

*С. В. Сайтарлы<sup>а\*</sup>, Л. С. Дзюбенко<sup>б</sup>, В. П. Плаван<sup>б</sup>, Ю .Н. Пушкарёв<sup>а</sup>,  
А. А. Сапьяненко<sup>б</sup>, П. П. Горбик<sup>б</sup>*

<sup>а</sup>Национальный университет “Одесская политехника”, Одесса, 65044 Украина  
<sup>б</sup>Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины им. А. А. Чуйко,  
Киев, 03164 Украина

<sup>б</sup>Киевский национальный университет технологий и дизайна, 01011 Украина

## **ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ, ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

*S. Saitarly\*, L. Dzubenko, V. Plavan, Yu. Pushkarev, A. Sapyanenko, P. Gorbyk*

### **INFLUENCE OF A FILLER ON THE STRUCTURE, THERMAL STABILITY, AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON A MODIFIED POLYPROPYLENE**

**Keywords:** polypropylene, calcite concentrate, polyolefin elastomer, thermal stability, mechanical properties

The effect of a filler on the structure, thermal stability, strength, elongation, and impact strength before and after freezing in compositions based on polypropylene modified with a polyolefin elastomer is considered. It is found that the presence of filler reduces the effective activation energy of the thermooxidative destruction of composites and the technological characteristics of thermal stability, which indicated a decrease in the structuredness of the system. The study showed a tendency to increase the melting and crystallization temperatures of polypropylene with a filler content of up to 20 wt%, as well as to a certain narrowing of the temperature range of melting and crystallization with increasing calcite concentration. This was probably associated with the formation of polymer crystallites more uniform in size. It is found that, at a filler content up to 5 wt%, modified calcite particles can serve as additional nucleators. This was reflected in the increasing strength and impact strength by 5 and 6%, respectively, compared with those of the unfilled one.

---

\*Автор, с которым следует вести переписку: [svetlanasaitarly@gmail.com](mailto:svetlanasaitarly@gmail.com)  
Corresponding author: [svetlanasaitarly@gmail.com](mailto:svetlanasaitarly@gmail.com)

**Ключевые слова:** полипропилен, концентрат кальцита, эластомер полиолефиновый, термостойкость, свойства механические

Исследовали влияние наполнителя на структуру, термостойкость, прочность, относительное удлинение, ударную вязкость до и после замораживания композиций на основе полипропилена, модифицированного полиолефиновым эластомером. Определено, что введение наполнителя снижает эффективную энергию активации термоокислительной деструкции композитов и технологические характеристики термостойкости, что свидетельствует о снижении структурированности в системе. Установлена тенденция к повышению температур плавления и кристаллизации полипропилена при содержании наполнителя до 20% по массе, а также к некоторому сужению температурного интервала плавления и кристаллизации с увеличением концентрата кальцита, что, вероятно, связано с формированием более однородных по размерам кристаллитов полимера. Выявлено, что при содержании наполнителя до 5% по массе модифицированные частицы кальцита могут служить дополнительными нуклеаторами, что отражается на повышении показателей прочности и ударной вязкости на 5 и 6% соответственно по сравнению с ненаполненной композицией.

## Введение

Одним из важных направлений создания полимерных композитных материалов с заданным комплексом свойств является сочетание термопластов с эластомерами, в результате чего получают термоэластопласты. Такие композиции среди прочих преимуществ обладают повышенной ударной прочностью и морозостойкостью, могут перерабатываться на стандартном оборудовании для пластмасс. Полипропилен разных модификаций занимает ведущие позиции в изготовлении функциональных изделий различного назначения. При совместном введении наполнителя и эластомера в полипропилен при определенных соотношениях между компонентами и использовании подходящего способа компаундирования можно получить композиты с заданным комплексом физико-механических характеристик.

В последние годы в промышленном масштабе выпускают разнообразные металлоценовые полиолефиновые эластомеры с улучшенными структурными характеристиками по сравнению с традиционными каучуками. Исследование влияния новых эластомеров на физико-механические, эксплуатационные и технологические свойства с целью выяснения возможности замены традиционных эластомеров металлоценовыми является актуальной задачей. В [1, 2] показано, что введение в полипропилен металлоценового этиленпропиленового эластомера при содержании 10, 15, 20, 30% по массе приводит к значительному увеличению его ударной прочности и удлинения при разрыве. Однако при этом снижаются модуль упругости и предел текучести при растяжении.

Значительный интерес представляет модификация полипропилена добавлением таких эластомеров как отдельно, так и совместно с наполнителями различной природы. Для разработки наполненных полимерных композиций необходимо определить влияние каждого из компонентов на технологические и эксплуатационные свойства, выбрать рациональный состав и определить технологические параметры получения полимерного материала.

Физико-механические свойства полимерных материалов определяются структурой на молекулярном и надмолекулярном уровнях [3]. Изменения в молекулярной структуре полимеров приводят к мультифазности системы, усложнению кристаллизационного поведения и существенному изменению свойств. Совместное введение наполнителя и эластомера за счет изменения типа фазового разделения позволяет регулировать надмолекулярную структуру и, как следствие, физико-механические свойства полученных композитов.

Влияние модификатора на свойства полимерного материала проявляется не только в твердом состоянии, но и в расплаве [4], так как полимеры способны сохранять надмолекулярные образования при температурах, превышающих их температуру плавления. Поэтому исследование влияния содержания наполнителя на надмолекулярную структуру композитов актуально, в том числе для высоконаполненных композиций на основе модифицированного полипропилена (PP) различного применения. Методом дифференциального термического анализа можно определить влияние содержания добавок на температурные характеристики фазовых переходов, а именно на температуры плавления и кристаллизации, связанные с размерами кристаллитов, на температурный интервал этих переходов, характеризующий разброс кристаллитов по размерам.

### **Анализ исследований и публикаций**

Сочетание полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с совершенно новыми эксплуатационными свойствами [5]. Из большого количества минеральных наполнителей карбонат кальция является наиболее используемым благодаря его доступности и низкой стоимости [6, 7]. Однако несовместимость его высокоэнергетической гидрофильной поверхности с низкоэнергетической поверхностью гидрофобных полимеров, таких как полиэтилен и полипропилен, является проблемой. Для того чтобы повысить эффективность наполнителей, производится специальная обработка их поверхности [8, 9].

Известно, что эластомеры, кроме придания определенных эксплуатационных свойств, действуют как компатибилизаторы, усиливающие специфическое межмолекулярное взаимодействие полимерной матрицы и наполнителя, т.е. улучшают их совместимость [10, 11]. В [12] показано, что введение 30% по массе модифицированного каолина повышает термическую стабильность композиций примерно на 20 °С по сравнению с чистым полимером. Реологические исследования таких композиций показали, что поверхност-

ная обработка каолина полиэдральным олигомерным силсесквиоксаном приводит к снижению вязкости, что может облегчить их переработку.

В работе [13] показано, что для улучшения механических и термических свойств композитов полипропилена с привитым малеиновым ангидридом в качестве наполнителя добавляют каолин, модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Добавление наполнителя в количестве 2% по массе способствовало повышению термостабильности композитов, при этом ударная вязкость повышается на 30%, прочность и относительное удлинение при разрыве — на 12 и 14% соответственно по сравнению с ненаполненным композитом.

Количество наполнителя напрямую влияет на физико-механические свойства композита. В [14] исследовали влияние разной степени наполнения наноглиной, тальком и карбонатом кальция на вторичный полипропилен, наполненный древесной мукой. В качестве связующего агента в композициях использовали полипропилен с привитым малеиновым ангидридом, как смягчающий агент использовали парафиновый воск. Образцы, содержащие 7% по массе карбоната кальция, показали наивысшие значения прочности. Добавление 3% по массе талька обеспечивает повышение температуры охлаждения и кристаллизации. В результате термического анализа определили, что каждый из наполнителей повышает температуры плавления, энтальпии и кристаллизации по сравнению с ненаполненными образцами. Это свидетельствует об улучшении взаимодействия на границе раздела фаз между ингредиентами композита, что повышает совместимость наполнителей и полимерной матрицы.

По результатам исследований [15] обнаружено, что образцы РР, содержащие более 8% по массе высокомолекулярного полиоктена, обладают более высокой ударной вязкостью по Изоду, чем исходный РР. Модификация РР полиоктеном вызывает существенное повышение показателя текучести расплава, которое объясняется хорошей совместимостью с РР и сильным пластифицирующим действием модификатора. С увеличением содержания полиоктена температуры плавления и кристаллизации модифицированного РР не изменяются, из чего можно сделать вывод, что модифицирующая добавка не влияет на структуру РР. Введение модификатора позволяет также снизить температуру переработки РР и повысить производительность экструзионного оборудования на стадии получения изделий.

Пероксидная обработка РР [16] при низких концентрациях добавок позволяет в широком диапазоне регулировать показатель текучести расплава и получать РР для литья тонкостенных изделий. Исследование теплофизических свойств образцов РР, модифицированного пероксидами, показало, что их введение приводит к снижению температуры плавления (со 176 до 168 °С) и повышению температуры кристаллизации (со 105 до 111—112 °С). Кристалличность полимера при этом существенных изменений не претерпевает.

**Постановка проблемы.** Исследование взаимосвязи молекулярной структуры композита на основе РР, модифицированного металлоценовым пропиленэтиленовым эластомером и наполненного меловым концентратом, с физико-механическими характеристиками является актуальным для разра-

ботки материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

По результатам предыдущих исследований авторами [17] установлено, что при увеличении количества наполнителя от 5 до 50% по массе вязкость композиции во всем диапазоне концентраций и напряжений сдвига снижается, что противоречит традиционным закономерностям течения расплавов, наполненных твердыми добавками, для которых типично повышение вязкости. Неординарное реологическое поведение связано с наличием на поверхности частиц наполнителя длинных углеводородных цепей стеарата кальция и обусловлено тем, что эмульгирующее действие стеарата кальция преобладает над загущающим эффектом твердого наполнителя. Но не исследованным остается влияние наполнения концентратом кальцита в широком диапазоне концентраций на процесс термоокислительной деструкции и структуру РР, модифицированного полиолефиновым эластомером, а также их взаимосвязь с физико-механическими свойствами композитов.

Новизна работы обусловлена синергетическим эффектом от использования пропиленэтиленового эластомера, синтезированного по современной технологии на металлоценовых катализаторах [18], и специальным образом обработанного минерального наполнителя, который оказывает дополнительное пластифицирующее влияние на РР. Такой эффект позволяет получить высоконаполненные полимерные материалы с возможностью регулирования их физико-механических, реологических свойств и термической стабильности.

Цель работы — установить влияние концентрата кальцита на структуру и термостойкость композитов на основе РР, модифицированного пропиленэтиленовым эластомером, методом дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ); определение взаимосвязи термических характеристик композитов с их физико-механическими свойствами.

## 2. Методология исследований

В качестве объекта исследования использовали модифицированные наполненные смеси на основе изотактического полипропилена (РР) марки 21030 (плотность 921 кг/м<sup>3</sup>, ПТР = 2,5—4 г/10 мин). Как модификатор использовали полиолефиновый эластомер (ЕР) марки “Vistamaxx 6202” (“ExxonMobil”, США), который представляет собой блок-сополимер, состоящий из повторяющихся блоков изотактического пропилен с нерегулярным распределением этилена (15%). Полиолефиновый эластомер характеризуется эластичными свойствами, легкостью в переработке и совместимостью с широким спектром материалов. Данный эластомер подходит для компаундирования с полиолефинами для создания материалов с балансом эксплуатационных свойств, а также для термопластичного компаундирования, требующего хорошего распределения и диспергирования наполнителя [19]. Как наполнитель исполь-

зовали концентрат кальцита (СС) марки 1ТК (ООО “Техноком”, Украина) со средним размером частиц 2,5 мкм (содержание частиц с максимальным размером 20 мкм — 1,5%). В состав СС входит обработанный стеариновой кислотой карбонат кальция и полиолефин (органическая часть 24% по массе). В результате обработки карбоната кальция образуется стеарат кальция, в молекуле которого есть неполярный “хвостик” в виде цепи стеариновой кислоты на поверхности молекулы. Такая обработка способствует повышению совместимости наполнителя с гидрофобным полимером, что положительно влияет на физико-механические характеристики [20, 21].

Смешивание компонентов с последующим гранулированием стренговым способом осуществляли с помощью экструдера ЧП 27х30 при температурах по зонам 155—210—200—200 °С и частоте вращения шнека 45 об/мин. Содержание СС в полученных композитах 5—50% по массе.

Определение прочности при растяжении и относительного удлинения проводили по ISO 527-2:2012, определение ударной вязкости — по ISO 179-1:2010. Морозостойкость композиций определяли как показатель ударной вязкости после замораживания образцов на протяжении 30 сут при температуре –18 °С. Точность методов определения механических характеристик ± 5%.

С целью оценки влияния СС на фазовые переходы РР в композитах на его основе, на их термостабильность применяли метод ДТА и ДТГ. Термограммы записывали с помощью дериватографа Q-1500 D (“МОМ”, Будапешт). Для исследования использовали платиновые тигли, в качестве эталона использовали порошок  $Al_2O_3$ . Термограммы процесса плавления экструдатов регистрировали при скорости нагрева 5 °С/мин от комнатной температуры до 225 °С (в пределах температурной шкалы 250 °С), после чего записывали кривые кристаллизации расплава при скорости охлаждения 1,5 °С/мин. Вес навески около 350 мг. По термограммам определяли температуры начала плавления полимера  $T_{m0}$ , плавления  $T_m$ , окончания плавления  $T_{mf}$ , а также температуры начала кристаллизации  $T_{c0}$ , кристаллизации  $T_c$ , температуры окончания кристаллизации РР  $T_{cf}$ .

Энтальпию плавления  $\Delta H$  определяли по методике, описанной в [22]. Для ее расчета проводили калибрование площади пиков по *n*-аминобензойной кислоте, энтальпия плавления которой 36,3 кал/г. Степень кристалличности  $X_c$  (%) рассчитывали, исходя из энтальпии плавления полностью кристаллического полимера, по формуле

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{ref}} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{ref}$  — теплота плавления полностью кристаллического полимера, для РР равна 62 кал/г;  $\Delta H_m$  — теплота плавления данного образца.

Устойчивость композитов к термоокислительной деструкции оценивают по величине энергии термоокислительной деструкции  $E_a$ . Энергию активации термоокислительной деструкции определяли по методике, описанной в [23]. Для расчета величины  $E_a$  и определения температурных

характеристик термостойкости регистрировали дериватограммы в пределах температурной шкалы 500 °С со скоростью нагрева 5 град/мин. Расчет величины  $E_a$ , основанный на математической обработке кривой термограммы с использованием метода двойного логарифмирования Бройдо [24], выполняли по формуле

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100-\Delta m}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \text{const}, \quad (2)$$

с температурами внутри интервала разложения вещества, где  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \cdot 10^3$  кДж/(моль · К).

### 3. Результаты и их обсуждение

Рассчитанные значения энергии активации экструдатов и исходных компонентов представлены в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, эффективная энергия активации термоокислительной деструкции ЕР несколько ниже, чем РР (80,8 и 87,3 кДж/моль соответственно), что может быть связано с нарушением микротактичности цепи РР и аморфным состоянием ЕР. С увеличением количества наполнителя в композициях РР+ЕР+СС эффективная энергия активации незначительно снижается. Это свидетельствует о том, что в присутствии модификатора и наполнителя связанность в системе снижается.

Для более полной характеристики термостойкости композиций определены температурные показатели термостойкости (см. табл. 1). Из приведенных данных видно, что введение ЕР, а также одновременно СС и ЕР несколько понижает показатели термостойкости композитов.

Для исследования влияния содержания наполнителя и модификатора на температурные характеристики фазовых переходов на основе РР

Табл. 1

Энергия активации термоокислительной деструкции и температурные характеристики термостойкости композиций и отдельных компонентов

Состав композиции, % по массе			Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	Температура начала потери массы, °С	Температура поте- ри 5% массы, °С
РР	ЕР	СС			
100	-	-	87,3	255	295
-	100	-	80,8	230	290
-	-	100	62,2	240	295
95	5	-	77,9	235	285
90	5	5	76,4	237	280
65	5	30	76,2	237	280
45	5	50	75,8	240	285

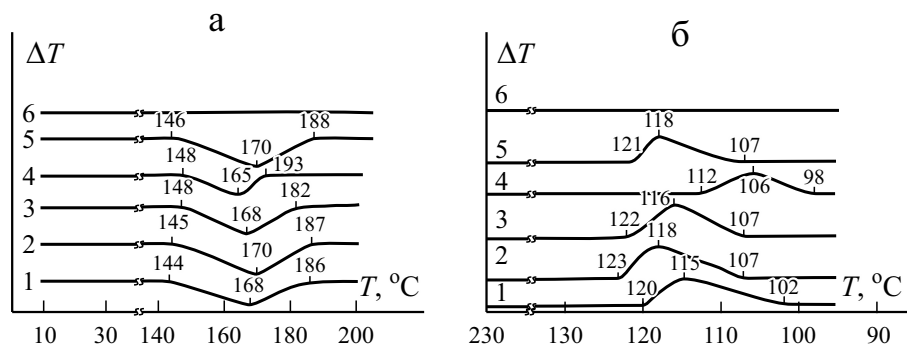


Рис. 1. Термограммы плавления (а) и кристаллизации (б) для композитов на основе РР: 1 — РР; 2 — РР +5% по массе СС; 3 — РР +50% по массе СС; 4 — СС; 5 — РР +5% по массе ЕР; 6 — ЕР.

регистривали термограммы плавления и кристаллизации в пределах температурной шкалы 250 °С (рис. 1).

На кривой ДТА нагревания ЕР (кривая б рис. 1—а) отсутствует тепловой эффект плавления, а на кривой ДТА охлаждения (кривая б рис. 1—б) отсутствует тепловой эффект кристаллизации, что свидетельствует о том, что исходный ЕР при данных условиях нагрева и охлаждения является аморфным. Отсутствие тепловых эффектов плавления и кристаллизации указывает на то, что они не могут прямо влиять на величину  $\Delta H$  фазового перехода РР.

Введение модификатора может оказывать влияние опосредованно через изменения в структуре на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Степень кристалличности  $X_c$  рассчитывали при допущении, что содержание РР как полимера-основы в СС составляет 20% по массе. Поэтому рассчитанные значения  $X_c$  являются относительными и могут указывать лишь на тенденцию изменения в сторону увеличения или уменьшения данного показателя от введения СС (табл. 2).

Из данных таблицы видно, что СС в зависимости от содержания влияет на процессы плавления и кристаллизации РР в композитах на его основе. При одновременном присутствии СС и ЕР тенденция к повышению значений  $T_m$  и  $T_c$  полипропилена при невысоком (5% по массе) и среднем (10—20% по массе) содержании СС, а также к некоторому сужению температурного интервала плавления и кристаллизации с увеличением содержания сохраняется. Сужение температурного интервала фазовых переходов связывают с формированием кристаллитов полимера, более однородных по размерам [25]. Также с увеличением содержания СС в композиции увеличивается и содержание привитых цепей стеарата кальция [17], следовательно, усиливается также их пластифицирующее влияние. При низком содержании СС модифицированные частицы кальцита, вероятно, могут служить дополнительными нуклеаторами — веществами, способными изменять надмолекулярную структуру.



Табл. 2

Влияние концентрата кальцита на температурные характеристики фазовых переходов и степень кристалличности РР для композитов на его основе

Состав полимерного материала, % по массе			Температурные характеристики фазовых переходов									
			Плавление ( $T$ , °С)				$X_c, \%$	Кристаллизация ( $T$ , °С)				$X_c, \%$
РР	ЕР	СС	$T_{mo}$	$T_m$	$T_{mf}$	$\Delta T_m$		$T_{co}$	$T_c$	$T_{cf}$	$\Delta T_m$	
100	-	-	144	168	186	42	12,3	120	115	102	18	31,9
-	-	100	148	165	173	25	-	110	106	98	12	-
95	5	-	146	170	188	42	12,0	121	117	105	16	28,8
90	5	5	146	170	190	44	13,1	122	117	106	16	31,3
85	5	10	146	171	187	41	12,9	122	117	106	16	31,3
75	5	20	145	170	187	42	12,2	121	116	105	16	32,5
65	5	30	143	168	183	40	12,5	122	117	106	16	28,9
55	5	40	142	168	181	39	12,5	121	116	106	15	31,7
45	5	50	141	168	180	39	14,3	121	116	106	15	37,2

В работе [26] исследовано влияние нуклеатора (соли органической кислоты) на термофизические и физико-механические свойства РР. Авторы полагают, что микроструктура РР не меняется, так как не изменяется температура плавления. Изменения надмолекулярной структуры образцов РР под действием искусственных зародышей структурообразования проявляется в изменении прочности, твердости, жесткости и других свойств полимера. Упорядочение надмолекулярных структур РР проявляется на кривых ДСК в повышенном тепловом эффекте плавления. В данной работе, вероятно, молекулы стеарата кальция осуществляют пластифицирующее влияние на границе раздела, которое частично нивелирует действие нуклеатора, благодаря чему влияние на кристаллическую структуру оказывается минимальным.

Мягкое влияние СС и ЕР на формирование кристаллической структуры РР в композитах обусловлено, по-видимому, пластифицирующим влиянием компонентов СС и эластомера на кристаллизацию РР с образованием структур ядро—оболочка в матрице РР.

В интервале средних и высоких концентраций СС в композиции, когда может формироваться пространственная сетка из модифицированных стеариновой кислотой частиц наполнителя, преобладающим может быть пластифицирующее влияние стеарата кальция и РР как основы СС.

На процесс структурообразования влияет повышение способности модифицированного кальцита к диспергированию, т.е. к равномерному распределению частиц в полимерной среде даже при высоком содержании СС. Равномерность распределения частиц обеспечивалась тщательным перемешиванием в двухшнековом экструдере.

Введение наполнителя может оказывать влияние опосредованно через изменения в структуре на молекулярном и надмолекулярном уровнях полипропилена [27]. Из данных рис. 1 и табл. 2 видно, что модификатор и

наполнитель в целом оказывают незначительное влияние на степень кристалличности, вероятно, из-за влияния факторов, которые в разных интервалах концентраций могут действовать в противоположных направлениях.

В данной работе в качестве наполнителя применяли обработанный стеариновой кислотой концентрат кальцита. Это, очевидно, приводит к  $\beta$ -нуклеации РР, что согласуется с мнением авторов работы [28]. О закреплении на поверхности частиц  $\text{CaCO}_3$  остатков стеариновой кислоты свидетельствует понижение поверхностной энергии частиц кальцита с 70—100 до 20—30 мДж/м<sup>2</sup> [8], что соизмеримо с поверхностной энергией РР 31 мДж/м<sup>2</sup> [29]. Вследствие снижения поверхностной энергии частиц кальцита ослабляется взаимодействие между ними, а значит, улучшается диспергирование и уменьшается агрегация частиц в композиции [13]. В граничных слоях полимера, которые образуются вокруг частиц наполнителя, возможно появление свободного объема, что увеличивает подвижность участков макромолекул. При этом частицы концентрата кальцита могут лучше заполнять трещины и пустоты за счет круглой формы в отличие от глинистых наполнителей и талька [14], что приводит к улучшению физико-механических свойств композитов.

В исследовании [30] при введении эластомеров разной полярности в смесь РР/необработанный  $\text{CaCO}_3$  доказано, что использование неполярного этиленоктенового сополимера обуславливает образование структуры с разделным диспергированием частиц эластомера и наполнителя в полипропиленовой матрице. В то же время использование полярного сэвилена вместо этиленоктенового сополимера приводит к инкапсуляции частиц  $\text{CaCO}_3$  эластомером. Следует отметить, что температура стеклования композитов с неполярным сополимером повышалась с увеличением количества наполнителя, что свидетельствует о взаимодействии наполнителя и полипропиленовой матрицы. В тройной гетерогенной системе РР/эластомер/наполнитель может одновременно существовать три поверхности раздела: РР/эластомер, РР/наполнитель, эластомер/наполнитель.

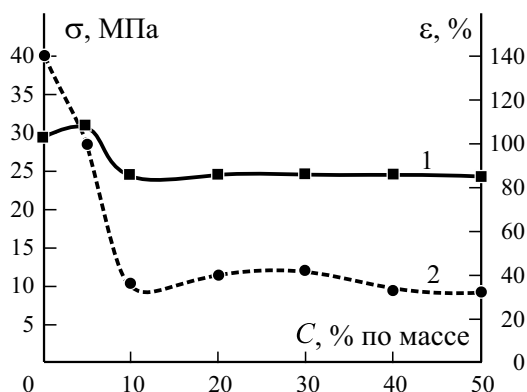


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении  $\sigma$  (1) и относительного удлинения  $\epsilon$  (2) от содержания концентрата кальцита  $C$  в композициях на основе РР, модифицированного 5% по массе ЕР.

В связи с изложенным можно предположить, что в исследуемых композитах РР/ЕР/СС образуется смешанная структура, в которой одновременно присутствуют структуры ядро—оболочка и отдельно диспергированные частицы модификатора и наполнителя в полипропиленовой матрице. Морфология композита может представлять собой матрицу РР с включенными частицами наполнителя, частицами ЕР и граничными слоями РР на поверхности раздела СС/РР и на поверхности раздела СС/ЕР. Соотношение между этими структурами может быть разным в зависимости от содержания СС и условий смешивания.

Результаты исследований прочности и относительного удлинения приведены на рис. 2. При наполнении композиции 5% по массе СС показатель прочности находится на исходном уровне. При этом показатель относительного удлинения незначительно снижается, вероятно, вследствие нуклеации частиц наполнителя. С увеличением содержания наполнителя до 10% по массе прочность и относительное удлинение несколько снижаются, но при этом остаются постоянными при дальнейшем наполнении до 50% по массе. Такое поведение связано с наличием стеарата кальция на поверхности частиц наполнителя и обусловлено аморфной природой ЕР, что подтверждается результатами ДТА.

Аналогичное поведение композиций наблюдали при определении ударной вязкости до и после замораживания (рис. 3). При содержании наполнителя 5—10% по массе в композициях показатель ударной вязкости повышается. Это также может быть связано с эффектом нуклеативной активности частиц СС при кристаллизации РР, что подтверждается результатами термического анализа.

Результаты исследований показали, что ударная вязкость композиций, наполненных СС, практически не снижается после замораживания. Этот эффект усиливается благодаря пластифицирующему действию ЕР и образованию эластомерной фазы, вероятно, вследствие изменения размера

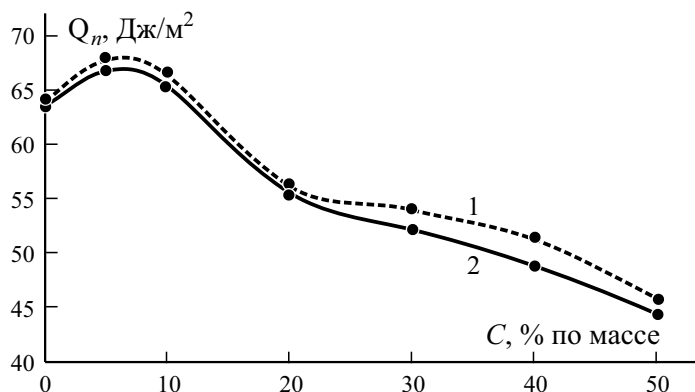


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости  $Q_n$  до (1) и после замораживания (2) от величины  $C$  в композициях на основе РР, модифицированного 5% по массе ЕР.

частиц эластомерного модификатора [1]. Тем самым повышается способность рассеивать энергию удара, что снижает хрупкость исходного полимера. Дальнейшее увеличение содержания СС от 20 до 50% по массе приводит к повышению хрупкости материала. Таким образом, оптимальное количество наполнителя 5—20% по массе.

## Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

— присутствие концентрата кальцита не оказывает значительного влияния на кристаллическую структуру полипропилена, модифицированного полиолефиновым эластомером, синтезированным по новой технологии на металлоценовых катализаторах;

— показано, что присутствие полиолефинового эластомера и концентрата кальцита снижает на 12% эффективную энергию активации окислительной термодеструкции композитов и технологические характеристики термостойкости. Это свидетельствует о том, что в присутствии добавок снижается структурированность в системе, которая проявляется в снижении вязкости композиций;

— определено, что концентрат кальцита при невысоком (5% по массе) и среднем (10—20% по массе) содержании повышает температуры плавления и кристаллизации на 2 °С. При содержании концентрата кальцита 20—50% по массе интервалы фазовых переходов плавления и кристаллизации сужаются на 3 и 1°С соответственно;

— при низком содержании наполнителя концентрата кальцита до 5% по массе модифицированные частицы кальцита могут служить дополнительными нуклеаторами, что отражается на повышении показателей прочности и ударной вязкости на 5 и 6% соответственно по сравнению с ненаполненной композицией. При этом молекулы стеарата кальция осуществляют пластифицирующее влияние на границе раздела, которое частично нивелирует действие нуклеатора, благодаря чему влияние на кристаллическую структуру оказывается минимальным.

Таким образом, неординарное снижение вязкости расплавов наполненных модифицированных полипропиленовых композиций в широком интервале концентраций, “мягкое” влияние на кристаллическую структуру композитов даже при высоком содержании наполнителя, вероятно, связаны с хорошим смачиванием поверхности модифицированных частиц концентрата кальцита расплавом РР, равномерным распределением наполнителя в смеси полимеров, пластифицирующим влиянием молекул полиолефинового эластомера и стеарата кальция на поверхности наполнителя.

Использование новейшего полиолефинового эластомера как модификатора и концентрата кальцита в качестве наполнителя позволяет регулировать технологические и физико-механические свойства полимерных композиций на основе РР, предназначенных для изготовления деталей автомобилей различного назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нуеун М. Т., Чалая Н. М., Осипчик В. С.* Модификация полипропилена металлоценовым этиленпропиленовым эластомером // Успехи в химии и хим. технологии. — 2017. — Т. XXXI, № 11. — С. 79—81.
2. *Нуеун М. Т., Чалая Н. М., Осипчик В. С.* Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера // Пласт. массы. — 2017. — № 9. — С. 12—16.
3. *Gargallo L., Radic D.* Physicochemical Behavior and Supramolecular Organization of Polymers // Springer. — 2009. — 254 p.
4. *Sitticharoen W., Chainawakul A., Sangkas T., Kuntham Y.* Rheological and Mechanical Properties of Silica-Based Bagasse-Fiber-Ash-Reinforced Recycled HDPE Composites // Mech. Compos. Mater. — 2016. — Vol. 52, No. 3. — P. 421—432.
5. *Xanthos M.* Functional Fillers for Plastic. — Weinheim: Wiley-VCH, 2010. — 462 p.
6. *Мамбуну С. Е.* Карбонаты кальция в полиолефинах // Пласт. массы. — 2008. — № 5. — С. 3—6.
7. Toxic and Dangerous Properties // Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production: Best Practices in the Agrochemical Industry / Eds. N. Cheremisinoff, P. E. Rosenfeld. — William Andrew, 2010. — P. 81—213.
8. *Yang Y.-C., Jeong S.-B., Yang S.-Y., Chae Y.-B., Kim H.-S.* The changes in surface properties of the calcite powder with stearic acid treatment // Mater. Trans. — 2009. — Vol. 50, No. 3. — P. 695—701.
9. *Cao Z., Daly M., Clémence L., Geever L. M., Major I., Higginbotham C. I., Devine D. M.* Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods // Appl. Surface Sci. — 2016. — Vol. 378. — P. 320—329.
10. *Ермаков С.Н., Кравченко Т.П.* Молекулярные полимер-полимерные композиции. Некоторые аспекты получения // Пласт. массы. — 2003. — № 12. — С. 21—26.
11. *Куриптя Я. А., Слепцов О. О., Шостак Т. С., Савченко Б. М.* Електропровідні гібридні композити на основі поліолефінів // Вісник Київськ. нац. ун-ту технологій та дизайну. — 2014. — № 6(80). — С. 89—97 (на укр. яз.)
12. *Battistella M., Otazaghine B., Sonnier R., Petter C., Lopez-Cuesta J.-M.* Fire retardancy of polypropylene/kaolinite composites // Polym. Degrad. Stab. — 2016. — No. 129. — P. 260—267.
13. *Yang N., Zhang Z.-C., Ma N., Liu H.-L., Zhan X.-Q., Li B., Gao W., Tsai F.-C., Jiang T., Chang C.-J., Chiang T.-C., Shi D.* Effect of surface modified kaolin on properties of polypropylene grafted maleic anhydride // Results in Phys. — 2017. — Vol. 7. — P. 969—974.
14. *Srivabut C., Ratanawilai T., Hiziroglu S.* Effect of nanoclay, talcum, and calcium carbonate as filler on properties of composites manufactured from recycled polypropylene and rubberwood fiber // Construction Building Mater. Vol. — 2018. — Vol. 162. — P. 450—458.
15. *Шушляева Е. Г., Минхайдарова Г. В., Несын Г. В., Черезова Е. Н., Лиакумович А. Г.* Модификация полипропилена высокомолекулярным полиоктенонм // Вестн. Казан. техн. ун-та. — 2008. — № 3. — С. 39—44.
16. *Салахов И. И., Борейко Н. П., Фатыхов М. Г., Федосова С. А.* Модификация полипропилена циклическим пероксидом // Пласт. массы. — 2012. — № 2. — С. 22—25.
17. *Saitarly S., Plavan V., Rezanova N., Sova N.* Regulation of rheological and mechanical properties of polypropylene compositions for automotive parts // Technol. Audit Production Reserves. — 2018. — Vol. 6/3, No. 44. — P. 9—14.
18. Impact modifiers: how to make your compound tougher // Plastics, Additives and Compounding. — 2004. — Vol. 6, No. 3. — P. 46—49.

19. ExxonMobil Chemical's new speciality elastomers provide polymer modification // Additives for Polymers. — 2009. — No. 9. — P. 2—3.
20. *Deshmukh G. S., Pathak S. U., Peshwe D. R., Ekhe J. D.* Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites // Bull. Mater. Sci. — 2010. — Vol. 33. — P. 277—284.
21. *Коваленко А. Н., Гурова А. В.* Вся правда о меловых добавках // Полимер. материалы: изделия, оборудование, технологии. — 2015. — № 8. — С. 6—12.
22. *Шипина О. Т., Мингазова В. К., Петров В. А., Косточко А. В.* Термический анализ в изучении полимеров: учеб. пособие // Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. — 99 с.
23. *Прокопчук Н. П.* Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Пласт. массы. — 1983. — №10. — С. 24—25.
24. *Бернштейн В. А., Егоров В. М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
25. *Кочнев А. М., Заикин А. Е., Галибеев С. С., Архипьев В. П.* Физикохимия полимеров // Казань: Изд-во “ФЭН”, 2003. — 512 с.
26. *Salakhov I. I., Boreiko N. P., Bатыршин А. Z., Shuiskii M. V., Temnikova E. V., and Fatykhov M. G.* The effect of a nucleator based on potassium salt of 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid on the thermophysical and physicomechanical properties of polypropylene // Plasticheskie Massy. — 2012. — No. 12 — P. 9—12.
27. *Papageorgiou D. G., Chrissafis K., Bikiaris D. N.*  $\beta$ -Nucleated polypropylene: processing, properties and nanocomposites // Polym. Rev. — 2015. — Vol. 55, No. 4 — P. 596—629.
28. *Shirvanimoghaddam K., Balaji K. V., Yadav R., Zabihi O., Ahmadi M., Adetunji P., Naebe M.* Balancing the toughness and strength in polypropylene composites // Composites: Part B. — 2021. — Vol. 223. — P. 1—33.
29. Particulate-filled Polymer Composites / Ed. R. N. Rotheron. — 2nd ed. — Shawbury: Rapra Technol. Ltd, 2003. — 545 p.
30. *Premphet K., Horanont P.* Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity // Polym. — 2000. — Vol. 41. — P. 9283—9290.

Поступила в редакцию 01.07.2020

Окончательный вариант поступил 19.01.2022

Received July 1, 2020 (Jan. 19, 2022)

---