 К (140°C). Как видно из рис.2.26, при соотношении компонентов смеси РПП:ПС=10:90 (кривая-3) температура плавления РПП вообще не просматривается, а появляется лишь небольшой сглаженный пик при температуре стеклования ПС. Это однозначно свидетельствует практически о полном разрушении

кристаллических образований РПП, ответственных за температуру его плавления в дисперсной среде ПС [130,131].

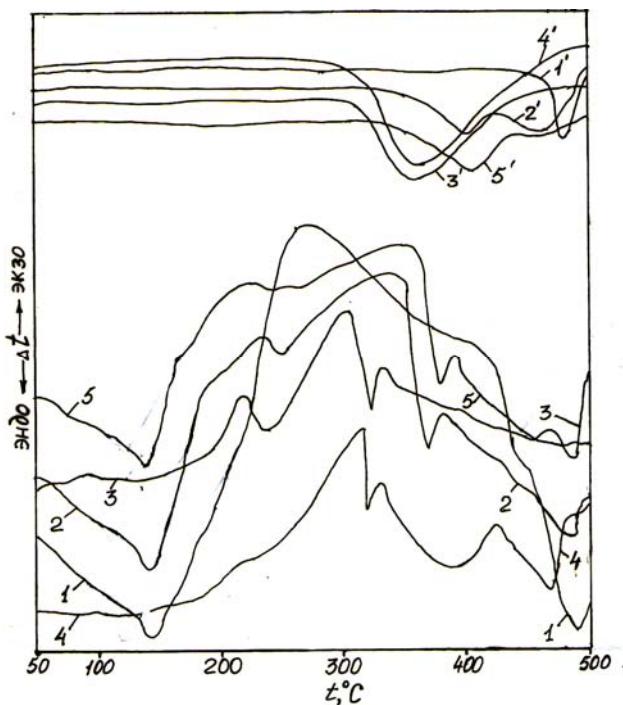


Рис.2.26. Дериватограммы полимерных смесей на основе РПП+ПС: 1,1'- исходный РПП; 2,2'- РПП:ПС (50:50); 3,3'- РПП:ПС (10:90); 4,4'- ПС; 5,5'- РПП:ПС (50:50)+ 5.0%масс. ГС.

Интересным обстоятельством является то, что при соотношении компонентов 50:50 введение ГС приводит к тому, что предотвращается смещение температуры плавления РПП, т.е. она остается на уровне 413 К. Мы не исключаем, что в данном случае сохранение температуры плавления РПП без изменения может быть связано с особенностями надмолекулярной структурной организации смесей в

присутствии ГС. Иными словами, граffтсополимер, действуя через межфазную область, может сохранять островки кристаллических образований в дисперсной среде ПС. И, чем больше размер кристаллических образований, тем в большей степени проявляются их индивидуальные особенности.

На рис.2.27 представлена зависимость разрушающего напряжения полимерных смесей ПС+ПЭНП, содержащих

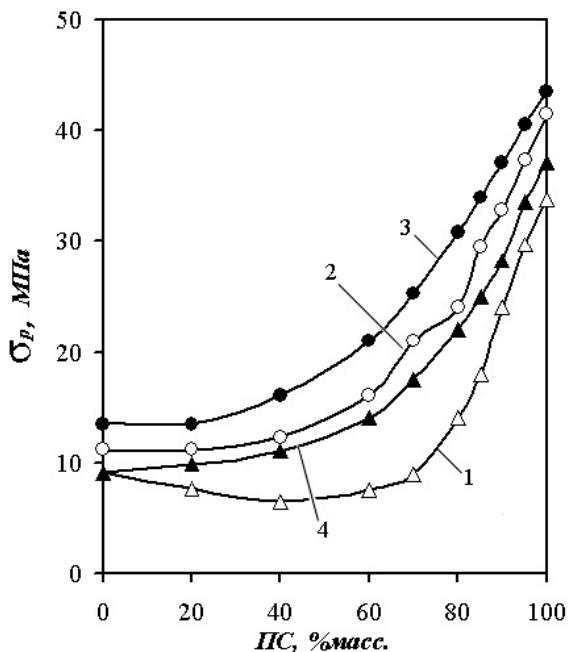


Рис.2.27. Влияние соотношения ПЭНП/ПС на разрушающее напряжение (σ_p) полимерной смеси при различных концентрациях граffтсополимера – поли(этилен-пр-стирол) со степенью прививки 29%масс. и $M_n = 42000$: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20%масс.

граffтсополимер - поли(этилен-пр-стирола) в количестве - 2; 5; 10 и 20 %. Содержание стирола в привитом сополимере

составляло 29%. На этом рисунке можно обнаружить, что максимальный эффект в улучшении прочности наблюдается при 10%-м содержании привитого сополимера. При 20% содержании ГС в составе композиции прочность образцов вновь уменьшается, оставаясь при этом выше прочности исходной композиции.

Однако, надо отметить, что при подборе модифицирующих добавок необходимо принимать во внимание то обстоятельство, что большинство привитых сополимеров относятся к числу сравнительно дорогостоящих материалов. Поэтому, в процессе проведения исследований необходимо стремиться к достижению максимальных результатов в направлении улучшения прочностных характеристик при минимальном содержании ГС в смеси. В рассматриваемом случае максимальный эффект был достигнут при 10% содержании привитого сополимера. Введение 5% привитого сополимера также способствовало получению образцов с высокими прочностными свойствами, хотя их значения были незначительно ниже, чем при введении 10% добавки. Поэтому, с учетом вышеизложенного считали допустимым в дальнейших наших исследованиях использовать образцы с 5% содержанием ГС в полимерной смеси.

Для выбора ГС с оптимальным содержанием привитого компонента в качестве объекта исследования использовали поли(этилен-пр-стирол) со степенью прививки – 12.0, 29.0 и 53%масс. В отличие от статистических сополимеров граffтсополимеры характеризуются длинными привитыми цепями полистирола, которые в какой-то степени соизмеримы с макроцепями компонентов смеси. В данном случае, межфазный слой является своеобразным структурным концентратором напряжения, который распределяет и передает напряжения из области контакта в полимерный объем, подавляя тем самым процесс образования и дальнейшего распространения микротрещин. Основываясь на принципах и положениях, приведенных нами в разделах 2.1-2.3, можно полагать, что именно эта особенность рассматриваемых граffтсополимеров

будет одним из основных критериев оценки ее эффективности, как добавки, улучшающей совместимость компонентов смеси. В результате процессов, протекающих на границе раздела фаз, создаются необходимые условия для улучшения совместимости и свойств полимеров [130].

На рис.2.28 показано влияние ГС с различным содержанием привитого компонента на прочность при растяжении полимерных смесей ПЭ+ПС в зависимости от ее состава. Как видно из этого рисунка, концентрация привитого компонента и длина привитой цепи играет существенную роль в изменении прочностных показателей. Наблюдается общая тенденция к увеличению прочности. Вместе с тем установлено, что по мере увеличения концентрации ПС в полимерной смеси ПЭНП+ПС эффект влияния граffтсополимера существенно возрастает. Причем, наибольший эффект дают граffтсополимеры с 29 и 53 % масс. содержанием привитого стирола (рис.2.28, кривые - 2 и 3). Так, например, введение 5.0% граffтсополимера со степенью прививки 53% в состав композиции приводит к увеличению прочности образцов от 36.5 (для исходной смеси без добавки) до 46.0 МПа, т.е. в 1.26 раза. В композиции с 80% содержанием ПС прочность смеси возрастает от 13.5 до 30.0 МПа, т.е. практически в 2.2 раза. Согласно полученным данным наибольшее увеличение прочности образцов наблюдается у композиции с 60% содержанием ПС. Можно прийти к такому выводу, что по мере снижения концентрации ПС в полимерной смеси до 20-30% эффективность действия ГС с 53% -м содержанием привитого компонента заметно снижается. Из представленных данных следует, что выбор оптимального типа модифицирующей добавки зависит в основном от соотношения полимерных компонентов в смеси. При большом содержании полистирола в композиции ПЭ:ПС необходимо использовать компатибилизатор - граffтсополимер с высокой степенью прививки стирола и, наоборот, при низком содержании полистирола в смеси надо использовать граffтсополимер с относительно меньшей степенью прививки стирола. В этом

случае использовали ГС с молекулярной массой привитых цепей равной 38000-47000 [130].

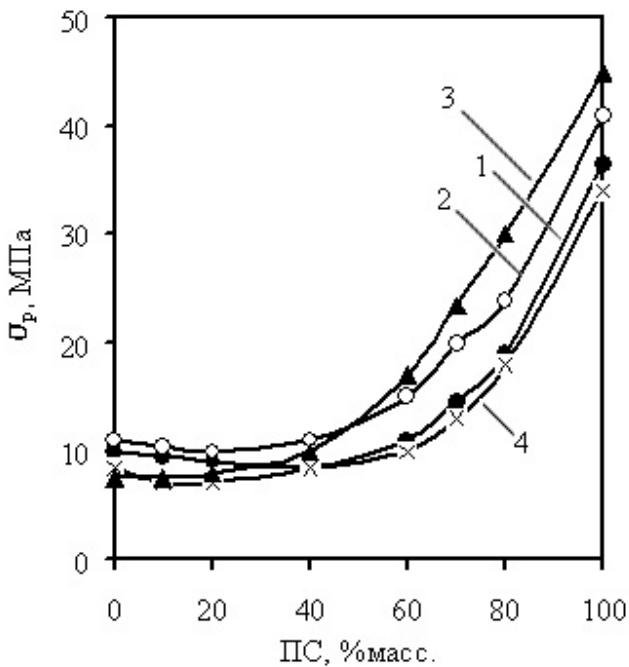


Рис.2.28. Влияние соотношения ПЭНП/ПС на разрушающее напряжение (σ_p) полимерной смеси, содержащей 5.0 %масс. графтсополимера поли(этилен-пр-стирола) с различной концентрацией привитого компонента: 1 – 12; 2 – 29; 3 – 53 % масс. с молекулярной массой привитой цепи $M_n = 38000-47000$; 4 – 28%масс. с $M_n = 4800$.

Для оценки влияния длины привитых цепей на свойства был проведен сопоставительный анализ с образцами, где в качестве компатибилизатора использовали ГС с примерно

одинаковой степенью прививки (кривая - 2 и кривая – 4) и молекулярной массой привитых цепей соответственно равные 42000 и 4800. Как видно из рис.2.28 (кривая-4), при использовании ГС со степенью прививки 28% и с короткими привитыми цепями с $M_n = 4800$ наблюдается снижение прочностных показателей композиций практически при всех соотношениях ПЭ:ПС. В то же время, при использовании ГС с относительно длинными привитыми цепями с $M_n = 42000$ и практически с той же степенью прививки (29%) наблюдается существенное увеличение разрушающего напряжения полимерной композиции. При соотношениях компонентов смеси 40/60 – 20/80 это различие в показателях разрушающего напряжения составляет 6-7 МПа. Полученные результаты однозначно свидетельствовали об эффективности использования образцов ГС с длинными привитыми полистирольными цепями, которые, как было отмечено ранее, ответственны за формирование эффективного мономолекулярного слоя в межфазной области.

Установленный факт увеличения прочности полимерных смесей при введении ГС свидетельствует о том, что сополимер локализуется на поверхности раздела фаз в приграничных участках и обладает способностью одновременного участия в формировании обеих фаз. Такое уникальное действие используемых добавок связано с тем, что в процессе смешения полимерных смесей привитой сополимер размещается преимущественно в межфазной области, где его привитые полистирольные цепи взаимодействуют с полистирольными макроцепями матрицы, а полиэтиленовая часть сополимера с полиолефиновыми макроцепями. Непременным условием является то, чтобы привитой сополимер, как единая макромолекула, не смешивалась бы только с одной из гомополимерных фаз компонентов полимерной смеси [130].

В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что при смешении полимеров один из компонентов смеси даже при очень незначительной ее

концентрации может внести определенные корректизы в изменение прочностных характеристик полимерной композиции. Причем, наиболее отчетливо эти изменения обнаруживаются в тех полимерных смесях, в которых один из компонентов относится к числу полукристаллических полимеров.

Для сравнительной оценки на рис.2.29 приводятся результаты изменения разрушающего напряжения полимерных

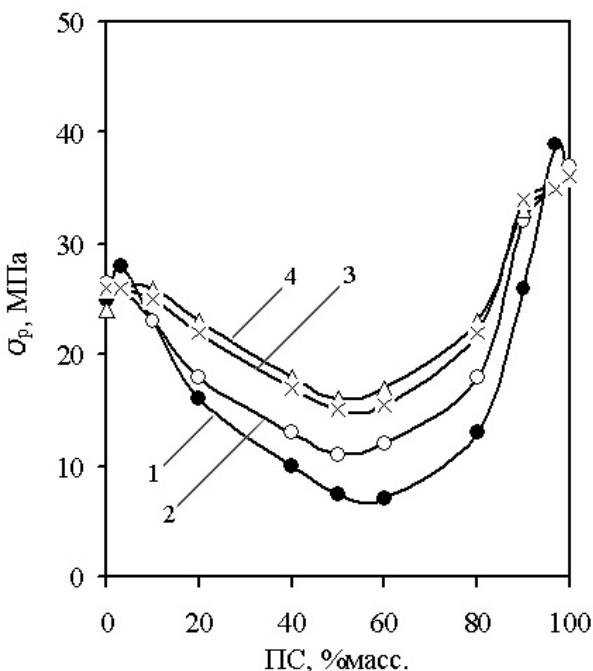


Рис.2.29. Влияние содержания ПС в смеси ЛПЭНП+ПС на разрушающее напряжение (σ_p) исходной смеси ЛПЭНП+ПС (1) и полимерной композиции, содержащей: 2 – 2.0 ; 3 – 5.0; 4 – 10% масс. ГС со степенью прививки 29% и $M_n = 42000$.

смесей ЛПЭНП+ПС в зависимости от соотношения компонентов в исходной смеси (кривая-1) и в присутствии модифицирующей добавки (кривая- 2 – 4). Анализируя кривые на этом рисунке можно заметить, что при введении 3% ЛПЭНП в состав ПС наблюдается некоторое возрастание разрушающего напряжения полимерной смеси (Рис.2.29, кривая - 1). Однако, по мере дальнейшего увеличения концентрации ЛПЭНП прочность композиции снижается не по аддитивной закономерности. Аналогичный эффект происходит при введении 3% ПС в смесь ЛПЭНП+ПС. И в данном случае при низкой концентрации ПС происходит некоторое улучшение свойств полимерной смеси. Следует отметить, что такой аномальный характер изменения механической прочности при низкой концентрации одного из компонентов смеси нами наблюдалось и при исследовании смесей на основе ПЭ:ПС и полярных полимеров [3,4].

Для интерпретации обнаруженных закономерностей представлялось интересным вначале исследовать изменение вязкости расплава полимерной смеси (η) в зависимости от состава ЛПЭНП+ПС (таблица- 2.8). Вязкость расплава полимерной смеси определяли по результатам исследования их реологическим характеристик при температуре 463 К и напряжении сдвига $2.52 \cdot 10^5$ [18]. Как видно из таблицы- 2.8, и в данном случае можно обнаружить аномальное увеличение вязкости расплава смеси полимеров при малых концентрациях одного из компонентов (3%). Во всяком случае, можно полагать, что обнаруженный небольшой всплеск вязкости расплава и прочности композиции в сторону увеличения является свидетельством того, что в рассматриваемом случае минимальные концентрации реагирующих компонентов смеси определенным образом влияют на их морфологию и текучесть расплава. Возможно, что такой небольшой скачок изменения вязкости при малых добавках ЛПЭНП свидетельствует о первых признаках перехода однофазной стеклообразной структуры ПС в двухфазную. Характерно, что введение 3% ПС в состав ЛПЭНП приводит к относительно меньшему эффекту повышения вязкости, хотя на прочностных свойствах влияние

малых добавок компонентов смеси оставляет довольно заметный след. В данном случае, введение небольшой добавки ПС в состав композиции, возможно, приводит к тому, что в

Таблица-2.8. Влияние соотношения компонентов полимерной смеси ЛПЭНП:ПС и компатибилизатора на вязкость расплава.

Соотношение компонентов смеси ЛПЭНП:ПС	Вязкость расплава полимерных смесей $\lg \eta$	
	Без граffтсополимера	С граffтсополимером
100/0	2.3	2.4
97/3	2.4	2.3
90/10	2.3	2.5
80/20	2.4	2.7
60/40	2.6	2.9
50/50	2.8	3.0
40/60	2.9	3.05
20/80	3.0	3.1
10/90	3.2	3.2
3/97	3.5	3.3
0/100	3.3	3.3

процессе охлаждения или кристаллизации ЛПЭНП стеклообразный компонент (ПС) вытесняется растущими кристаллитами последнего в аморфную область надмолекулярной структуры. Аморфная область полукристаллического ЛПЭНП в совокупности представляет собой дефекты кристаллической структуры и скопления участков макроцепей ближнего порядка. Известно, также, что одни и те же макроцепи ЛПЭНП могут принимать участие в одновременном формировании одного или нескольких кристаллических образований, в результате этого в аморфном пространстве появляются «проходные цепи», оказывающие существенное влияние на прочностные свойства полимерных материалов [130,131]. Известно, также, что аморфная область в составе ЛПЭНП составляет примерно 35-40%. Возможно, что

при вытеснении полистирольного компонента (в количестве 3%) растущими кристаллитами ЛПЭНП в аморфную область, концентрация добавки, применительно уже к этой области, будет в 2-3 раза выше, чем в общей массе полимерной смеси. Учитывая, что прочность ПС намного выше, чем у ПЭНП, есть основание полагать, что, концентрируясь в аморфных участках, последний упрочняет в целом надмолекулярную структуру ПЭНП, о чем свидетельствует повышение прочности образцов.

Некоторые авторы [20-23] объясняют подобные аномалии существованием специфических взаимодействий на межфазных границах между полярными группами компонентов смеси. В данном случае, под полярными группами подразумевались - кислородсодержащие группы, образованные в результате переработки и атмосферного старения вторичного полимерного материала при длительной эксплуатации. На наш взгляд такое объяснение не всегда может быть корректным для интерпретации обнаруженных закономерностей. И связано это с тем, что в отличие от полиэтилена, ПС относится к числу наиболее устойчивых к окислению полимеров. Поэтому, вышеизложенное объяснение указанных авторов не может быть в равной степени отнесено к обоим полимерным компонентам [130].

Однако, по мере роста концентрации ПС в составе смеси до 40% (рис. 2.29, кривая-1) содержание последнего в аморфных областях возрастает настолько, что приводит к жесткому фиксированию проходных полиэтиленовых цепей в этой области. В этом случае затрудняется пластическая деформация и нарушается сам процесс формирования шейки в образцах, последствием чего является хрупкое разрушение образца и снижение прочности при растяжении. При содержании ПС выше 40-50% прочность вновь возрастает, что, по нашему мнению, может быть связано уже с инверсией фаз, т.е., когда полистирольная фаза становится дисперсной средой [130].

Сопоставляя кривые на рис.2.29, можно установить, что введение модифицирующей добавки ГС способствует заметному улучшению разрушающего напряжения образцов

полимерной смеси. Характерно, что при этом исключается аномальное изменение вязкости и прочности полимерных композиций при минимальной дозировке второго компонента и в большей степени приближается к аддитивному изменению зависимости свойств от состава смеси. Сам факт повышения разрушающего напряжения полимерной смеси, свидетельствует об усилении адгезионных и когезионных связей макроцепей ГС в граничных слоях межфазной области.

На рис.2.30 представлены результаты исследования влияния соотношения компонентов смеси ПЭ:ПС и типа граffтсополимера на прочность полимерной композиции на изгиб. При этом исследовалось влияние концентрации привитого компонента (стирола) на величину прочности на изгиб в зависимости от соотношения компонентов смеси. Длина привитой полистирольной цепи в ГС составляла 42000. Из сопоставительного анализа кривых на этом рисунке можно установить, что при отсутствии ГС прочность на изгиб резко ухудшается, на что указывает седлообразное форма кривой зависимости σ_i от соотношения ПЭ:ПС. Как видно из этого рисунка, содержание привитого компонента в граffтсополимере оказывает заметное влияние на закономерность изменения прочности на изгиб. В этом случае при низком содержании привитого компонента (12% масс.) в ГС наибольший эффект улучшения σ_i проявляется у образцов с содержанием ПС в смеси ПЭ+ПС в пределах 10 – 30%. И в то же время у компатибилизатора (ГС) с большим содержанием привитого компонента - стирола (53%масс.) эффект улучшения σ_i проявляется при содержании ПС, равном 60 – 90%. При использовании в качестве компатибилизатора ГС с 29%масс. содержанием привитого стирола зависимость прочности на изгиб от концентрации ПС занимает промежуточное положение. С точки зрения универсальности наиболее подходящим ГС для всех рассматриваемых композиций ПЭ+ПС является модификатор с 29% масс. содержанием привитого стирола и $M_n = 42000$ [130].

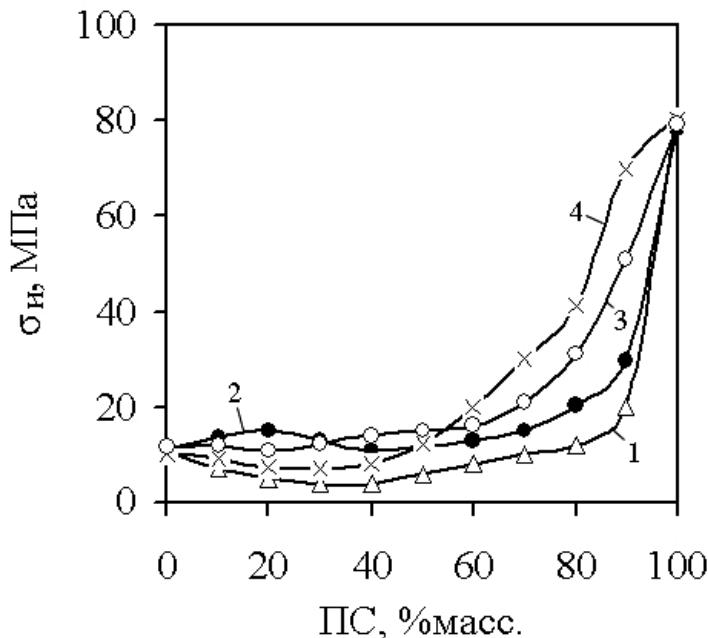


Рис.2.30. Влияние содержания ПС на закономерность изменения прочности на изгиб смеси ПЭ+ПС, содержащей 5.0% масс. ГС с различным содержанием привитого стирола: 1- без ГС; 2- 12; 3- 29; 4- 53%масс. при $M_n = 38000 - 47000$.

На рис.2.31 приводятся результаты исследования влияния соотношения компонентов в полимерной композиции ПЭ+ПС и ГС на их ударную прочность (с надрезом). И в данном случае использовали граffтсополимер с 29% содержанием привитого стирола и длиной привитой цепи, равной 42000, а также, ГС со степенью прививки стирола 28%масс. и с длиной привитой цепи 4800. Анализируя данные, приведенные на этом рисунке можно заметить, что с увеличением концентрации ПС в составе

механической смеси ПЭ+ПС ударная прочность непрерывно снижается. Объясняется это тем, что ударная прочность исходного ПС весьма незначительна и составляет 1.4 кДж/м², в то время, как у исходного ПЭНП образец не ломается. Поэтому, измерение величины этого показателя по Изоду для полимерных смесей производили с того момента, как образцы начинали ломаться. В данном случае разрушение образцов начиналось

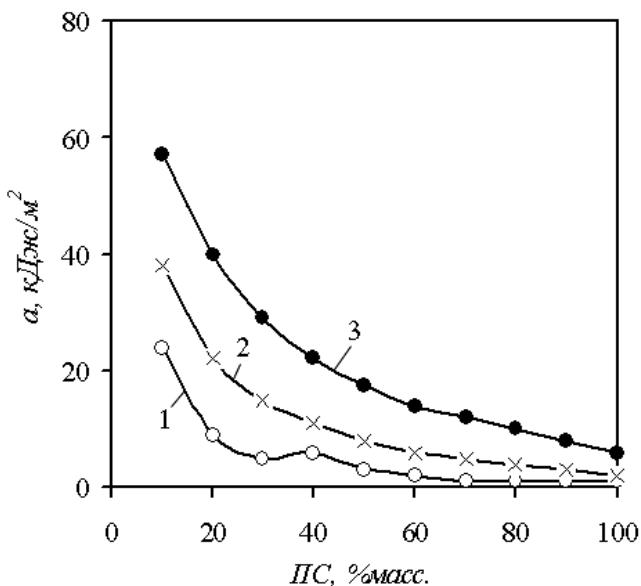


Рис.2.31. Влияние концентрации ПС на закономерность изменения ударной прочности смеси ПЭ+ПС, содержащей 5%масс. ГС (2,3) со степенью прививки стирола 28-29%масс. с различной молекулярной массой привитой цепи: 1- смесь ПЭ+ПС без ГС; 2 – молекулярная масса привитой цепи 4800; 3- молекулярная масса привитой цепи 42000.

при содержании ПС в составе композиции 10% и выше. При этом было установлено, что длина привитой цепи ГС и в данном случае играет важную роль в процессе упрочнения структуры и ударной прочности полимерных смесей. Из сопоставительного анализа можно установить, что длинные привитые полистирольные цепи ГС с $M_n^H = 42000$ предопределяют высокую ударную прочность образцов. Если проследить закономерность изменения ударной прочности образцов, содержащих ГС со сравнительно короткими привитыми полистирольными цепями ($M_n^H = 4800$), то можно обнаружить, что с уменьшением содержания ПС в составе смеси от 100 до 30% масс. ударная прочность увеличивается весьма незначительно, а ниже 30% величина этого показателя резко возрастает [130].

В последние годы другим наиболее широко используемыми в промышленности полимером из класса полиолефинов является статистический сополимер пропилена с этиленом - рандом полипропилен (РПП). И перед тем, как приступить к исследованию влияния соотношения компонентов смеси и компатабилизатора (ГС) на разрушающее напряжение несовместимых полимерных смесей РПП+ПС, представлялось интересным несколько подробнее остановиться на изучении свойств исходных механических смесей. Согласно данным, приведенным в таблице – 2.9, можно заметить характерную закономерность в изменении величины разрушающего напряжения в зависимости от соотношения компонентов смеси. Как и следовало ожидать, наибольшее ухудшение разрушающего напряжения происходило при соотношении компонентов 30/70 - 70/30. Если эти изменения рассматривать относительно ПС в смеси РПП+ПС, то можно заметить, что величина этого показателя снижается практически в 2.3 раза. Такое существенное изменение разрушающего напряжения однозначно свидетельствует об отсутствии технологической совместимости у этих компонентов смеси [130-131].

Таблица- 2.9. Влияние соотношения компонентов РПП+ ПС в механической смеси и этих композиций с ГС на их разрушающее напряжение.

№№	Соотношение компонентов смеси	Разрушающее напряжение для исходной смеси РПП+ПС, МПа	Разрушающее напряжение для смеси РПП+ПС +ГС, МПа
1	РПП:ПС= 0/100	34.3	33.2
2	РПП:ПС= 10/90	29.0	32.2
3	РПП:ПС= 30/70	20.3	31.5
4	РПП:ПС= 50/50	15.0	30.4
5	РПП:ПС= 60/40	17.6	29.6
6	РПП:ПС= 70/30	18.0	28.6
7	РПП:ПС= 90/10	21.5	26.3
8	РПП:ПС= 100/0	27.0	26.0

Для улучшения совместимости и прочности рассматриваемых полимерных смесей нами, также, как и в смесях с ПЭ, был использован ГС - поли(этилен-пр-стирол) со степенью прививки 29%масс. и $M_n = 42000$. Важно было выявить возможность применения унифицированных компатабилизаторов для улучшения прочностных характеристик полимерных смесей для класса полиолефинов и полистирола. Как видно из данных, приведенных в таблице- 2.9, введение ГС в состав композиции ЛПЭНП+ПС и РПП+ПС способствует улучшению разрушающего напряжения этой смеси. При соотношении компонентов в смеси РПП:ПС = 50:50 введение ГС в состав композиции приводит практически к двухкратному повышению разрушающего напряжения.

Таким образом, анализируя результаты проведенных исследований несовместимых полимерных смесей класса полиолефинов и ПС можно считать, что используемый нами графтсополимер на основе поли(этилен-пр-стирола) по своим качественным характеристикам (составу и структурным особенностям) и результатам воздействия на прочностные

характеристики вышеуказанных полимерных смесей вполне соответствует всем требованиям предъявляемым к компатибилизаторам. Возможность исследования влияния степени прививки и молекулярной массы привитых цепей на совместимость и свойства полимерных смесей позволила впервые вплотную подойти к разработке полимерной композиции с заранее заданными свойствами.

2.3.2. Физико-механические свойства смесей на основе полиэтилена и ударопрочного полистирола

Аналогичным образом были исследованы полимерные смеси на основе ПЭНП и ударопрочного полистирола (УПС). Для исследования совместимости и свойств полимерных смесей на основе ПЭ и УПС в качестве компатибилизатора использовали поли(этилен-пр-стирол) с длинными привитыми цепями с $M_n \geq 38000$. При этом важно было выяснить, насколько существенна будет роль модификаторов в улучшении совместимости ПЭ с УПС. В отличие от ПС в УПС содержится примерно 70% матричного полистирола, 5-6% полибутадиена и 24% полистирольных инклузий в составе полибутадиена [132]. Известно, что полиэтилен хорошо смешивается с БДК, что определенным образом можно интерпретировать их сходством по наличию углеводородных фрагментов. Поэтому, изначально мы не исключали, что введение в полимерную смесь ПЭ+УПС граffтсополимера поли(этилен-пр-стирол) может дать положительные результаты в направлении улучшения совместимости этих компонентов смеси.

Однако, все не так просто, как кажется на первый взгляд. Дело в том, что УПС в отличие от ПС представляет собой трехкомпонентную двухфазную полимерную систему, состоящую из полистирольной фазы, межфазного слоя из привитого сополимера поли(БДК-пр-стирол) (сокращенно БДКС) и дисперсной фазы непрореагировавшего БДК с инклюидированными фрагментами полистирольного компонента.

В данном случае БДКС в составе УПС выполняет своеобразную роль компатибилизатора, улучшающего совместимость дисперсной среды ПС с дисперсной фазой каучукового компонента (БДК). И каковы же будут изменения в структуре УПС при введении четвертого - ПЭНП и пятого компонента – граffтсополимера поли(этилен-пр-стирола)? Безусловно, в данном случае, говорить о простых молекулярных взаимодействиях в этой сложной полимерной композиции не приходится. Совершенно очевидно, что введение ПЭ в состав УПС приведет к нарушению ее двухфазной структуры. Отторжение ПЭ будет способствовать формированию самостоятельной фазы, несовместимой с ПС и с БДКС. По сути дела будет сформирована довольно сложная структура несовместимой смеси. И вполне естественно, что используемый в данном разделе модификатор – граffтсополимер поли(этилен-пр-стирол) должен будет способствовать улучшению совместимости ПЭ одновременно с ПС, БКДС, БКД. Предложенный ГС имеет фрагменты стирола и полиолефина, который позволит связать в единую технологически совместимую систему вышеуказанные компоненты УПС. Для этого обратимся вначале к результатам экспериментальных исследований температуры стеклования полимерных смесей ПЭ+УПС и этих же смесей в присутствии различных компатибилизаторов. Как видно из таблицы-2.10, механическое смешение ПЭ с УПС не приводит к каким-либо заметным изменениям температуры стеклования. Полученные данные еще раз подтверждают мнение о том, что в результате смешения несовместимых полимерных смесей формируется четко выраженная гетерогенная двухфазная структура, каждая из которых проявляет независимые друг от друга физические свойства. В данном случае имеется ввиду температура стеклования, которая практически остается на уровне 188 и 370 К, характерная соответственно для ПЭ и УПС. Однако, при введении 5% модификатора, в данном случае граffтсополимера (ГС), сопровождается довольно заметным сближением температур стеклования компонентов смеси. Особенно сильное

воздействие на сближение температур стеклования полимерной смеси проявляется при введении 10% ГС. Однако, при введении 20% ГС, наоборот, наблюдается обратный процесс – увеличение интервала между температурами стеклования рассматриваемых

Таблица-2.10. Влияние соотношения компонентов смеси и компатибилизаторов на температуру стеклования полимерных смесей на основе ПЭ+УПС

Состав полимерной композиции	Температура стеклования, К
ПЭ	188
УПС	370
ПЭ:УПС – 90:10	188:370
ПЭ:УПС – 70:30	188:369
ПЭ:УПС – 50:50	188:370
ПЭ:УПС – 30:70	189:370
ПЭ:УПС – 70:30 +5%ГС	194:364
ПЭ:УПС – 50:50 +5%ГС	197:364
ПЭ:УПС – 30:70 +5%ГС	198:365
ПЭ:УПС – 50:50 +10%ГС	200:362
ПЭ:УПС – 50:50 +20%ГС	190:364

компонентов смеси. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при больших концентрациях модификатора последний формирует уже собственную фазу, которая становится уже менее ответственной в улучшении адгезии в межфазной области [132].

Для большей наглядности обратимся к рис.2.32, где представлены электронно-микроскопические снимки исходной механической смеси с соотношением ПЭ:УПС=50:50 и модифицированной 5%масс. содержанием ГС. Анализируя снимки на рис.2.32(а) можно установить, что при механическом смешении ПЭ с УПС имеет место явно выраженная несовместимая гетерогенная двухфазная структура, способствующая ухудшению их прочностных свойств. Введение

ГС [поли(этилен-пр-стирол)] в состав полимерной композиции в количестве 5%масс. приводит к получению композиции с равномерно дисперсированными фазами в дисперсной среде (рис.2.32б). Белые полосы это межфазная область, заполненная граffтсополимером.

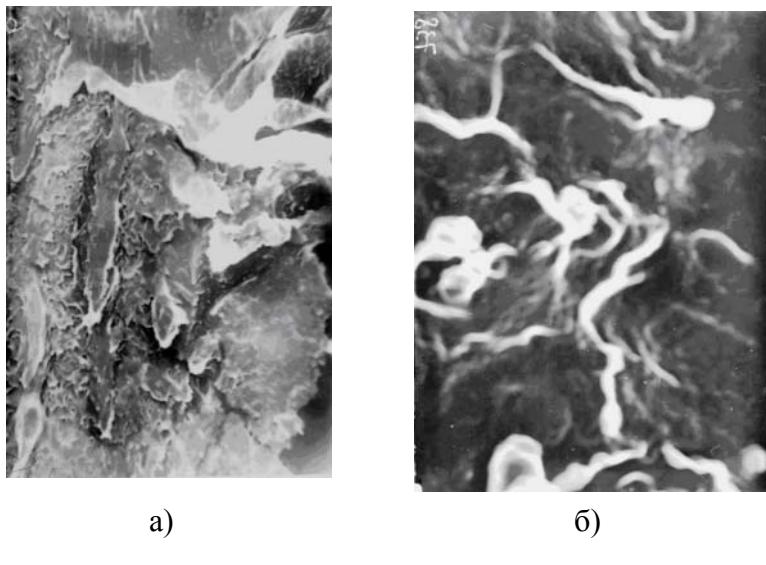


Рис.2.32. Электронно-микроскопические снимки исходной полимерной смеси ПЭ:УПС с соотношением 50:50 (а) ($\times 15000$) и модифицированной 5%масс. ГС (б). Увеличение $\times 25000$.

Для того, чтобы проанализировать и интерпретировать процессы, происходящие в межфазной области представлялось интересным более подробно остановится на исследовании прочностных свойств полимерных смесей. В таблице-2.11 представлены результаты исследования влияния соотношения компонентов смеси ПЭ:УПС и степени прививки стирола в ГС на прочностные характеристики композиционных материалов.

Таблица-2.11. Влияние соотношения компонентов смеси ПЭ:УПС и граffтсополимеров поли(этилен-пр-стирола) со степенью прививки стирола 12, 29 и 52%масс. на прочностные свойства полимерной композиции. Концентрация ГС в смеси 5%масс.

№ №	Соотношение компонентов в смеси ПЭ:УПС	Степень прививки стирола в ГС, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб МПа	Ударная прочность, кДж/м ²
1	0/100	12	26.2	12.2	12.2
2	3/97		26.0	12.3	12.3
3	10/90		20.9	11.4	11.4
4	30/70		14.9	11.0	11.0
5	40/60		12.4	11.2	11.2
6	50/50		11.2	12.3	12.3
7	60/40		11.0	14.0	14.0
8	90/10		11.5	14.8	14.8
9	97/3		12.0	14.9	14.9
10	100/0		12.0	14.7	14.7
1	0/100	29	27.7	26.1	13.2
2	3/97		26.3	26.0	13.9
3	10/90		22.4	20.2	12.6
4	30/70		15.0	15.4	12.0
5	40/60		12.8	13.6	11.8
6	50/50		11.3	13.0	12.5
7	60/40		10.4	12.2	13.7
8	90/10		10.0	12.6	14.4
9	97/3		11.0	12.3	14.0
10	100/0		11.1	10.5	12.1
1	0/100	52	28.8	27.9	14.0
2	3/97		29.0	27.9	14.1
3	10/90		28.4	23.5	13.5
4	30/70		17.2	17.8	13.3
5	40/60		13.3	15.2	13.0
6	50/50		10.9	13.1	12.2
7	60/40		9.3	11.1	12.0
8	90/10		7.5	12.3	11.1
9	97/3		7.0	11.4	9.0
10	100/0		6.6	11.0	9.0

Сопоставляя данные, приведенные в таблице- 2.11 можно заметить, что содержание привитого стирола в ГС оказывает большое воздействие на величину прочностных свойств. Так, например, установлено, что при минимальном содержании привитого компонента (12%масс.) в наибольшей степени увеличение разрушающего напряжения, прочности на изгиб и

ударной прочности происходит в образцах со сравнительно большим содержанием кристаллического компонента – ПЭ. И, наоборот, при степени прививки стирола 52%масс. влияние ГС в наибольшей степени проявляется в образцах с большим содержанием УПС. Исходя из этого, можно считать, что для улучшения прочностных свойств полимерных смесей с большим содержанием ПЭ желательно использовать в качестве компатибилизатора ГС с 12%масс. концентрацией привитого стирола. Согласно данным таблицы-2.11 для улучшения свойств смесей с большим содержанием УПС наиболее эффективным компатибилизатором является ГС с 53%масс. содержанием привитого стирола. При приготовлении композиций с соотношением ПЭ :УПС в пределах 40:60 – 60:40 наиболее приемлемым компатибилизатором является ГС с 29% масс. содержанием привитого компонента. При этом по отношению к исходной смеси с 40, 50, 60% масс. ПЭ, разрушающее напряжение аналогичных композиций, модифицированных 5% масс. ГС, увеличивается соответственно, в 2.3, 2.3, 1.9 раза.

Для улучшения совместимости и свойств полимерных смесей немаловажным моментом является проведение комплекса исследований по установлению оптимального содержания ГС (компактибилизатора) в их составе. В таблице-2.12 приводится зависимость разрушающего напряжения, прочности на изгиб и ударной прочности композиции от соотношения компонентов в смеси (ПЭ:УПС) и концентрации ГС со степенью прививки 29 %масс. Согласно, представленным результатам анализа смешение исходных компонентов приводит к некоторому ухудшению прочностных характеристик образцов. Это обстоятельство еще раз подтверждает несовместимость рассматриваемых объектов исследования, несмотря на наличие в составе УПС углеводородных фрагментов БДК. Возможно, это связано со многими причинами. Во-первых, концентрация свободного каучукового компонента (БДК) в составе УПС незначительна (12-15% масс.). Во-вторых, свободная от привитых цепей полиолефиновая матрица (БДК), дополнительно содержит в своем объеме физически полностью

Таблица- 2.12. Влияние концентрации ГС (степень прививки стирола 29%масс.) на прочностные свойства композиций ПЭ+УПС. $M_n^H = 38000$.

№ №	Состав композиции ПЭ/УПС	Концентрация граffтсополимера , %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Ударная прочность, кДж/м ²
1	0/100	0	25.0	26.2	15.2
2	3/97		24.1	24.0	12.3
3	10/90		16.2	13.5	8.9
4	30/70		8.7	6.9	6.0
5	40/60		6.8	5.0	3.1
6	50/50		5.0	4.7	3.5
7	60/40		4.5	5.2	8.8
8	90/10		6.9	9.5	9.6
9	97/3		8.1	13.5	Не ломается
10	100/0		9.6	14.2	
1	0/100	2.0	25.8	26.0	14.3
2	3/97		24.4	25.8	14.3
3	10/90		16.5	15.0	9.5
4	30/70		10.0	8.1	8.7
5	40/60		8.2	7.0	4.6
6	50/50		6.5	6.8	5.0
7	60/40		5.6	6.7	9.9
8	90/10		8.3	11.2	11.0
9	97/3		10.6	13.9	10.2
10	100/0		11.5	15.0	9.4
1	0/100	5.0	27.7	26.1	13.2
2	3/97		26.3	26.0	13.9
3	10/90		22.4	20.2	12.6
4	30/70		15.0	15.4	12.0
5	40/60		12.8	13.6	11.8
6	50/50		11.3	13.0	12.5
7	60/40		10.4	12.2	13.7
8	90/10		10.0	12.6	14.4
9	97/3		11.0	14.3	14.0
10	100/0		11.1	14.5	12.1
1	0/100	10.0	25.7	23.0	13.0
2	3/97		25.2	22.5	13.3
3	10/90		20.5	17.1	12.0
4	30/70		13.8	10.2	10.4
5	40/60		11.4	9.0	8.9
6	50/50		9.0	8.5	9.2
7	60/40		7.9	8.4	10.2
8	90/10		6.2	10.9	11.2
9	97/3		7.1	11.2	11.8
10	100/0		7.7	12.5	10.2

блокирующие возможность взаимодействия с макроцепями ПЭ. А содержание непрореагированного БДК в составе УПС настолько мала, что в ряд ли можно утверждать о возможности «солюбилизации» с фрагментами макроцепи ПЭ. Как видно из таблицы- 2.12, введение ГС с 29% масс. содержанием привитого стирола, способствует некоторому улучшению прочностных характеристик полимерных композиций. Содержание ГС в смеси варьировали в пределах 2-10% масс. В процессе анализа закономерности изменения разрушающего напряжения от соотношения компонентов смеси было установлено, что наиболее оптимальным содержанием является 5% масс. ГС, при котором достигаются наилучшие значения прочностных показателей. При концентрации ГС в полимерной смеси, равной 10% масс. наблюдается относительное снижение разрушающего напряжения при содержании УПС в смеси от 0 до 70% масс. Только при содержании УПС в смеси выше 60% масс. наблюдается некоторое возрастание прочности образцов. В то же время использование данного ГС при концентрации УПС в смеси в пределах 20% масс. прочность композиций заметно ухудшается и становится даже ниже, чем у исходной механической смеси ПЭ+УПС. И, наоборот, в смесях с низким содержанием УПС сравнительно лучшие результаты обнаруживаются у композиций с минимальной концентрацией ГС (2 и 5% масс.). Это объясняется тем, что при низких концентрациях УПС в смеси ПЭ+УПС понижение концентрации ГС способствует формированию приграничных тонких слоев с достаточно высокой адгезией в межфазной области. По мере повышения концентрации ГС в смеси до 10 %масс. ее оказывается достаточной для образования самостоятельной фазы, ответственной за утолщение и одновременно расслоение межфазной области. Характерным отличием композиций ПС от УПС заключается в том, что введение 5 и 10% масс. ГС сохраняло высокую прочность образцов на всем интервале соотношений компонентов смеси (ПЭ+УПС) [132].

В таблице- 2.12 представлены также результаты исследования влияния ГС на прочность смесей на изгиб. Из

сопоставительного анализа данных, приведенных в этой таблице можно установить, что и в данном случае соблюдается определенная закономерность в изменении прочности от соотношения компонентов смеси и содержания ГС. Результаты экспериментальных исследований показали, что максимальный эффект достигается при введении 5% масс. ГС. С увеличением концентрации ГС до 10% масс. наблюдается заметное снижение прочности образцов на изгиб. Причины снижения прочности на изгиб полимерных смесей такие же, что и при исследовании их разрушающего напряжения. Вместе с тем хотелось бы выделить некоторые особенности в закономерности изменения прочности на изгиб. После введения 5% масс. ГС максимальное увеличение прочности наблюдается при содержании УПС в смеси 40-60%. Так, например, если провести расчеты для смеси ПЭ:УПС с 40, 50, 60% масс. содержанием УПС в смеси, то максимальное повышение прочности на изгиб по отношению к исходной (без модификатора) смеси составит соответственно 2.7, 2.8, 2.3 раза. Полученные результаты по увеличению прочностных характеристик модифицированных полимерных смесей однозначно свидетельствует о компатабилизирующей роли ГС в композиции ПЭ+УПС [132].

Для реальных полимерных систем характерно наличие различных примесей, включающих в себя низкомолекулярные гомологи и посторонние вещества, в основной массе. При этом совершенно очевидно, что локализация этих примесей происходит преимущественно в неупорядоченных областях полимера, в которые в процессе кристаллизации они вытесняются. Неупорядоченные участки в полукристаллических полимерах (ПЭ) формируются в единую аморфную область. Следует учесть, что в рассматриваемых полимерных смесях только ПЭ относится к числу кристаллизующихся компонентов. Есть основание полагать, что стирольный полимер в исходной композиции при малых концентрациях будет преимущественно располагаться в дефектах кристаллической структуры в контакте с низкомолекулярными гомологами ПЭ. Этот момент соответствует 3% -му содержанию УПС в смеси ПЭ+УПС. По

мере роста содержания аморфного компонента концентрация его в дефектных участках возрастает настолько, что УПС отделяется в самостоятельную аморфную фазу. С этого момента начинается формирование многофазной структуры в полимерной смеси, в которой ПЭ выступает в качестве дисперсной среды.

Примечательным является то, что ГС – поли(этилен-пропилен) плавится примерно при той же температуре, что ПЭНП – 373-375 К. Поэтому и кристаллизация обеих компонентов в процессе охлаждения происходит практически в одной температурной области, равной 373-380 К. Это означает, что в процессе единовременной кристаллизации обеих компонентов ГС вытесняется в аморфное пространство ПЭ. В данном случае ГС в составе ПЭ ведет себя, как инородный материал с плохой совместимостью с матрицей. И, как видно из таблицы- 3.12, введение 5.0 и 10.0% масс. ГС способствуют некоторому ухудшению прочностных свойств исходного ПЭ. Только, введение в ПЭ 2% масс. ГС способствует, подобно легирующей добавке, некоторому улучшению прочности образцов ПЭ. И эта закономерность сохраняется в смесях с содержанием УПС от 0 до 20% масс. По мере дальнейшего роста концентрации УПС в смеси доля аморфного компонента возрастает настолько, что изменяется механизм воздействия ГС на полимерные компоненты. Образуется явно выраженная двухфазная структура, в которой ГС играет уже роль компатабилизатора, располагаясь преимущественно в межфазной области. В этом случае наибольший эффект наблюдается при использовании ГС в количестве 5.0% масс.

Исследование ударной прочности рассматриваемых образцов показало, что и в данном случае повторяется такая же закономерность изменения от соотношения компонентов смеси, как и в случае изучения разрушающего напряжения и прочности на изгиб. Во всяком случае, становится очевидным, что механизм действия межфазной области на рассматриваемые прочностные характеристики примерно один и тот же [132].

Таблица- 2.13. Влияние граffтсополимера на прочностные свойства композиций на основе смеси ЛПЭНП+УПС. Степень прививки стирола в поли(этилен-пр-стирол)– 29% масс., $M_n=42000$.

№ №	Соотноше- ние компонентов смеси ЛПЭНП/УП С	Разрушаю- щее напряже- ние, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Ударная прочность кДж/м ²	Содержание поли(этилен -пр-стирол), %масс.
1	0/100	25.0	26.2	15.2	0
2	3/97	24.8	23.3	15.0	
3	10/90	18.2	16.4	10.5	
4	30/70	15.4	11.5	6.5	
5	40/60	10.5	9.4	4.3	
6	50/50	9.4	8.5	4.0	
7	60/40	13.9	10.6	5.1	
8	90/10	17.8	13.5	11.6	
9	97/3	26.7	17.9	16.7	
10	100/0	25.0	16.7	15.3	
1	0/100	24.3	25.0	14.5	5.0
2	3/97	24.5	22.9	14.5	
3	10/90	21.4	18.5	13.4	
4	30/70	19.2	14.6	11.6	
5	40/60	13.1	12.9	7.8	
6	50/50	12.0	10.5	6.5	
7	60/40	15.2	13.4	7.2	
8	90/10	22.5	17.2	13.3	
9	97/3	27.4	16.9	14.9	
10	100/0	24.4	17.3	15.0	

Представлялось интересным рассмотреть также влияние других типов полиолефинов на изменение прочностных характеристик смеси с УПС. Для этого нами в качестве объекта исследования использовали смеси двух других типов полиолефинов (ПО) с УПС. В таблицах 2.13 и 2.14 представлены результаты исследования прочностных характеристик полимерных смесей на основе ЛПЭНП+УПС и РПП+УПС. Как видно из этих таблиц, и в данном случае

Таблица-2.14. Влияние граffтсополимера на прочностные свойства композиций на основе смеси РПП+УПС. Степень прививки стирола в поли(этилен-пр-стирол) – 29% масс., $M_n = 42000$.

№ №	Соотношени е компонентов смеси РПП/УПС	Разрушающе е напряжение, МПа	Прочност ь на изгиб МПа	Ударная прочност ь кДж/м ²	Содержание поли(этилен -пр-стирол), %масс.
1	0/100	34.3	26.2	15.2	0
2	10/90	29.0	23.7	11.6	
3	30/70	21.3	16.6	9.4	
4	40/60	15.0	14.8	7.2	
5	50/50	13.6	16.1	4.3	
6	60/40	18.0	22.3	5.0	
7	90/10	21.5	35.5	5.9	
8	100/0	27.0	44.0	8.1	
1	0/100	32.1	25.1	14.1	5.0
2	10/90	31.2	24.0	12.7	
3	30/70	27.3	20.6	11.5	
4	40/60	22.0	18.4	9.2	
5	50/50	18.9	23.9	5.6	
6	60/40	22.8	28.6	6.2	
7	90/10	24.7	39.7	7.9	
8	100/0	25.6	42.6	7.8	

введение УПС в состав ЛПЭНП и РПП приводит к резкому ухудшению прочностных характеристик полимерных смесей в особенности при соотношении компонентов ЛПЭНП:УПС в пределах 30:70 – 70:30. Характерно, при этом, что минимальные значения прочности обнаруживаются у образцов с соотношением компонентов 60:40 – 40:60. Относительно исходных компонентов смеси прочность снижается в 2 или 3 раза. Относительное удлинение образцов колеблется в пределах 5-20%. Полученные результаты однозначно свидетельствуют об отсутствии какой-либо совместимости у рассматриваемых образцов полиолефинов с УПС.

С целью улучшения технологической совместимости рассматриваемых полимерных смесей в состав смеси также

вводили компатибилизатор – поли(этилен-пр-стирол). Концентрация компатибилизатора в смеси составляла 5.0%масс., длина привитых полистирольных цепей была равна 42000. Согласно приведенным в таблицах- 2.13 и 2.14 данным можно установить, что введение ГС в состав смесей ЛПЭНП+УПС и РПП+УПС способствует относительному увеличению их прочностных характеристик по сравнению с образцами не содержащими компатибилизатор. Анализ приведенных данных в таблицах-2.13 и 2.14 показывает, что прочностные свойства возрастают практически во всем интервале соотношений компонентов смеси- 10:90 – 90:10. Улучшение прочностных характеристик полимерных смесей после введения ГС является косвенным свидетельством улучшения технологической совместимости рассматриваемых образцов на основе ПО и УПС. При этом возможность раздельного изучения ГС на все прочностные свойства полимерных смесей дает исчерпывающую информацию, необходимую для интерпретации и всестороннего анализа механизма процесса компатибилизации в межфазной области.

2.3.3 Физико-механические свойства полимерных смесей на основе ПЭ и АБС – пластик

В данном разделе рассмотрены свойства полимерных смесей на основе ПЭ+АБС. В отличие от предыдущих объектов исследования смесей на основе ПЭ и полимеров стирола, в данном случае в АБС сополимере наряду со стирольным мономером имеется сильно полярный компонент – нитрил акриловой кислоты (НАК). Для того, чтобы приступить к изучению структуры и свойств полимерных смесей необходимо выяснить вначале, что из себя представляет АБС- пластик. Если исходить из классических представлений о структуре АБС- пластика, то он состоит из, собственно, привитого сополимера АБС –сополимера, свободного статистического сополимера НАК со стиролом (САН) и непрореагировавшей полимерной матрицы – полибутилдиена. В совокупности АБС- пластик, как и

УПС, представляет собой композиционный материал, конечные свойства которого существенным образом зависят от соотношения компонентов смеси [133].

Для наглядности на рис.2.33 приводятся электронно-микроскопические снимки механических смесей ПЭ:АБС (а) и модифицированных ГС – поли(этилен-пр-САН). Анализируя эти снимки можно и в данном узреть, что простое механическое смешение компонентов смеси способствует формированию гетерогенной двухфазной надмолекулярной структуры, характерное для несовместимых полимерных смесей (а).

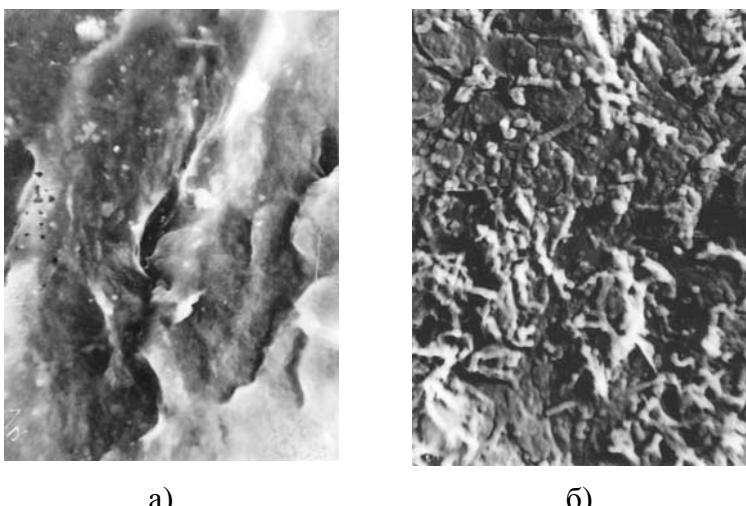


Рис.2.33. Электронно-микроскопические снимки образцов механической смеси ПЭ:АБС=50:50 (а) и модифицированных граffтсополимером смесей (б). Увеличение $\times 15000$.

Однако, введение ГС в количестве 5%масс. приводит к существенному изменению надмолекулярной структуры (б). В частности, можно заметить, что и в данном случае межфазная область заполнена привитым сополимером, которая способствует вынужденной совместимости компонентов смеси.

Вследствие взаимной несовместимости ПЭНП с АБС – пластиком еще более осложняется возможность получения на их основе композиций с удовлетворительными физико-механическими свойствами. Для достижения необходимой технологической совместимости ПЭ+АБС необходимо было подобрать модификатор, который обеспечивал бы возможность «сольбуилизации» всех компонентов смеси. Совершенно очевидно, что модификатор должен содержать в своем составе фрагменты САН и полиолефина и одновременно обладать способностью к разделению на две фазы. Иными словами, модификатор должен иметь двухфазную структуру, которая возможно при условии, когда один из его компонентов смеси имеет кристаллическую структуру. Если структура модификатора будет аморфным, то достигнуть эффекта компатибилизации смесей ПЭ+АБС будет невозможным. С точки зрения структурного соответствия компонентов смеси наиболее подходящим модификатором является ГС - поли(этилен-пр-САН) с молекулярной массой привитой цепи, равной 42000. При этом, улучшение совместимости полимерной композиции становится возможным при условии существования взаимодействия между химически разнородными сегментами макроцепей компонентов смеси.

Как и в предыдущих разделах данной главы, и в данном случае немаловажное значение придавали исследованию закономерности изменения температуры стеклования в зависимости от соотношения компонентов смеси ПЭ:АБС и концентрации ГС. Приведенные в таблице- 2.15 данные однозначно подтверждают важную роль компатибилизатора в изменении температуры стеклования полимерных смесей. Согласно полученным данным и в рассматриваемом случае в присутствии ГС имеет место сужение температурного интервала между температурами стеклования ПЭ и АБС – пластика [134]. Последнее обстоятельство подтверждает улучшение совместимости полимерных смесей ПЭ+АБС.

Таблица-2.15. Влияние соотношения компонентов смеси и компатибилизаторов на температуру стеклования полимерных смесей на основе ПЭ+АБС

Состав полимерной композиции	Температура стеклования, К
ПЭ	188
АБС	378
ПЭ:АБС – 90:10	188:378
ПЭ:АБС – 70:30	188:379
ПЭ:АБС – 50:50	188:378
ПЭ:АБС – 30:70	189:378
ПЭ:АБС – 70:30 +5%ГС	196:369
ПЭ:АБС – 50:50 +5%ГС	197:368
ПЭ:АБС – 30:70 +5%ГС	198:367
ПЭ:АБС – 50:50 +10%ГС	199:363
ПЭ:АБС – 50:50 +20%ГС	190:372

Характерно, что при этом сохраняется одна общая для всех рассматриваемых полимерных смесей закономерность в изменении температуры стеклования компонентов смеси. Наиболее оптимальным содержанием в полимерной смеси для всех ГС является концентрация 5-10%масс. при котором обеспечивается определенное сужение температурного интервала температур стеклования, свидетельствующая об улучшении совместимости несовместимых полимерных смесей. И, как было показано в предыдущих разделах, наиболее оптимальной концентрацией ГС, способствующей улучшению прочностных свойств, является 5.0%масс. [133,134].

Логическим подтверждением вышеизложенному являются результаты исследования влияния ГС на прочностные характеристики полимерных смесей на основе ПЭ+АБС, приведенные в таблице- 2.16. При этом важно было выяснить, как влияет степень прививки на свойства. Следует уточнить, также, что в рассматриваемом случае используемые образцы ГС–поли(этилен-пр-САН), представляют собой истинные привитые сополимеры, не содержащие в своем составе свободный или химически несвязанный с ПЭ САН. В предыдущих разделах этой главы неоднократно подтверждалось

Таблица- 2.16. Влияние соотношения компонентов смеси ПЭ:АБС и граffтсополимеров поли(этилен-пр-САН) со степенью прививки стирола 10, 29 и 54%масс. на прочностные свойства полимерной композиции. Концентрация ГС в смеси 5%масс.

№ №	Соотношение компонентов в смеси ПЭ:АБС	Степень прививки стирола в ГС, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб МПа	Ударная прочность, кДж/м ²
1	0/100	0	43.0	92.0	21.0
2	3/97		40.4	87.2	21.2
3	10/90		22.3	68.3	18.3
4	30/70		4.0	14.7	15.2
5	40/60		3.6	9.5	12.1
6	50/50		3.5	5.7	9.5
7	60/40		3.9	6.2	6.8
8	90/10		8.2	10.9	5.7
9	97/3		10.2	13.8	Не ломается
10	100/0		9.6	14.2	
1	0/100	10	41.5	82.3	18.8
2	3/97		40.0	82.0	18.5
3	10/90		32.5	77.6	20.6
4	30/70		18.2	44.4	18.3
5	40/60		14.6	29.5	17.0
6	50/50		13.7	22.3	15.2
7	60/40		12.6	16.4	14.8
8	90/10		10.8	9.0	10.1
9	97/3		10.7	11.2	6.5
10	100/0		9.0	11.3	Не ломается
1	0/100	29	45.1	86.0	19.5
2	3/97		43.0	81.0	19.0
3	10/90		39.5	75.2	22.4
4	30/70		22.6	45.4	21.4
5	40/60		19.3	33.9	20.2
6	50/50		15.8	25.1	16.3
7	60/40		11.9	18.2	12.5
8	90/10		8.8	9.8	6.3
9	97/3		8.3	10.2	5.0
10	100/0		8.1	10.0	4.5
1	0/100	54	46.7	90.4	20.4
2	3/97		46.0	90.5	20.2
3	10/90		45.1	86.6	23.7
4	30/70		30.4	58.9	27.8
5	40/60		22.3	40.2	28.9
6	50/50		16.0	26.3	22.5
7	60/40		9.8	15.8	14.2
8	90/10		7.6	9.0	5.0
9	97/3		7.8	8.5	5.1
10	100/0		6.6	8.5	4.0

существенное улучшение прочностных свойств в присутствии граffтсополимеров со сравнительно длинными привитыми цепями. Поэтому, с целью не загромождения результатов исследования дополнительными экспериментальными данными мы и в данном случае ограничились применением ГС с длинными привитыми цепями САН с $M_n=37000-42000$. При одинаковой длине привитых цепей в ГС увеличение степени прививки приводит к увеличению частоты распределения привитых цепей, которые, как известно, оказывают существенное влияние на свойства. В качестве ГС использовали образцы со степенью прививки 10, 29 и 54%масс. Анализируя данные в таблице- 2.16 можно установить, что по мере увеличения концентрации ПЭ в составе АБС –пластика наблюдается резкое ухудшение разрушающего напряжения не модифицированной композиции. Так, например, в интервале концентраций ПЭ в композиции ПЭ+АБС в пределах 30-70% масс. наблюдаются самые низкие значения разрушающего напряжения, около 3.0-4.0 МПа. Полученные данные однозначно свидетельствуют о явной несовместимости реагирующих компонентов смеси.

Представлялось интересным рассмотреть влияние поли(этилен-пр-САН) на закономерность изменения прочностных показателей. При этом, в качестве ГС использовали образцы с различным содержанием привитого САН: 10, 29 и 54%масс. Согласно представленным экспериментальным данным можно заметить, что степень прививки оказывает заметное влияние на прочностные свойства: разрушающее напряжение, прочность на изгиб и ударную прочность. Сопоставительный анализ данных в таблице 3.16 показывает, что ГС с 10% масс. содержанием привитого САН наиболее эффективно проявляет себя в образцах с большим содержанием ПЭ. В то же время, ГС с 54% масс. содержанием привитого САН, наоборот наиболее эффективно проявляет компатабилизирующий эффект на образцах с максимальным содержанием АБС – сополимера. Как видно из таблицы-3.16, по закономерности изменения прочностных свойств наиболее

близким к аддитивности являются образцы полимерных смесей, содержащие ГС со степенью прививки САН 29% масс.

В таблице - 2.17 приводятся результаты исследования влияния соотношения компонентов смеси ПЭ:АБС и концентрации ГС в составе композиции на их прочностные характеристики. Принимая во внимание, что наиболее эффективным компатабилизатором является ГС с 29% масс. содержанием привитого САН, в таблице- 2.17 использовались именно эти модификаторы с различной концентрацией в полимерной смеси ПЭ:АБС. Согласно, приведенным в этой таблице данным, введение ГС от 2.0 до 10% масс. способствует повышению разрушающего напряжения рассматриваемых образцов на всем интервале соотношений компонентов полимерной смеси. В данном случае наиболее высокие значения разрушающего напряжения показали полимерные смеси с 5.0% масс. содержанием ГС. При 10% масс. содержании ГС в смеси разрушающее напряжение образцов становится несколько ниже. Мы допускаем, что и в данном случае с увеличением концентрации ГС в смеси выше 5% масс. наступает момент, когда происходит утолщение межфазного слоя до такого уровня, в результате которого образуется самостоятельная фаза модификатора, ослабляющая адгезию в приграничной зоне дисперсной фазы и среды [133].

Аналогичного характера результаты были зафиксированы при исследовании прочности полимерных смесей на изгиб. В процессе сопоставительного анализа данных, приведенных в таблице -2.17, было установлено, что самые высокие показатели прочности на изгиб имеют образцы полимерных смесей с 5.0% масс. содержанием ГС.

При исследовании ударной прочности полимерных смесей практически сохранялась общая закономерность в изменении величины этого показателя. Полученные данные еще раз свидетельствуют о том, что наилучшие результаты по

Таблица 2.17. Влияние соотношения компонентов ПЭ:АБС и концентрации ГС на разрушающее напряжение полимерной композиции. Степень прививки САН в ГС равна 29% масс.

№ №	Соотношени е компонентов в смеси ПЭ/АБС	Концентраци я ГС, % масс.	Разрушающе е напряжение, МПа	Прочност ь на изгиб, МПа	Ударная прочность , кДж/м ²
1	0/100	2	45.2	84.0	19.8
2	3/97		42.5	79.3	20.6
3	10/90		25.8	58.0	20.5
4	30/70		6.4	17.5	16.7
5	40/60		4.6	11.8	15.0
6	50/50		4.6	8.9	11.7
7	60/40		4.5	6.4	8.7
8	90/10		5.7	8.2	6.6
9	97/3		7.9	10.0	6.5
10	100/0		9.6	10.1	4.6
1	0/100	5	45.1	86.0	19.5
2	3/97		43.0	81.0	19.0
3	10/90		39.5	75.2	22.4
4	30/70		22.6	45.4	21.4
5	40/60		19.3	33.9	20.2
6	50/50		15.8	25.1	16.3
7	60/40		11.9	18.2	12.5
8	90/10		8.8	9.8	6.3
9	97/3		8.3	10.2	5.0
10	100/0		8.1	10.0	4.5
1	0/100	10	42.4	84.7	15.4
2	3/97		40.0	78.0	16.1
3	10/90		36.1	68.4	18.4
4	30/70		19.7	36.7	17.0
5	40/60		14.2	20.6	15.7
6	50/50		12.0	16.2	13.1
7	60/40		10.6	12.0	6.2
8	90/10		8.3	9.3	5.1
9	97/3		8.5	9.0	4.2
10	100/0		8.3	9.2	3.2

ударной прочности наблюдаются у образцов с 5%масс. содержанием ГС со степенью прививки 29%масс.

На основании проведенных систематических исследований и полученных многочисленных экспериментальных данных по структуре и свойствам

полимерных смесей можно прийти к следующим основным выводам:

1. Получение новых типов компатибилизаторов - граffтсополимеров определенной структуры и состава позволило получить технологически совместимые полимерные композиции на основе таких несовместимых полимеров, как ПО, ПА и стирольные пластики. Найдено, что модифицированные полимерные композиции обладают достаточно высокими физико-механическими характеристиками, позволяющими получить на их основе качественные материалы.

2. Применение физико-химических методов исследований (электронная микроскопия, дифференциальном-сканирующая калориметрия, дериватография и т.д.) позволили получить исчерпывающую информацию для анализа структуры и свойств компатибилизованных полимерных смесей.

3. Современные подходы к изучению процессов, происходящих в межфазной области несовместимых полимерных смесей, позволили выявить основные критерии, предопределяющие роль и место граffтсополимеров в формировании мономолекулярного слоя в приграничных зонах, ответственных за прочность полимерной композиции.

4. Впервые на основе экспериментальных данных показано, что при использовании ГС в качестве компатибилизатора первостепенное значение приобретает не только степень прививки мономера, но и длина и частота распределения привитых цепей, а также, его концентрация в полимерной смеси. Именно возможность вариации структурой и составом ГС делает их незаменимыми компатибилизаторами несовместимых полимерных смесей.

ГЛАВА- III

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА И ГИДРОФОБИЗАТОРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Следует отметить, что в процессе получения гидрофобного и сшитого материалов в состав композиции вводят гидрофобизатор, сшивающий агент и различные активаторы. Поэтому, необходимо было располагать данными по раздельному или селективному влиянию этих ингредиентов на основные физико-механические свойства композиций. Такой селективный подход к разработке полимерной композиции позволит определить оптимальные концентрации ингредиентов, при которых обеспечивается достаточный уровень их прочностных свойств. Речь идет не только об индивидуальных полимерах, но и полимерных смесях. Поэтому, в данной главе на примере ряда полимеров и их смесей рассматривается влияние типа и концентрации гидрофобизатора на свойства сшитых полимерных композиций.

3.1. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизатора на прочностные свойства индивидуальных полимерных композиций.

Подобный подход к изучению композиционных материалов позволяет определить, главенствующую и определяющую роль того или иного ингредиента в формировании их конечных свойств. Принимая во внимание, что при составлении полимерных композиций в качестве гидрофобизатора использовали битум, трансформаторное масло или парафин, а также сшивающий агент - пероксид дикумила (ПД) представлялось интересным исследовать влияние вышеуказанных добавок-модификаторов на прочностные характеристики композиционных материалов на основе индивидуальных полимеров [135,136].

В таблице-3.1 приводятся результаты исследования влияния ПД на прочностные свойства различных полимеров: разрушающее напряжение, прочность на изгиб, относительное удлинение, плотность и гель-фракцию. Из сопоставительного анализа представленных экспериментальных данных можно установить, что в большинстве своем при введении до 0.2% масс. ПД наблюдается некоторое даже повышение прочностных характеристик у ПЭ, ПА и ПВХ. Дальнейшее увеличение концентрации ПД уже, наоборот, способствует монотонному снижению прочности, относительного удлинения и плотности полимеров. Вместе с тем при 0.2% ПД имеет место формирование пространственной сшитой структуры. Об этом свидетельствует образование 18% гель-фракции. Это объясняется тем, что во всех случаях химическое сшивание протекает в процессе реакционного смешения полимерной композиции в режиме расплава. В этом случае наряду с равномерным распределением ингредиентов смеси происходит сшивка полимерной массы. В процессе охлаждения или кристаллизации полукристаллических полимеров, какими являются, к примеру, ПЭ, ПП, ПА, ПУ, ПВХ, происходит рост кристаллических образований с образованием сферолитов. Есть основание полагать, что в слабо сшитых структурах вышеуказанных полимеров процесс кристаллизации происходит с участием свободных линейных участков макроцепей. Сшитая часть макроцепей концентрируется преимущественно в аморфных областях. В слабо сшитых структурах это в какой-то степени приводит к упрочнению аморфных областей, что незамедлительно сказывается на некотором даже возрастании прочностных характеристик. И это увеличение прочности наблюдается только при повышении концентрации ПД до 0.2% масс. Последнее обстоятельство возможно связано с тем, что по мере увеличения концентрации ПД плотность сшивки макроцепей возрастает настолько, что проходные цепи в аморфной области становятся, как-бы «замурованными» в

Таблица- 3.1. Влияние концентрации пероксида дикумила на физико-механические свойства термопластичных полимерных материалов

Состав композиции	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность, кг/м ³	Гель-фракция, %
ПЭНП	10.5	12.0	330	925	-
ПЭ+0.2м.ч.ПД	11.2	12.8	280	925	18
ПЭ+0.5м.ч.ПД	10.0	13.4	160	923	28
ПЭ+0.8м.ч.ПД	9.2	12.1	160	922	41
ПЭ+1.0м.ч.ПД	8.6	11.2	125	921	70
ПЭ+1.5м.ч.ПД	8.1	10.7	100	916	76
ПЭ+2.0м.ч.ПД	7.5	9.5	70	904	88
ПЭ+3.0м.ч.ПД	7.2	9.1	10	893	97
ПП	32.0	35.0	310	905	-
ПП+0.2м.ч.ПД	33.0	36.2	250	903	16
ПП+0.5м.ч.ПД	25.4	29.9	210	900	30
ПП+0.8м.ч.ПД	23.3	26.8	140	898	43
ПП+1.0м.ч.ПД	21.6	24.4	110	896	73
ПП+1.5м.ч.ПД	19.6	22.5	85	894	79
ПП+2.0м.ч.ПД	16.5	19.8	50	893	89
ПП+3.0м.ч.ПД	13.2	15.3	10	890	98
ПА	57.0	87.0	90	1130	-
ПА+0.2м.ч.ПД	59.5	88.2	75	1130	13
ПА+0.5м.ч.ПД	54.2	72.3	60	1127	19
ПА+0.8м.ч.ПД	48.4	66.4	45	1126	34
ПА+1.0м.ч.ПД	42.2	55.3	35	1124	67
ПА+1.5м.ч.ПД	32.7	42.6	30	1123	74
ПА+2.0м.ч.ПД	25.6	33.3	20	1120	81
ПА+3.0м.ч.ПД	17.3	22.8	15	1118	88
ПВХ	56.5	81.4	40	1330	-
ПВХ+0.2м.ч.ПД	57.4	83.0	40	1332	12
ПВХ+0.5м.ч.ПД	55.3	75.6	35	1330	21
ПВХ+0.8м.ч.ПД	44.5	67.2	35	1328	33
ПВХ+1.0м.ч.ПД	38.5	56.8	30	1327	65
ПВХ+1.5м.ч.ПД	29.4	44.4	25	1326	72
ПВХ+2.0м.ч.ПД	25.3	32.5	20	1324	78
ПВХ+3.0м.ч.ПД	22.8	28.6	15	1323	82
ПУ	37.6	44.0	420	1180	-
ПУ+0.2м.ч.ПД	38.4	45.3	400	1179	13
ПУ+0.5м.ч.ПД	29.4	37.6	370	1177	22
ПУ+0.8м.ч.ПД	27.6	32.1	320	1176	32
ПУ+1.0м.ч.ПД	25.2	28.7	270	1175	64
ПУ+1.5м.ч.ПД	19.6	22.4	110	1173	70
ПУ+2.0м.ч.ПД	16.8	19.6	50	1171	77
ПУ+3.0м.ч.ПД	15.7	17.0	20	1168	80

ней, в результате чего существенно ограничивается их подвижность и способность к одноосной деформации, т.е. теряется

пластичность и возрастает хрупкость образца. По сути дела в результате химической сшивки образуется новый тип полимера с жесткой пространственной структурой. Это, собственно, и приводит в процессе одноосного растяжения к изменению механизма деформации сшитых полукристаллических полимеров без образования «шейки». В этом случае наступает момент, когда теряется пластичность материала и кривая напряжение-деформация при растяжении образцов приближается к S - образной зависимости, характерной для резиноподобных материалов [136]. Этот момент наступает при концентрации ПД в составе композиции в пределах 2.0 м.ч. и выше. При этой концентрации ПД содержание гель-фракции доходит до 71-89%, что естественным образом сказывается на резком снижении пластических свойств у рассматриваемых полимерных материалов. Характерно при этом, что согласно, полученным результатам исследования по гель-фракции, наиболее интенсивно процесс сшивки протекает на ПЭ и ПП. Объясняется это тем, что в этих полимерах, особенно у ПП, достаточно много потенциальных активных центров для образования поперечных химических связей. У ПП эти центры возникают преимущественно по третичным углеродным атомам, а у ПЭНП по третичным углеродным атомам, двойным связям и водородным атомам, расположенным в α - положении от двойной связи [137-141].

При исследовании сшитых стирольных полимеров закономерность изменения их прочностных свойств несколько отличается от полукристаллических полимеров. Так, например, в таблице- 3.2 представлены результаты исследования влияния концентрации ПД на физико-механические свойства аморфных полимеров - стирольных пластиков: ПС, УПС и АБС. Из сопоставительного анализа данных этой таблицы можно установить, что в отличие от ПС введение ПД до 0.2 м.ч. в состав УПС и АБС пластиков способствует незначительному улучшению их прочностных показателей. По мере дальнейшего повышения концентрации ПД наблюдается понижение

Таблица- 3.2. Влияние концентрации пероксида дикумила на физико-механические свойства стирольных пластиков.

Состав композиции	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность кг/м ³	Гель-фракция, %
ПС	52.1	99.6	2	1061	-
ПС+0.2м.ч.ПД	51.9	97.3	2	1060	11
ПС+0.5м.ч.ПД	46.7	94.2	1	1058	22
ПС+0.8м.ч.ПД	43.3	88.6	1	1057	38
ПС+1.0м.ч.ПД	41.2	82.3	1	1056	60
ПС+1.5м.ч.ПД	34.5	77.2	-	1053	68
ПС+2.0м.ч.ПД	29.9	62.5	-	1051	75
ПС+3.0м.ч.ПД	25.6	53.6	-	1047	84
УПС	25.5	26.2	25	1053	-
УПС+0.2м.ч.ПД	26.4	26.0	19	1053	14
УПС+0.5м.ч.ПД	23.3	25.3	12	1052	25
УПС+0.8м.ч.ПД	22.5	24.2	6	1049	38
УПС+1.0м.ч.ПД	21.6	22.2	6	1048	64
УПС+1.5м.ч.ПД	20.1	20.5	2	1046	70
УПС+2.0м.ч.ПД	17.2	18.8	-	1045	76
УПС+3.0м.ч.ПД	14.1	16.9	-	1044	86
АБС	43.3	92.2	20	1036	-
АБС+0.2м.ч.ПД	43.1	93.1	15	1037	14
АБС+0.5м.ч.ПД	39.2	90.0	12	1035	28
АБС+0.8м.ч.ПД	36.6	85.4	10	1034	44
АБС+1.0м.ч.ПД	33.8	81.2	10	1032	62
АБС+1.5м.ч.ПД	29.5	70.4	7	1030	71
АБС+2.0м.ч.ПД	25.3	62.3	-	1029	79
АБС+3.0м.ч.ПД	19.7	51.9	-	1027	83

значений свойств всех полимеров стирола. В отличие от полукристаллических полимеров стирольные пластики относятся к числу полностью аморфных полимеров. Аморфные полимеры бывают разных типов, как на основе эластомеров, так и термопластов. Когда речь идет об эластомерах, то их структура является однофазной глобуллярной. Что касается УПС и АБС – пластиков, то структура этих полимеров представляет собой двухфазную систему. Непрерывная фаза представляет собой соответственно гомополимер стирола (в случае УПС) и сополимер акрилонитрила со стиролом (САН) в АБС-пластиках. Дисперсной фазой является синтетический каучук, используемый в этих полимерах в качестве полимерной матрицы для прививки стирола или САН. Есть основание полагать, что образующийся в УПС и АБС привитой сополимер стирола с полибутадиеном и привитой сополимер САН с

полибутадиеном скапливается преимущественно в межфазной области, выполняя своеобразную роль буферной зоны в приграничных областях. При проведении химической сшивки все эти структурные особенности матрицы уже не играют особой роли. И, чем выше степень сшивки, тем меньше проявляется влияние структурного фактора. В этом случае определяющими свойствами сшитого полимера являются: содержание гель-фракции, плотность поперечных связей, химический состав и распределение поперечных связей, структура полимерной цепи, входящей в пространственную сетку [137-139].

Следует отметить, что наряду с ПД в состав композиции для получения сорбента входит гидрофобизатор и стеарат цинка. В качестве гидрофобизатора использовали – битум, трансформаторное масло (ТМ) и парафин. Важно было выяснить, на каких полимерах наиболее эффективно проявляют себя вышеуказанные модификаторы. Для этого в таблице – 3.3 представлены результаты исследования влияния ПД, стеарата цинка и гидрофобизатора на водопоглощение и основные физико-механические характеристики сшитых полимеров. Как видно из таблицы- 3.3, рассматриваемые гидрофобизаторы совершенно по-разному влияют на конечные свойства полимерных композиционных материалов. Сопоставляя данные в этой таблице можно установить, что наиболее оптимальным для ПЭНП является использование в качестве гидрофобизатора парафина и битума [135,136].

При рассмотрении образцов с полимерной матрицей на основе ПП, ПА, ПВХ и ПУ наиболее эффективным является использование битума в качестве гидрофобизатора, что подтверждается не только резким снижением их водопоглощения, но и повышением прочностных свойств, или сохранением этих показателей на достаточно высоком уровне. Из числа рассматриваемых полимеров наибольшим водопоглощением характеризуется ПА и далее ПУ.

Таблица – 3.3. Влияние концентрации различных типов гидрофобизаторов и стеарата цинка (0.5%) на свойства сшитых полимеров. Концентрация ПД – 1.0 м.ч.

Состав композиции	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Относительное удлинение, %	Гель-фракция, %	Водопоглощение, %
ПЭНП	8.6	11.2	125	-	0.04
ПЭНП+2%парафина	8.8	11.6	135	70	0.001
ПЭНП+5%парафина	8.4	11.0	140	67	-
ПЭНП+2%битума	8.6	11.8	125	70	-
ПЭНП+5%битума	8.5	11.7	120	71	-
ПЭНП+2% ТМ	8.4	10.8	120	68	-
ПЭНП+5% ТМ	8.2	10.6	110	65	-
ПП	21.6	24.4	110	73	0.04
ПП+2%парафина	21.2	22.0	110	69	0.002
ПП+5%парафина	22.8	22.8	100	68	-
ПП+2%битума	21.9	22.9	115	73	-
ПП+5%битума	20.0	21.0	90	71	-
ПП+2% ТМ	21.0	22.7	85	70	0.003
ПП+5% ТМ	20.1	20.2	70	68	-
ПА	42.2	55.3	35	67	3.5
ПА+2%парафина	41.0	56.0	30	64	0.9
ПА+5%парафина	37.8	56.2	30	60	0.3
ПА+2%битума	42.6	55.0	35	67	0.1
ПА+5%битума	41.9	55.3	40	65	0.05
ПА+2% ТМ	42.0	53.2	30	62	0.8
ПА+5% ТМ	37.3	50.5	25	60	0.4
ПВХ	38.5	56.8	30	65	0.009
ПВХ+2%парафина	34.7	54.0	20	63	-
ПВХ+5%парафина	32.8	51.9	20	59	-
ПВХ+2%битума	38.0	56.0	30	65	-
ПВХ+5%битума	37.6	54.7	35	64	-
ПВХ+2% ТМ	35.2	51.0	20	61	-
ПВХ+5% ТМ	32.5	48.8	25	57	-
ПУ	25.2	28.7	270	64	1.8
ПУ+2%парафина	23.6	24.6	250	59	0.8
ПУ+5%парафина	22.4	22.8	190	56	0.6
ПУ+2%битума	25.0	28.8	260	62	0.3
ПУ+5%битума	24.8	28.1	255	61	0.04
ПУ+2% ТМ	20.3	24.8	200	57	0.6
ПУ+5% ТМ	18.4	21.1	160	53	0.2

Таким образом, обобщая полученные данные, можно констатировать, что для всех полимерных материалов наиболее предпочтительным является использование битума, который в конечном итоге способствует существенному снижению водопоглощения и сохранению прочностных характеристик образцов на достаточно высоком уровне. Рассматриваемые

гидрофобизаторы оказывают в некоторых случаях пластифицирующее воздействие на полимерные материалы, как, например, при использовании парафина в ПЭНП. Этот же парафин в других полимерных композициях не проявляет пластифицирующее воздействие, т.е ведет себя, как модификатор. При использовании парафина в составе ПА он подобно легирующей добавке даже способствует некоторому повышению прочности образцов на изгиб. По-видимому, это объясняется тем, что в процессе охлаждения расплава композиции в температурной области кристаллизации и роста кристаллов происходит выталкивание молекул парафина, как несовместимого компонента смеси, в менее упорядоченные области, в совокупности представляющие собой - аморфную область. Известно также, что в аморфных областях в основном концентрируются неупорядоченные участки кристаллических образований, которые пронизаны проходными цепями. Перераспределение парафина в аморфных областях способствует, подобно смазке, облегчению процесса переориентации и скольжения проходных цепей макромолекул ПА в направлении вытяжки в межкристаллитном пространстве. В результате этого сводится до минимума вероятность преждевременного разрыва макроцепей образцов при оценке прочности на изгиб [135,136].

В таблице – 3.4 представлены результаты исследования влияния различных типов гидрофобизаторов на водопоглощение и физико-механические свойства сшитых композиций стирольных пластиков: ПС, УПС и АБС. Анализируя данные, приведенные в этой таблице можно установить, что и в данном случае наиболее положительное влияние на прочностные свойства полимеров оказывает битум.

Пластифицирующее влияние ТМ проявляется в особенности при оценке относительного удлинения и прочности образцов. При этом следует особо выделить, что применение гидрофобизаторов в некоторой степени влияет и на образование гель-фракции. В большинстве своем они способствуют

Таблица – 3.4. Влияние различных типов гидрофобизаторов и стеарата цинка (0.5%) на прочностные свойства сшитых стирольных пластиков. Концентрация ПД 1.0 м.ч.

Состав композиции	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Относительное удлинение, %	Гель-фракция, %	Водопоглощение, %
ПС	41.2	82.3	1	60	0.2
ПС+2% парафина	38.4	78.5	1	59	0.09
ПС+5% парафина	35.5	70.2	1	57	0.06
ПС+2% битума	41.5	82.4	1	60	0.01
ПС+5% битума	41.0	80.0	2	59	-
ПС+2% ТМ	37.8	71.4	3	58	0.07
ПС+5% ТМ	34.4	66.7	3	56	-
УПС	21.6	22.2	6	64	0.1
УПС+2% парафина	20.0	20.6	5	64	-
УПС+5% парафина	18.9	19.3	4	62	-
УПС+2% битума	21.5	22.0	5	65	-
УПС+5% битума	21.1	21.8	5	63	-
УПС+2% ТМ	18.8	19.7	8	62	-
УПС+5% ТМ	17.5	16.8	10	58	-
АБС	33.8	81.2	10	62	0.15
АБС+2% парафина	30.3	76.7	8	60	0.1
АБС+5% парафина	28.4	71.2	5	58	0.1
АБС+2% битума	33.4	80.8	8	62	-
АБС+5% битума	33.0	81.0	10	61	-
АБС+2% ТМ	29.2	74.0	12	59	0.1
АБС+5% ТМ	24.6	62.5	15	57	-

незначительному снижению содержания гель-фракции. Возможно, что в процессе сшивания гидрофобизатор в какой-то степени блокирует резкое повышение плотности сшивки, а с другой стороны, не исключено, что в процессе промывки в аппарате Сокслета часть его смывается растворителем, что приводит к минимуму снижению содержания гель-фракции. Так, например все стирольные пластики, в том числе парафин, битум и ТМ легко растворяются и смываются при кипячении в бензоле (для композиций ПЭ с ПС и УПС) при температуре 403 К. В случае АБС пластиков отмывку от САН проводят в метилэтилкетоне (МЭК) в аппарате Сокслета при температуре 352 К.

Таким образом, становится очевидным, что сшивка полимеров в присутствии даже небольшого содержания

ингредиентов в полимерной смеси вносит определенные корректизы в изменение основных свойств. При этом свойства остаются на достаточно удовлетворительном уровне, необходимом для обеспечения определенного комплекса свойств композиционных материалов. Это обстоятельство имеет важное значение, так как дает возможность проследить влияние отдельных компонентов и групп компонентов смеси на свойства разрабатываемого материала. При этом результаты проведенных исследований дают однозначное решение для выбора гидрофобизатора, который в меньшей степени ухудшает основные свойства композиционного материала. Согласно данным, приведенным в вышеуказанных таблицах – 3.3 – 3.4 таким гидрофобизатором является битум нефтяной. Причем, наиболее оптимальная концентрация сшивающего агента - перекиси дикумила для рассматриваемых полимеров колеблется в пределах 1.0 - 1.5 м.ч. Выше этой концентрации вязкость полимерной массы возрастает настолько, что приводит к затруднению переработки полимеров и ухудшению процесса пенообразования в процессе разложения азодикарбонамида (АКА) в расплаве.

Из сопоставительного анализа можно прийти к такому заключению, что оптимальным соотношением компонентов в полимерной смеси можно принять следующий состав: 5%масс. БН, 0.8-1.5 м.ч. ПД, 0.5%масс. стеарат цинка, остальное полимер.

3.2. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизатора на прочностные свойства композиций на основе полимерных смесей ПЭ+ стирольные пластики

Следует отметить, что, несмотря на большое число работ по исследованию процесса сшивания индивидуальных полимеров, весьма ограничены исследования, направленные на изучение структуры и механизма сшивания несовместимых полимерных смесей. Поэтому, представлялось интересным на

примере рассматриваемых в данной работе полимерных смесей ПА+СП (стирольные пластики) и ПЭ+СП, показать насколько существенна роль второго полимерного компонента смеси в реакции сшивания макроцепей и образования пространственной структуры. При этом было не совсем ясно, как несовместимые полимерные смеси будут сшиваться радикалами ПД в присутствии и отсутствии компатабилизатора и гидрофобизатора. В связи с чем, в самом начале исследования возникало больше вопросов, чем ответов. Несколько было, как это отразится на формировании межфазной области, ответственной за формирование приграничных слоев и адгезии в зоне контакта разнородных полимеров. Следует также принять к сведению то обстоятельство, что смешение компонентов и сшивание в расплаве полимеров протекало практически одновременно.

В таблице – 3.5 приводятся результаты исследования влияния соотношения полимерных компонентов смеси, сшивающего агента и гидрофобизатора на основные физико-механические свойства композиций. При этом, для сопоставительного анализа экспериментальных исследований концентрацию ПД поддерживали в пределах 1.0 м.ч., а в качестве гидрофобизатора использовали битум марки БН 60/90 в количестве 5.0 %масс. Анализируя данные, приведенные в таблице- 3.5 можно заметить, что практически во всех случаях повышение содержания ПС приводит к возрастанию прочностных характеристик композиции, в то время, как в исходной механической смеси ПЭ+ПС (рис.2.27 и рис.2.30) без ГС наблюдается существенное снижение σ_p и σ_i .

Согласно данным, приведенным в таблице – 3.5, относительное удлинение образцов существенно снижается по мере повышения концентрации ПС в смеси. Это обстоятельство также имеет свое объяснение, если исходить из того, что ПС относится к числу хрупких полимеров. И по мере того, как возрастает ее содержание в смеси ПЭ+ПС, пластичность композиции переходит в состояние хрупкого разрушения. Следует принять к сведению и то обстоятельство, что

Таблица – 3.5. Влияние соотношения полимерных компонентов в смеси полиэтилен + стирольный пластик на свойства сшитых полимерных смесей. Концентрация компатибилизатора- 5.0 %масс., сивающего агента ПД = 1.0м.ч., гидрофобизатора (БН) – 5.0 % масс., стеарата цинка – 0.5 % масс.

Соотношение компонентов смеси	Разрушающее напряжение, σ_b , МПа	Прочность на изгиб, σ_u , МПа	Относительное удлинение, %	Гель-фракция, %	Водопоглощени, %
ПЭ	8.5	11.7	120	71	0.04
ПЭ/ПС-80/20	8.5	11.0	82	66	0.04
ПЭ/ПС-60/40	12.0	16.3	36	66	-
ПЭ/ПС-50/50	12.9	23.4	25	67	0.06
ПЭ/ПС-40/60	14.0	33.8	24	63	0.08
ПЭ/ПС-20/80	22.1	46.4	6	62	0.1
ПС	41.0	80.0	2	59	0.2
ПЭ/УПС-80/20	9.6	12.8	95	69	0.04
ПЭ/УПС-60/40	10.0	11.2	42	65	0.04
ПЭ/УПС-50/50	10.9	11.7	33	68	0.04
ПЭ/УПС-40/60	12.1	12.6	28	62	0.05
ПЭ/УПС-20/80	18.7	15.7	10	63	0.06
УПС	21.1	21.8	5	62	0.1
ПЭ/АБС-80/20	10.0	9.8	106	68	0.04
ПЭ/АБС-60/40	11.2	10.1	47	67	0.04
ПЭ/АБС-50/50	14.3	17.4	35	61	0.04
ПЭ/АБС-40/60	18.5	23.3	30	65	0.05
ПЭ/АБС-20/80	26.1	30.5	16	69	0.05
АБС	33.0	81.0	10	64	0.15

рассматриваемые композиции представляют собой сшитый полимер. И поэтому, те принципы и теоретические положения, которые используются для интерпретации структуры и свойств обычных механических смесей полимеров нельзя в полной мере использовать для аналитического изучения закономерностей изменения свойств сшитых полимерных композиций. Сшивка макроцепей полимеров способствует образованию вынужденно-совместимых полимеров, скрепленных прочными С-С связями. В данном случае роль ГС заключается только в улучшении технологической совместимости полимеров, гомогенизации и равномерном взаимном диспергировании компонентов смеси в расплаве на момент формирования пространственной структуры. Изменение содержания гель-фракции до 59-71% однозначно свидетельствует о

формировании густо-сетчатой структуры полимерных смесей. Фактически в результате протекания реакции сшивки образуется новый тип полимера, который по своей надмолекулярной структуре и свойствам в корне отличается от исходных компонентов смеси. В конечном итоге в результате сшивания полимерных компонентов в смеси образуется аморфная полимерная композиция ПЭ с ПС с пространственной структурой[135,136].

3.3. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизатора на прочностные свойства композиций на основе полимерных смесей ПА+стирольные пластики

Надо отметить, что, как и в предыдущем разделе, нам необходимо было рассмотреть влияние сшивающего агента и соотношения компонентов смеси ПА+стирольный полимер (без порофора) на их основные физико-механические свойства. В частности, важно было выяснить одновременное влияние сшивающего агента и гидрофобизатора на прочностные свойства, относительное удлинение и содержание гель-фракции в полимерных композициях. Эти исследования необходимы для того, чтобы знать какими свойствами обладают исходные полимерные смеси до того, как они будут переведены до состояния пенополимерного материала. В таблице – 3.6 представлены результаты исследования сшитых полимерных композиций ПА+стирольный пластик. В качестве стирольного пластика использовали ПС, УПС и АБС –сополимеры. Для улучшения совместимости полимеров использовали компатабилизатор – графтсополимер полистирола с привитыми звеньями малеинового ангидрида. Для смеси ПА+АБС использовали компатабилизатор, представляющий собой графтсополимер сополимера стирола с акрилонитрилом (САН) с привитыми звеньями малеинового ангидрида. Анализируя данные, приведенные в этой таблице можно констатировать, что при смешении ПА с ПС увеличение содержания последнего

приводит к закономерному снижению разрушающего напряжения, прочности образцов на изгиб, относительного удлинения. И это понятно, поскольку ПС относится к числу хрупких полимеров. По мере возрастания доли хрупкого

Таблица – 3.6. Влияние соотношения полимерных компонентов в смеси полиамид + стирольный пластик на свойства полимерных смесей. Концентрация компатибилизатора- 5.0 %масс., сшивающего агента ПД = 1.0м.ч., гидрофобизатора (БН) – 5.0 % масс., стеарата цинка – 0.5 % масс.

Соотношение компонентов смеси	Разрушающее напряжение, σ_b , МПа	Прочность на изгиб, σ_u , МПа	Относительное удлинение, %	Гель-фракция, %	Водопоглощение, %
ПА	41.9	55.3	40	65	0.05
ПА/ПС-80/20	36.5	82.0	70	65	0.05
ПА/ПС-60/40	22.7	64.0	33	66	-
ПА/ПС-50/50	12.9	62.0	21	68	-
ПА/ПС-40/60	19.5	33.8	18	64	-
ПА/ПС-20/80	22.1	69.0	5	63	-
ПА/УПС-80/20	42.5	60.3	53	70	0.05
ПА/УПС-60/40	22.0	31.7	31	68	0.02
ПА/УПС-50/50	19.6	27.5	24	66	-
ПА/УПС-40/60	17.2	25.0	18	63	-
ПА/УПС-20/80	18.0	24.6	12	64	-
ПА/АБС-80/20	50.1	82.0	72	71	0.04
ПА/АБС-60/40	44.2	46.4	36	69	0.04
ПА/АБС-50/50	36.6	38.8	28	69	0.01
ПА/АБС-40/60	33.7	36.4	22	68	-
ПА/АБС-20/80	46.0	49.5	15	67	-

компонента в смеси это естественным образом сказывается на ухудшении прочности образцов, о чем подробно было изложено в разделе 2.1.2. При этом следует отметить, что в присутствии гидрофобизатора сам процесс сшивки не способствует заметному ухудшению свойств. При сопоставительном анализе сшитых образцов смеси ПА+УПС и ПА+АБС мы еще раз убеждаемся в достаточно высоком уровне их физико-механических свойств и низких значениях водопоглощения. Это является однозначным свидетельством эффективности использования нефтяного битума в качестве гидрофобизатора.

Можно считать, что одновременное использование в составе полимерных композиций сшивающего агента и гидрофобизатора, открывают перспективную возможность получения на их основе достаточно прочных и стойких к водопоглощению пенополимерных материалов. Раздельное изучение влияния ингредиентов смеси на свойства полимерной композиции позволило с максимальным приближением подойти к получению полимерных материалов с заранее заданными свойствами [135,136].

Таким образом, изучение раздельного влияния процесса сшивания индивидуальных полимеров и их смесей в присутствии и в отсутствии гидрофобизатора и модификаторов показали, что полученные полимеры обладают достаточно хорошими прочностными свойствами. Это обстоятельство имеет весьма важное значение, так как позволяет эту смесь в дальнейшем использовать для получения пенополимерных материалов и сорбентов на их основе. Проведенный комплекс исследований по оценке структуры и свойств модифицированных полимеров положило начало целенаправленному исследованию процесса получения пенополимерных материалов, о чем подробно было изложено в ранее опубликованной монографии «Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решения» [142].

Полученные результаты по данной главе позволяют прийти к следующим выводам:

1. Изучение раздельного влияния ингредиентов на конечные свойства полимерных композиций позволило выявить оптимальные концентрации сшивающего агента, гидрофобизатора и активаторов, при которых достигается максимальный эффект в улучшении конечных свойств в зависимости от соотношения полимерных компонентов.

2. Систематизация исследований в этой области позволила выявить влияние концентрации сшивающего агента на водопоглощение образцов и изменение содержания гель-фракции в составе индивидуальных полимеров и их смесей.

Литература:

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.:Химия. 1980. 304с
2. Van-der Wal A., Verheul A.J., Gaymans R.J. Polypropylene-rubber blends //Polymer. 1999. Vol.40. P.6057- 6065.
3. Аскадский А.А. Один из возможных критериев совместимости. //Высокомолекул.соед. 1999. Т.41А. №12. С.2185-2189.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Основы создания композиционных материалов. Учебное пособие. М.:МИХМ. 1986. 64с.
5. Polyolefin blends. / L. Nwabunba, T. Kyu- Hoboken, New-Jersey. USA: John Wiley&Sons Inc. 2007. 667 p.
6. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем/под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова Думка. 1986. т.2. 376с.
7. Нестеров А.Е., Лебедев Е.В. Модификация полимеров полимерными добавками //Успехи химии. 1989. т.LVIII. №8. С.1384-1403.
8. Азизов А.Г., Асадов З.Г., Ахмедова Г.А. Макромономеры. Баку: Элм. 2009. 388с.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия 1978.
10. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных материалов. М.Химия. 1990. 238с.
11. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров. //Успехи химии, 1997.66.(10). С.972-984.
12. Полимерные смеси. Часть-1. Изд.Мир:М. 1981. 550с./Под ред. Д.Пола и С.Ньюмена.
13. Wang Z. Эффективное взаимодействие между молекулами блоксополимерного компатабилизатора в смесях полимеров//J.Chem.Phys. 2000. V.11. No.15. С.6863-6872.
14. Pludeman E.P. Interfaces in Polymer matrix Composites. Academic Press. New York, London. 1974.

15. Азизов А.Г., Каҳраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. Композиционные материалы на основе стирольных пластиков.// Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2010. №2 (42). С.178-189.
16. Халилов Э.Н., Каҳраманов Н.Т., Мейралиева Н.А. Обзор состояния проблемы использования полимерных композиционных материалов в авиационной и в специальных областях техники.// «Ученые Записки», Национальная Авиац. Академия. 2009. т.11, №2. С.3-9.
17. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Молекулярные полимер-полимерные композиции. некоторые аспекты получения. //Пластические массы. 2003. №12. С.21-25.
18. Брус А.А., Каули Р.Т. Структурные фазовые переходы. М.: Мир. 1998. С.98-105.
19. Сорокина Р.А., Ануфриева Е.В. Химические превращения полимеров. М.:Мир. 1999.С.189-199.
20. Акаева М.М. Влияние агрессивных сред на физико-химические свойства полибутилентерефталата, модифицированного полиэтиленом высокой плотности. Автореф. Дисс. Канд.техн.наук. Кабардино-богдарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Нальчик. 2011г.
21. Акаева М.М., Машуков Н.И. Исследование стойкости к агрессивным средам композиционных материалов на основе ПБТ+ПЭВП. //Пластические массы. 2008. №11. С. 5-7.
22. Акаева М.М., Машуков Н.И. Рентгеноструктурный анализ экспонированных в жидких агрессивных средах ПБТ и композитов ПБТ-ПЭ. /Матер. VII Междунар. научно-техн.конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. 2011.С. 19-22.
23. Канцалиев Т.Р., Шокумова Л.Х., Акаева М.М. и др. Критерии оценки изменения термических свойств термопластов в процессе ускоренных испытаний. /Матер. VI Междунар. научно-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. 2010. С. 187-190.

24. Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Е., Демченко О.В. и др. Привитые сополимеры с химически комплементарными компонентами – особый класс высокомолекулярных соединений. //Успехи химии. 2004. 73. №8. С.877-896.
25. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. Влияние структуры привитых сополимеров полиакриламида к поливиниловому спирту на их устойчивость к термоокислительной деструкции. //Высокомолекулярные соединения. 2004. т.46. №5А. С.839-848.
26. Вундерлих Б.Р. Физика макромолекул. М.: Мир. 1999. 280с.
27. Шилов В.В., Пучков И.И. Структура полимеров. Киев: Наукова Думка. 1995. 225с.
28. Вшивков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В. Термодинамика смесей метилстирольного, изопренового и этиленпропиленового каучуков //Высокомолекулярные соединения. 2003. т.45. №8А. С.1345-1349.
29. Вшивков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В. и др. Термодинамика смесей и растворов изопренового и бутадиенового каучуков.//Высокомолекулярные соединения. 2001.Т.43Б.№2. С.2185.
30. Вшивков С.А., Тюкова И.С., Русинова Е.В. и др. Фазовые диаграммы систем нитрат целлюлозы-бутадиен нитрильные каучуки. //Высокомолек. соединения. 1999.Т.41Б. №6. С.1048-1054.
31. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. Thermodynamics of Polymer Blends under Shear Stress Field / VII European Symp. Polymer Blends. Lyon Villeurbanne. France. 2002. Р. 106.
32. Русинова Е.В., Вшивков С.А. Кристаллизация полиэтилена в деформируемых растворах и смесях с поливинилацетатом и полиэтиленгликолем. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 917-923.
33. Русинова Е.В., Вшивков С.А. Термодинамическая совместимость полиэтиленгликоля с полиэтиленоксидом

- в условиях деформирования. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. с. 823-828.
34. С.А. Гулиев, Н.Я. Ищенко, Р.З. Шахназарли, А.М. Гулиев. Высокопрочные композиции на основе вторичных полиэтилена и полиамида. //Пластические массы. 2008. №9. С.42-43.
35. Wang Y., Na B., Fu Q., Men Y. Shear Induced Shish Kebab Structure in PP and its Blends with LLDPE // Polymer. 2004. V. 45. N. 1. P. 207.
36. Yamasaki Sh., Hikosaka M., Toda A., Wataoka I., Yamada K., Tagashira K. Nucleation and Morphology of Polyethylene under Shear Flow // J. Macromol. Sci. Part B. Physics. 2003. V. 42. N. 3 - 4. P. 499.
37. Zhang X.M., Elkoun S., Ajji A., Huneault M.A. Oriented Structure and Anisotropy Properties of Polymer Blown Films: HDPE, LLDPE and LDPE. // Polymer. 2004. V. 45. N. 1. P. 217.
38. Каҳраманлы Ю.Н., Билалов Я.М., Джәфаров А.С. Влияние бутадиен-стирольного каучука на деформационные свойства полиэтилена и полистирола.//Ученые записки. АГНА. 1999. №1. С.77-80.
39. Ибрагимова А.И., Каҳраманлы Ю.Н., Билалов Я.М. и др. Исследование деформационных свойств материалов на основе смесей полимеров. //Ученые записки, АГНА, Баку, 1999, №2. С.56-59.
40. Каҳраманлы Ю.Н., Билалов Я.М., Джәфаров А.С. Исследование ударной вязкости несовместимых полимерных смесей. // Ученые записки АГНА, Баку, 2000, №1. С. 53-57.
41. Билалов Я.М., Каҳраманлы Ю.С., Джәфаров А.С. Механизм и кинетика кристаллизации несовместимых полимерных смесей. //Известия ВТУЗов Азербайджана. 1999, №1.С.32-38.
42. Каҳраманлы Ю.Н. Исследование влияния межфазных добавок на структуру и свойства полимерных смесей

- полиэтилена с полистиролом./дисс.канд.техн. наук. Баку, 1999, 140с.
43. Danella O.J., Manrich S. Морфология и совместимость в смесях полипропилена с полистиролом. //Высокомолек. соединения. Т.45. №11А. С.1821-1829.
44. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты.//Успехи химии. 2002. 71. №1. С. 5-38.
45. Zhang X.M., Elkoun S., Ajji A., Huneault M.A. Oriented Structure and Anisotropy Properties of Polymer Blown Films: HDPE, LLDPE and LDPE. // Polymer. 2004. V. 45. N. 1. P. 217.
46. Yoon W.J., Myung H.S., Kim B.C., Im S.S. Effect of Shearing on Crystallization Behaviour of Poly(ethylene naphthalate) // Polymer. 2000. V.N. 13. P.4933.
47. Schoukem G. Relationship Between Stress and Orientation Induced Structures During Uniaxe Drawing of Poly(ethylene 2, 6 naphthalate) // Polymer. 1999. V. 40. N. 20. P. 5637.
48. Каҳраманов Н.Т., Аббасов А.М. Химическая модификация полимеров. Баку: Элм. 2005. 334с.
49. Каҳраманов Н.Т., Алиева Р.В. Старение и стабилизация полимеров. Баку: Элм. 2007. 260с.
50. Каҳраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. Свойства композиционных материалов на основе ударопрочного полистирола. //Пластические массы. 2010. №11. С.24-25.
51. Каҳраманов Н.Т., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. Композиционные материалы на основе стирольных пластиков //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2010, 11, 2(42). С.178- 189.
52. Каҳраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. Исследование прочности на изгиб модифицированных образцов АБС-пластиков. //Химические проблемы. 2011. №2. С.346-350.
53. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: изд-во Уральского госуд. Университета.

2001. 314с.
54. Каҳраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. Исследование влияния графтсополимера на ударную прочность АБС-сополимера.// Химические проблемы. 2011. №4. С.559-563.
55. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. /пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского М.:Химия. 1979. 412с.
56. Wang B.B., Wei L.X., Hu G.S. Synergetic Toughness and Morphology of Poly(propylene)/Nylon 11/ Maleated Ethylene-Propylene Diene Copolymer Blends.//J. of Appl. Polymer Science. 2008. V.110. P. 1344-1350.
57. Retolaza A., Eguiazabal J.I., Nazabal J. Structure and Mechanical Properties of Polyamide-6,6/Poly(ethylene terephthalate) Blends.//Polymer engineering and science. 2004. V.44. No8. P.1405-1413.
58. Li B., Zhang X., Zhang Q. Synergistic Enhancement in Tensile Strength and Ductility of ABS by Using Recycled PETG Plastic.//J. of Appl. Polymer Sci. 2009. V.113. P. 1207-1215.
59. Алексеева А.А., Осипчик В.С., Кириченко Э.А. Свойства смесей ударопрочного полистирола с полиэтиленом низкого давления. //Пластические массы. 2003. №12. С.30-34.
60. Рупышев В.Г., Клепцова Л.Г., Виноградский В.О. и др. Получение графт-сополимера АБС-модификатора ударопрочности термопластичных полимеров. //Пластические массы. 2007. №5. С.34-37.
61. Патент России РФ №2044008
62. Гальперин В.М., Бугоркова В.С., Парнес А.Л. и др. Модификация смесей на основе полиэтилена и полистирола. //Пластические массы. 1986. №1. С.32-33.
63. Сугоняко Д.В., Заикин А.Е., Бикмуллин Р.С. Пластификация смеси полипропилена с нитрильным каучуком.//Пластические массы. 2011. №4. С.36-38.
64. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные

- термоэластопласты. М.: Наука. 2004. 173с.
65. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси Спб.:Нот. 2009. 605с.
66. Watanabe K., Takahashi T., Takimoto J.-I, Koyama K. Direct Observation of Crystallization of Polybutene 1 under Low Shear Flow // J. Macromol. Sci. Part -B. Physics. 2003. V. 42. N. 5. P. 1111.
67. Madbouly S.A., Chiba T., Ougizawa T., Inoue T. Shear Effect on the Phase Behaviour and Morphology in Olygomer Blend of Polystyrene / Poly(methyl methacrylate) // Polymer. 2001. V. 42. N. 4. P. 1743.
68. Гусейнова З.Н. Модифицирование композиций ПЭ+ПП различными каучуками в присутствии теллура. //Пластические массы. 2011. №4. С.43-45.
69. Madbouly S.A., Ougizawa T. Rheological Investigation of Shear Induced Crystallization of Poly(e-caprolaktone) // J. Macromol. Sci. Part - B. Physics. 2003. V. 44. N. 2. P. 5759.
70. Велиев Т.М., Зейналова М.Д., Абасов С.А. и др. Механическая прочность композиций полипопилен-полиэтилен низкой плотности, модифицированный этилен-пропиленовым эластомером. /Физика. С.VI. 2000. №2. С.10-13.
71. Абасов С.А., Рамазанов М.А. Прочностные свойства полимеров и композиций на их основе. //Известия НАН Азербайджана. сер. Ф-м. и техн.наук. 2003. №5 (1). С.161-164.
72. Минскер К.С. Необычный термораспад поливинилхлорида в смеси с полиэтиленом. //Высокомолекул. соед. сер.Б. 2000.т.42.№2. С.372-376.
73. Ливанова Н.М., Попов А.А., Карпова С.Г. и др. Озоностойкость вулканизатов смесей бутадиен-нитрильных каучуков с поливинилхлоридом. //Высокомолекул. соед. сер А. 2000. т.42.№6. С.1002-1008.
74. Алиев А.А., Леднева О.А., Попов А.А. Структура и электрические свойства смесевых композиций полимеров.//Пластические массы. 2005. №12. С.12-21.

75. Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Яровая Н.В. Межфазная область в компатibilизированных взаимопроникающих сетках на основе полиуретана-полистирола. //Высокомолекул. Соед. сер.А. 2005. т.47. №8. С.1535-1544.
76. Алексеева Т.Т., Грищук С.И., Липатов Ю.С. Кинетика образования взаимопроникающих полимерных сеток (полиуретан-полистирол) в присутствии совмещающих добавок. //Высокомолекул.соед. 2005. т.47А. №3. С.461-465.
77. Ao Y.H., Sun S.L., Tan Z.Y. Compatibilization of PP/EPDM Blends by Grafting Acrylic to Polypropylene and Epoxidizing the Diene in EPDM.//J.of Appl. Polymer Sci. 2006. V.102. P.3949-3954.
78. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова Думка.1980. 456с.
79. Lopez Manchado M.A., Biogiotti J., Torre L. Polypropylene kristallization in an ethylene-polypropylene-diene rubber matrix. //J. of Therm. Anal. And Calorimetry. 2000.V.16. P.437-450.
80. D'Orazio L., Cecchin G. Izotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: effect of composition on rheology, morphology and properties of injection moulded samples. //Polymer.2001. V42. P.2675-2684.
81. Алигулиев Р.М., Мартынова Г.С., Хитеева Д.М. О природе монокристаллических образований и их взаимосвязи со свойствами этилен-пропиленовых эластомеров. //Высокомолек. соед. 1986. Т.28А. №7. С. 1452-1457.
82. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт. 1994. 367с.
83. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. Учебное пособие. М.: Высшая школа
84. Мясникова Ю.В., Шибяева Л.С., Болеева Д.В. и др. Кристаллизация полипропилена модифицированного синтетическим этилен-пропиленовым тройным каучуком //Пластические массы. 2008. №10. С.16-19.

85. Кимельблат В.И., Волков И.В. Релаксационные характеристики расплавов полимеров и их связь со свойствами композиций. Казань: КГТУ. 2006. 187с.
86. Musin I.N., Sukhanov P.P., Kimelblat V.I. Investigation of Polyolefines Synergetic Blends by the Impulse NMR Method.//Russian polymer news. 2002. V.7. No.3. P.20-26.
87. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: изд-во Уральского гос. Университета. 1993.
88. Lopez Manchado M.A., Biogiotti J., Torre L. Polypropylene kristallization in an ethylene-polypropylene-diene rubber matrix.//J. of Therm. Anal. And Calorimetry. 2000. V.16. P.437-450.
89. Тин Маунг Тве, Болеева Д.В., Мамонова И.Ю. и др. Изучение свойств полипропилена, модифицированного этиленпропиленовыми каучуками. //Пластические массы. 2007. №2. 36-39.
90. Ахметханов Р.М., Вольфсон С.И. Минскер К.С. Термоэластопласти на основе этилен-пропиленового каучука в сочетании с некоторыми полимерами. //Пластические массы 2003. №4. С.16.
91. Nvabunba D., Kyu T. Polyolefin blends// Hoboken, New Jersey. USA, John Wiley-Sons Inc., 2007. 667p.
92. Karian H.G. Handbook of polypropylene and polypropylene composites //New York, USA: Marcel Dekker Inc., 2003. 741p.
93. Nevatia P., Banerjee T.S., Dutta B. Thermoplastic elastomers from reclaimed rubber and waste plastics.//J.Appl. Polym. Sci. 2002. V.83. No.7. P.2035-2042.
94. Каҳраманов Н.Т., Багирова Ш.Р., Алиева Р.В. Исследование влияния компатибилизаторов на физико-механические свойства стирольных пластиков./12-й Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». т.3. часть-1. с.197-199. 2011.8-10 декабря. Санкт-Петербург.

95. Каҳраманов Н.Т., Багирова Ш.Р., Алиева Р.В.
Современные подходы к улучшению совместимости и
свойств различных типов полимерных композиционных
материалов. /Республиканская научная конференция,
посвященная 85 летнему юбилею академика
Т.Н. Шахтахтинского. 27-28 октября 2011.
96. Сеидов Н.М. Новые синтетические каучуки на основе
этилена и α -олефинов. Баку: Элм. 1981. 193с.
97. Караева А.А., Гончарук Г.П., Серенко О.А. и др. Свойства
композитов на основе полиэтилена и смешанного
эластомерного наполнителя. //Пластические массы. 2008.
№3. С.26-28.
98. Серенко О.А., Баженов С.Л., Крючков А.Н. и др.
Резинопласти – новый класс дисперсионнаполненных
композиционных материалов. //Химическая
промышленность. 2003. №7. С.34-39.
99. Серенко О.А., Караева А.А., Гончарук Г.П. и др. Влияние
адгезионного взаимодействия между матрицей и
наполнителем на свойства композитов на основе
полиэтилена низкой плотности.//Высокомолекул. соед.
2008. Т.50А. №7. С.1433-1437.
100. Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В., Прут
Э.В. Влияние условий получения резинопластов на основе
резиновой крошки и ПЭНП на их механические свойства.
//Пластические массы. 2002. №1. С.38-39.
101. Нестеренкова А.И., Осипчик В.В. Модификация
полипропилена для получения изделий методом
термоформования.//Пластические массы. 2006. №4. 15-17.
102. Скачкова В.К., Ерина Н.А., Чепель Л.М., Э.В.Прут.
Термоокислительная стабильность и морфология смесей
полипропилена, каучуков и парафинового масла.
//Высокомолекул.соед. 2003. Т.45А. №12. С.2040-2046.
103. Maiti M., Patel J., Naskar K. Influence of various crosslinking
systems on the mechanical properties of gas phase EPDM/PP
thermoplastic vulcanizates. //J.of Appl. Polymer science.2006.
V.102. P.5463-5471.

104. Wang Z., Zhoub S., Hub Y. Intumescence flame retardation and silane crosslinking of PP/EPDM elastomer//Polym.Adv. Technol. 2009. V.20. P.393-403.
105. Murillo A.E., Lopez B.L. Study of the impact resistance of physically and dynamically vulcanized mixture of PP/EPDM. //Macromol. Symp. 2006. V.242. P. 131-139.
106. Новокшонов В.В. Композиции с улучшенными деформационно-прочностными свойствами на основе смесей термопластичных полиолефинов с каучуками. Дисс. Канд.техн.наук. Казань. КХТИ. 130с.
107. Новокшонов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и характеристик полимеров. //Пластические массы. 2009. №5. С.7-11.
108. Новокшонов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Синергизм в смесях ПП/ЭПК./Структура и динамика молекулярных систем. Сб. тезисов. Йокшар-Ола: Марийский государственный технический университет. 2009. С.158.
109. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере реакторе.//Успехи химии. 70. (1). 2001. С.72-86.
110. Иванов В.П. Оптимизация (модификация) макромолекулярной структуры полиолефиновых композиций с целью увеличения статистической выносливости. Дисс...Канд. Техн. Наук. Казань:КХТИ. 2005. 121с.
111. Somani R.H., Yang L., Hsiao B.S., Truitwala H. Nature of Shear induced Primary Nuclei in i-PP Melt // J. Macromol. Sci. Part - B. Physics. 2003. V. 42. N. 3-4. P. 515.
112. Watanabe K., Suzuki T., Masubushi Y., Tanigushi T., Takimoto J., Koyama K. Crystallization Kinetics of Polypropylene under High Pressure and Steady Shear Flow //Polymer. 2003. V. 44. N. 19. P. 5843.
113. Каҳраманов Н.Т., Сеидов Н.М., Каҳраманлы Ю.Н., Алексеева Л.Н. Исследование совместимости эластомеров

- различной полярности. // Химические проблемы, 2004, №3, 67-72.
114. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты. //Пластические массы, 2012, №4, с.32-39.
115. Suvorova A.I., Smirnova E.A., Tyukova I.S. Melt rheology of Biodegradable blends formed from copolymers and polysaccharides. //GVC/DECHEMA Jahrestagung 2005. Wiesbaden (Deutschland), P1-05, s.25.
116. Каҳраманов Н.Т., Каҳраманлы Ю.Н. Использование вторичного сырья в производстве полиэтиленовых труб. //Азербайдж.химич.журн., 2006, №2, с.158-160.
117. Каҳраманлы Ю.Н. Состояние проблемы по модификации и исследованию несовместимых полимерных композиционных материалов. /11-я Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург. 27-29 апреля 2011г. Т.4, с.185-187.
118. Каҳраманлы Ю.Н., Азизов А.Г. Исследование влияния компатабилизаторов на совместимость и прочностные свойства полимерных смесей на основе ПА и стирольных пластиков. /Республиканская научная конференция, посвященная 85 летнему юбилею академика Т.Н. Шахтахтинского. 27-28 октября 2011г. с.259-261.
119. Каҳраманлы Ю.Н., Билалов Я.М., Азизов А.Г. Прочностные свойства несовместимых полимерных смесей на основе полиамида и полистирола. //Пластические массы, 2012, №2, с. 7-11.
120. Каҳраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Билалов Я.М., Алиева Р.В. Совместимость и прочностные свойства полимерных смесей на основе ПА и УПС.// Известия ВТУЗов Азербайджана, 2012, №2, (78), с.26-30.
121. Каҳраманлы Ю.Н., Мартынова Г.С. Компактибилизаторы для несовместимых полимерных смесей полиамида с полимерами стирола. /Всероссийская конференция «Современные проблемы химической науки и образования». г.Чебоксары. 2012г., 19-20 апреля. С.41.
122. Каҳраманлы Ю.Н., Халилов Э.Н., Пашаев М.Р., Алыев М.Ю. Исследование совместимости и прочностных свойств

- полимерных смесей на основе полиамида и АБС-пластика.
//Азербайджанский химический журнал. 2012. №2. С.110-115.
123. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, 436с.
124. Шумский В.Ф. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев.:Наукова Думка, 1986,т.2, 279с.
125. Мелкумов А.Н., Текутьева З.Е., Ляпко А.П. и др. Взаимное влияние компонентов и вязкоупругие свойства систем ПС+ПЭВД. //Пластические массы, 1987, №1, с.20-22.
126. Гладышев Г.П., Ершов Ю.А. Полимерные материалы. М.:Химия, 2001, 210с.
127. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.:Химия, 2001, 260с.
128. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998, 40с.
129. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата:Наука, 1987,264с.
130. Каҳраманлы Ю.Н., Билалов Я.М. Исследование свойств несовместимых полимерных смесей модифицированных компатибилизатором. //Пластические массы, Москва, 2011, №6, с.53-58.
131. Каҳраманлы Ю.Н., Мартынова Г.С. Влияние графтсополимеров на структуру и свойства несовместимых полимерных смесей на основе рандом полипропилена и стирольных пластиков. /Материалы 8-й Международной научно-практической конференции «Новости передовой науки-2012» 17-25 май 2012. т.21. С.55-57. София. Болгария.
132. Каҳраманлы Ю.Н., Халилов Э.Н., Ахмедов В.Н., Алыйев М.Ю. Создание композиционных материалов на основе несовместимых полимерных смесей полиэтилена и ударопрочного полистирола. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2011, т.12(48), №4, с.272-279.
133. Каҳраманлы Ю.Н. Физико-механические свойства модифицированных полимерных смесей на основе ПЭ и АБС-пластика. //Химические проблемы, 2012, №1, с.83-87.
134. Бойко Ю.М. Адгезионное взаимодействие между застеклованными аморфными полимерами. /Автореферат дисс...докт.ф-м.наук. 2011, Санкт-Петербург, Физико-технический институт А.Ф. Иоффе РАН.
135. Каҳраманлы Ю.Н., Азизов А.Г. Влияние концентрации

сшивающего агента и гидрофобизатора на физико-механические свойства полимерной композиции.

/Республиканская научная конференция, посвященная 100 летнему юбилею академика А.М. Кулиева. июнь 2012г. ИХП. Баку, С.68.

136. Каҳраманлы Ю.Н., Азизов А.Г., Халилов Э.Н. Влияние концентрации сшивающего агента и гидрофобизаторов на физико-механические свойства полимеров.// Elmi Məstciələr. Milli Aviasiya Akademiyası. 2012. Cil.14, №2, s. 30-36.
137. Улитин Н.В., Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я. Некоторые вязкоупругие свойства плотносшитых сетчатых полимеров. Теоретический расчет. //Пластические массы, 2012, №2, с.34-39.
138. Улитин Н.В. новый подход к формализации вязкоупругой податливости сетчатых полимеров с высокой степенью сшивки. //Пластические массы, 2011, №6, с.33-36.
139. Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010, 352с.
140. Лямкин Д.И., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н. и др. Влияние способа сшивания на стабильность химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии. //Пластические массы, 2012, №2, с.25-28.
141. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.:Химия, 1984, 152с.
142. Каҳраманлы Ю.Н. «Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решения». Баку:Элм, 2012, 305с.