

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
имени В.А. Белого НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»**

УДК 620.22:678.742.3

**КРИВОГУЗ
Юрий Михайлович**

**НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

по специальностям
05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)
05.16.09 – Материаловедение (химическая промышленность)

Гомель, 2022

Научная работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси».

Научный консультант:	Песецкий Степан Степанович, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий отделом «Технология полимерных композитов» Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси»
Официальные оппоненты:	Прокопчук Николай Романович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор кафедры полимерных композиционных материалов УО «Белорусский государственный технологический университет»; Кудина Елена Федоровна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водоснабжение, химия и экология» УО «Белорусский государственный университет транспорта»; Барсуков Владимир Георгиевич, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой механики и строительных конструкций УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»
Оппонирующая организация:	УО «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого», г. Гомель.

Защита состоится 17 мая 2022 г. в 14⁰⁰ на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.14.01 при Государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, к. 212; тел. +375 (0232) 34-17-12; факс: +375 (0232) 34-17-11; e-mail: mpri@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 246050, г. Гомель, ул. Кирова 32а.

Автореферат разослан «06» апреля 2022 года.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций



Н.С. Винидиктова

ВВЕДЕНИЕ

Основой научно-технического прогресса было и остается машиностроение, от уровня развития которого зависят производительность труда и благосостояние общества. Перспективной тенденцией современного машиностроения, вызванной рядом причин научного, технического и экономического характера, является рост объемов потребления полимерных композиционных материалов (ПКМ). Особое значение в современных условиях экономической деятельности приобретает задача обеспечения устойчивого развития промышленности Республики Беларусь, что требует ускоренного решения проблемы импортозамещения и расширения рынка собственных ПКМ.

В области полимерного материаловедения данная проблема может быть успешно решена путем получения ПКМ с улучшенным комплексом свойств на основе смесей конструкционных термопластов с полиолефинами, выпуск которых организован в Республике Беларусь в больших объемах на базе химической промышленности. Такие смеси способны сочетать в себе жесткость, прочность и теплостойкость конструкционных термопластов, а также эластичность, ударопрочность, морозостойкость и технологичность, которые присущи полиолефинам, что делает их привлекательными для машиностроительной промышленности. Однако смешение конструкционных термопластов с полиолефинами затруднено в связи с термодинамической несовместимостью данных полимеров. Согласно современным представлениям, для улучшения совместимости полимеров требуется минимизировать межфазное натяжение и повысить адгезию между фазами в процессе получения полимерных смесей. Этого можно достичь за счет реализации взаимодействий различной природы между полимерными компонентами смеси при условии наличия у них функциональных групп. Таким образом, перспективным направлением получения ПКМ машиностроительного назначения может стать подход, основанный на совмещении конструкционных термопластов с модифицированными полиолефинами, к макромолекулам которых привиты адгезионно-активные функциональные группы. Однако многие вопросы, связанные с реализацией данного направления, систематически и глубоко не исследованы.

Поэтому изучение материаловедческих аспектов создания машиностроительных материалов на основе смесей конструкционных термопластов, выпуск которых освоен химической промышленностью Республики Беларусь, с модифицированными полиолефинами, содержащими привитые адгезионно-активные функциональные группы, имеет большое научное и прикладное значение в связи с возможностью разработки конкурентоспособной отечественной продукции.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами.

Тема диссертации соответствует приоритетному направлению научных исследований Республики Беларусь (Указ Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156) – «Композиционные и многофункциональные материалы». Работа выполнена на основе исследований, проведенных в рамках: ГПОФИ «Полимер 17» (1996-2000, ГР №19941931) и «Полимер 2.14» (2001-2005, ГР №20013009); ГППИ «Полимерные материалы и технологии»: задания 1.08 и 3.02 (2006-2010, ГР №20066942 и ГР №20066312), задание 2.07 (2011-2013, ГР №20114918); ГПНИ «Химические технологии и материалы», задание 2.51 (2014-2015, ГР №20140936); ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии»: задания 6.08 и 6.54 (2016-2018, ГР №20161512; 2019-2020, ГР №20191314); ГНТП «Малотоннажная химия»: задания 1.06 и 1.07 (2006-2008, ГР №20065410 и ГР №20065411); проектов БРФФИ: Х97М-051 (1997-2000, ГР №2000678); Х97-398 (1997-2000, ГР №2000679); Т07А3-003 (2007-2009, ГР №2008275); Т10А3-005 (2010-2012, ГР №20102033); Т18А3-001 (2018-2019, ГР №20180325); научно-технической программы Союзного государства «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012-2016 годы», шифр «Компомат», задание 2 (2012-2016, ГР №20131700), а также лицензионного контракта с Институтом энергетики АН провинции Шаньдун (КНР) от 30.05.2014 (2014-2024) и прямым договором с промышленными предприятиями.

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка научных принципов создания полимерных композиционных материалов машиностроительного назначения на основе конструкционных термопластов и полиолефинов, модифицированных прививкой полярных мономеров, с улучшенным комплексом механических и технологических свойств.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

1. Провести анализ совместимости полимерных компонентов в разрабатываемых ПКМ и установить закономерности влияния состава и концентрации модифицированных полиолефинов (ПО) на структуру и комплекс механических и технологических свойств композитов на основе конструкционных термопластов (ПА6, ПА66, ПЭТ и полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТ-Г)).
2. Определить роль межфазных взаимодействий в смесях конструкционных термопластов с ПО, содержащими привитые полярные группы, в структурообразовании и направленном регулировании механических и технологических свойств разрабатываемых материалов.
3. Изучить влияние модифицированных ПО на структуру и свойства создаваемых ПКМ, содержащих наполнители различной природы (стеклово-

локна (СВ), наноглины и др.).

4. Исследовать закономерности изменения структуры и свойств ПО и их смесей, модифицированных прививкой полярных мономеров (ненасыщенных дикарбоновых кислот), предложить методы управления структурными параметрами и показателями свойств модифицированных ПО и разработать составы на их основе.

5. Разработать составы ПКМ с улучшенным комплексом механических и технологических свойств на основе смесей конструкционных термопластов с модифицированными ПО для расширения рынка отечественных машиностроительных материалов.

6. Подготовить нормативно-техническую документацию и осуществить промышленную апробацию разработанных материалов на предприятиях машиностроительного и нефтехимического комплексов Республики Беларусь и Российской Федерации.

Научная новизна. Предложен научно-обоснованный подход создания ПКМ машиностроительного назначения на основе смесей полимеров различной полярности (ПА6, ПА66, ПЭТ, ПЭТ-Г и ПО), основанный на использовании модифицированных ПО и их смесей посредством прививки ненасыщенных дикарбоновых кислот (фумаровой (ФК) и итаконовой (ИтК) кислот) в ходе реакционной экструзии (РЭ), что обеспечило формирование оптимальных структурно-морфологических параметров и улучшенного комплекса механических и технологических свойств разрабатываемых материалов за счет реализации межфазных взаимодействий на границе раздела фаз.

Изучены особенности структурной организации смесей ПА6 и ПА66 с ПО, модифицированными прививкой ФК, и доказано определяющее влияние межфазных взаимодействий на границе раздела фаз на реологические, ударо- и деформационно-прочностные свойства смесей полиамидов с ПО.

Впервые экспериментально обоснована целесообразность применения модифицированных прививкой ненасыщенных дикарбоновых кислот смесей ПО с сополимерами олефинов, обладающими свойствами эластомеров, для совмещения их с конструкционными термопластами, что позволило многократно повысить ударную вязкость ПКМ на базе полиамидов (ПА6 и ПА66) и полиэфиров (ПЭТ и ПЭТ-Г) за счет формирования оптимальных параметров межфазной адгезии и степени гетерогенности в смесевых композитах.

В результате исследования влияния способа ввода наноглины Cloisite 30В (С130В) в объем смеси ПА6 с модифицированными ПО на структуру и свойства получаемых нанокомпозитов установлена их зависимость от характера распределения наноглины между фазами полимерных компонентов и предложен новый подход получения нанокомпозитов с регулируемой структурой и свойствами, основанный на направленном распределении нанонаполнителя

между фазами смесевой матрицы путем варьирования порядка введения его в смесь полимеров.

Экспериментально обоснованы принципы получения модифицированных ПО и их смесей с регулируемой структурой и свойствами, основанные на управлении выходом привитого продукта, а также процессами сшивания и деструкции макромолекул ПО, за счет варьирования в рецептурных составах концентраций полимерных компонентов, пероксидных инициаторов и активных соагентов (многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), оксидов и гидроксидов Zn и Mg).

Разработаны новые рецептурные составы машиностроительных ПКМ на основе конструкционных термопластов, модифицированных ПО и их смесей с улучшенным комплексом механических и технологических свойств, которые пригодны для переработки в изделия по высокопроизводительным технологиям экструзии, экструзии с раздувом и литья под давлением.

Новизна результатов подтверждена 15 патентами РБ и РФ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования смесей конструкционных термопластов с полиолефинами, модифицированными прививкой дикарбоновых кислот, а также стеклонаполненных полипропиленовых композитов с добавками модифицированного полипропилена, устанавливающие взаимосвязь между составом композиционных систем, структурой и свойствами конечных материалов, обеспечивающие увеличение ударной вязкости смесей ПАБ (1,8–8,5 раз) и ПЭТ (в 1,4 раза) с модифицированными ПО, а также повышение показателей механических свойств стеклонаполненных композитов на основе полипропилена (ПП).

2. Экспериментальное обоснование целесообразности применения модифицированных смесей ПО с сополимерами олефинов, обладающими свойствами эластомеров и содержащих привитые карбоксильные группы, для совмещения с конструкционными термопластами, что позволило дополнительно повысить ударную вязкость композитов на базе полиамидов (ПАБ и ПА66) более чем в 10 раз, на базе ПЭТ в 2–3 раза и на основе ПЭТ-Г в 2–21 раз.

3. Закономерности резкого роста вязкости расплава (η) (в 17–100 раз) и повышения прочности расплава (в 13–52 раз) для смесей полиамидов (ПАБ и ПА66) с ПО, модифицированными прививкой ФК, обусловленные интенсификацией межфазных взаимодействий в диапазоне эффективности прививки ФК 43–76 %, что позволило получить материалы, пригодные для переработки по новым для полиамидов технологиям непрерывной экструзии и экструзии с раздувом.

4. Научно обоснованный подход управления структурой и свойствами

нанокompозитов на базе смеси ПА6 с модифицированными ПО и наноглиной С130В, основанный на направленном регулировании распределения нанонаполнителя между полимерными фазами путем варьирования порядка введения наноглины в объем смесевой матрицы, что позволяет в зависимости от способа ввода С130В повышать значения относительного удлинения при разрыве в 1,1–1,2 раза, ударной вязкости в 1,4 раза и модуля упругости при растяжении (E_p) в 1,1–1,2 раза разрабатываемых наноматериалов.

5. Закономерности модифицирования полимеров и сополимеров олефинов в ходе РЭ, устанавливающие взаимосвязь между составом модифицирующих систем, характером физико-химических процессов и изменениями структуры привитых продуктов, позволившие получать модифицированные ПО с регулируемыми показателями свойств.

6. Научно обоснованные принципы модифицирования смесей ПО, основанные на управлении физико-химическими процессами, протекающими в ходе прививки ненасыщенных дикарбоновых кислот, за счет изменения соотношения полимерных компонентов, что позволяет в широких пределах регулировать показатели свойств конечных продуктов (показатель текучести расплава (ПТР) – 0,03–90,0 г/10 мин, прочность при разрыве (σ_p) – 3–35 МПа, относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) – 10–400 %, прочность расплава (σ_m) – 0,3–43,0 кПа, эффективность прививки (α) – 25–90 %).

7. Новые рецептуры ПКМ, модифицированных ПО и их смесей с улучшенным и регулируемым комплексом механических и технологических свойств, а также результаты промышленной апробации технических разработок на предприятиях концерна «Белнефтехим» и машиностроительного комплекса РБ и РФ.

Личный вклад соискателя ученой степени. Автор принимал непосредственное участие в планировании, проведении и анализе результатов экспериментов, подготовке научных публикаций [1–65], создании патентов [66–80], выпуске и испытании опытно-промышленных партий разрабатываемых материалов, оформлении нормативно-технической документации. Выбор направлений научных исследований, формулирование задач и обсуждение полученных результатов проводились соискателем совместно с научным консультантом д. т. н., проф., член.-корр. НАН Беларуси С. С. Песецким. Исследования привитых продуктов на основе ПП, а также изучение эффективности их использования для модифицирования полиамидов и полиэфиров осуществлялись совместно с к.т.н. О. А. Макаренко (ИММС НАН Беларуси) [10, 14, 23, 38, 52, 55, 62]. Работы по изучению влияния концентрации модифицированных ПО и их смесей на структуру и свойства полиамидных композитов выполнены совместно с к.т.н. А. А. Богославским (ОАО «Щекинское Химволокно») [40]. Исследования влияния способа диспергирования наноглины С130В на структуру и свойства полиамидных нанокompозитов проведены сов-

местно с к.т.н., доц. С. П. Богдановичем (ИММС НАН Беларуси) [24, 26].

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты работы представлялись на следующих конференциях: международной научно-технической конференции «Поликомтриб» (Гомель, 2005, 2010, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019); международной научно-технической конференции «Реактив» (Минск–Уфа, 2005, 2006, 2007, 2008, 2012, 2018); XVIII Менделеевском съезде (Москва, 2007); XV и XXIII сессиях научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук (МАН, Киев 2010, 2018); 3rd International Polymeric Composite Symposium, Exhibition and Workshop (Izmir, Turkey, 2012); IV международной научной конференции «Наноструктурные материалы (Беларусь–Россия–Украина)» (Минск, 2014); международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, 2015); VI Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2016); III–VII Всероссийских Каргинских конференциях (Москва, 2004, 2007, 2010, 2014, 2017).

Результаты диссертационной работы являются научной основой для разработки рецептур и технологии получения ПКМ и модифицированных ПО, подготовки необходимой нормативно-технологической документации и создания новых технических решений, защищенных патентами РБ и РФ. С использованием результатов данной работы в период с 2014 по 2017 гг. выполнялся лицензионный контракт с Институтом энергетики АН провинции Шаньдун (КНР), а также осуществлялись поставки в рамках хозяйственных договоров ПКМ, модифицированных ПО и изделий из них на филиал «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот», ПУ «Нефтебурсервис» РУП «ПО «Белоруснефть», ОАО «СветлогорскХимволокно», ОАО «Минский тракторный завод», ООО «Нортон-Авто» (г. Москва) и другие предприятия машиностроительного и нефтехимического комплекса.

Опубликование результатов диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 80 печатных работах (9 работ – единолично), в том числе: 2 главы в монографиях, 30 статей в научных журналах по списку ВАК, 5 статей в научных сборниках и материалах конференций и симпозиумов, 28 тезисов докладов. Новизна технических решений подтверждена 15 патентами РБ и РФ. Общий объем работ составил 28 авторских листов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации – 355 страниц, из них 97 страниц занимают 109 рисунков и 83 таблицы, 34 страницы – список использованных источников из 336 наименований и 80 публикаций соискателя, 34 страницы – приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении обоснованы актуальность и перспективность диссертационной работы.

Первая глава содержит обзор публикаций, отражающих современное состояние исследований в области прогнозирования и улучшения совместимости полимеров. Проведен анализ различных подходов создания смесей полимеров на основе конструкционных термопластов с применением ПО. Показано, что главные усилия разработчиков сосредоточены на решении проблемы минимизации термодинамической несовместимости конструкционных термопластов (ПА6, ПЭТ и др.) и ПО. Значительных успехов в создании смесевых композиций ПА6 и ПЭТ с ПО помогли достичь методы, основанные на использовании блок- или привитых сополимеров в качестве добавок, облегчающих совместимость. К основным недостаткам данного подхода следует отнести его низкую экономическую эффективность.

Значительно большей результативностью характеризуется новый подход создания смесей ПА6 и ПЭТ с ПО с улучшенной совместимостью, базирующийся на реализации физико-химических взаимодействий на границе раздела фаз во время приготовления смеси посредством введения модифицированных ПО, содержащих в своей структуре привитые адгезионно-активные функциональные группы. Рассмотрены вопросы влияния модифицированных ПО на межфазные взаимодействия и свойства смесей полиамидов и полиэфиров с ПО. Показаны широкие перспективы их применения при создании полимерных материалов технического назначения, содержащих наполнители различной природы. Обращено внимание на недостаточную проработку проблемных моментов, связанных с оценкой эффективности влияния модифицированных ПО на морфологию, фазовую структуру и свойства смесевых композиций.

Проанализированы современные представления о технологических аспектах модифицирования ПО путем свободнорадикальной прививки к их макромолекулам полярных мономеров. Установлено, что наиболее пригодной для промышленного освоения является технология модифицирования ПО в расплаве, осуществляемая методом РЭ в экструзионных реакторах-смесителях. Несмотря на обоснования отдельных фундаментальных положений, характеризующих прививку мономеров к ПО в ходе РЭ, остается ряд нерешенных задач, препятствующих установлению закономерностей изменения структуры и свойств ПО с привитыми функциональными группами в зависимости от характера физико-химических процессов. В результате анализа проблемных вопросов, относящихся к материаловедению модифицированных ПО и ПКМ, получаемых с их использованием, определены цели и задачи исследования, а также намечены пути их решения.

Во второй главе содержится описание основных объектов и методов исследования. В качестве базовых компонентов разрабатываемых ПКМ использовали: ПА6 (марка для контакта с пищевыми продуктами и марка 210/310); ПА66 (марка 27EN), ПЭТ (марка 8200), ПЭТ-Г (марка GP9480). В качестве наполнителей применяли органоглину марки Cloisite 30B (Cl30B) и стекловолокно (СВ, марка ЕС13 2400Н-54С). Для получения модифицированных ПО использованы различные типы полиэтилена (ПЭ): полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, марка 15803-020), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП, марка 276-73), линейный полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП, марки Elite 5400S, Dowlex 2045S, Exceed 1018 HA), полипропилен (ПП, марки Бален 01030, ДН 789.01 и DR 7032.06), сополимер пропилена и этилена (СП-Э, марка 8332 М), полибутен (ПБ, марка Торрул РВ 0110М), сополимер этилена и винилацетата с различным содержанием винилацетатных групп и вязкостью (СЭВА, марки 11306-075, 12306-020, 12508-150), сополимер этилена и бутена (СЭБ, марка Engage 7447), сополимер этилена и октена (СЭО, марки 8150, 8452). Компонентами модифицированных смесей ПО являлись ПЭНП, ЛПЭНП, ПП, ПБ, СЭБ, СЭО, этилен пропиленовый каучук (ЭПК, марка СОО38РL), сополимер этилен-бутилен-стирол (СЭБС-I, марка Dryflex 600350S, и СЭБС-II, марка Dryflex 600800S). Для модифицирования ПО в качестве прививаемых мономеров использовали ФК и ИтК. Выбор данных мономеров определен их высокой адгезионной активностью и экологической безопасностью. В качестве инициаторов реакций прививки выбраны органические пероксиды различного строения: монопероксиды – пероксид трет-бутила (ПТБ); пероксид дикумила (ПДК); 2,5-диметил-2-гидрокси-5-трет-бутилперокси-3-гексин (ОР-2) и дипероксиды – 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексан (L-101); 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексин-3 (L-130); ди(трет-бутилперокси-изопропил)-бензол (Perk-14, P-14); 2,2-ди(трет-бутилперокси)-5,5,6-триметилбицикло [2.2.1] гептан (D-1) и 2,2-ди(3-метил-1-бутин-3-илперокси)-5,5,6-триметилбицикло [2.2.1] гептан (D-2). В отдельных исследованиях также использовали два типа нанотрубок (МУНТ-I (диаметр 12–20 нм, количество стенок 7–15) и МУНТ-II (диаметр составляет ≈9,5 нм, средняя длина 1,5 мкм)), технический углерод (ТУ, марка N220, средний размер частиц 22 нм) и нейтрализующие агенты (НА) (ZnO, Zn(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂).

Модифицирование ПО, а также компаундирование ПКМ осуществляли в двухшнековом экструзионном реакторе-смесителе на базе экструдера TSSK-35/40 (КНР, диаметр шнеков 35 мм, отношение L/D = 40, число независимо обогреваемых секций – 10), одношнековом экструзионном реакторе, пластографе Брабендера, оснащенный динамическим и статическими смесителями, а также промышленном двухшнековом экструдере СТЕ-50 (диаметр шнеков

50 мм, отношение $L/D = 40$, число секций обогрева – 10).

В качестве параметра, характеризующего выход привитого продукта, использовали эффективность прививки (α), определяемую как отношение количества привитого мономера к его общему содержанию в реакционной смеси. Значения α определяли методом абсорбционной ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием NICOLET 5700 FT-IR (США)) и титрованием. Реологическое поведение полимерных расплавов, а также вязкость и энергию активации вязкого течения оценивали по ПТР с помощью прибора RAY-RAN TEST EQUIPMENT (Великобритания). Для анализа кристалличности материалов использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (приборы – ДСМ-10М (Россия) и Diamond DSC (США)). Релаксационные характеристики определяли методом релаксационной спектроскопии (РС) с помощью обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси и на приборе DMA 8000 (США). Морфологию смесевых и наполненных композитов анализировали по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) (электронные микроскопы VEGA II LSH (Чехия/Англия) и Jeol 50 Å (Япония)). В соответствии с действующими стандартами определяли показатели механических свойств материалов (универсальная машина Instron 5567 (Великобритания)) и ударной вязкости по Шарпи (маятниковый копер PIT550J (Китай)).

В третьей главе проанализированы закономерности изменения структуры и свойств модифицированных полимеров и сополимеров олефинов, а также их смесей во взаимосвязи с исследованием физико-химических процессов, протекающих в ходе прививки ФК и ИтК к ПО в присутствии пероксидов и активных соагентов.

Предварительные исследования позволили установить, что модифицирование ПО с максимальным выходом привитого продукта и оптимальным ПТР протекает при концентрации прививаемого мономера в реакционной смеси, близкой к 1 мас.%. Для инициирования прививки мономеров к ПО использовались пероксидные инициаторы, среди которых наиболее эффективными оказались P-14 и L-101, обладающие повышенным термодинамическим сродством к ПО и характеризующиеся активным термораспадом в температурном интервале (170–210 °С), соответствующему температурному режиму РЭ. При выполнении данных исследований использовался экструдер TSSK-35/40 ($L/D = 40$).

Выявлено, что характер физико-химических процессов при модифицировании ПО определяется их начальной структурой и концентрацией пероксидного инициатора (рисунок 1).

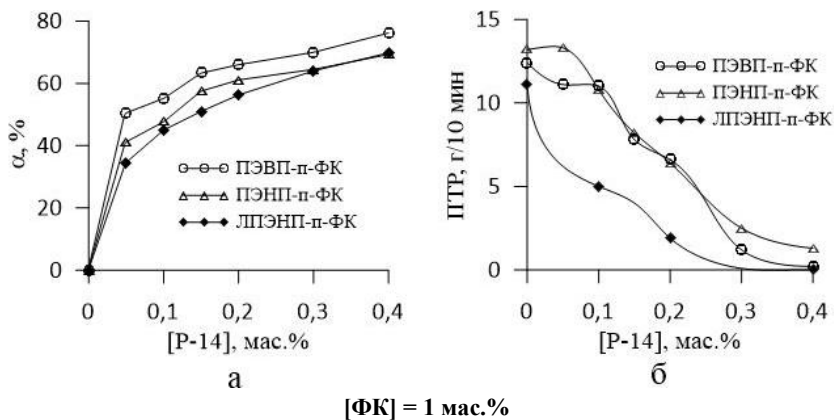


Рисунок 1. – Влияние концентрации пероксида Р-14 на эффективность прививки ФК к ПЭ (а) и ПТР привитых продуктов (б)

Показано, что при прививке 1 мас.% ФК к различным типам ПЭ повышение концентрации пероксидного инициатора Р-14 в составе реакционной смеси в диапазоне 0,05–0,40 мас.% приводит к росту значений эффективности прививки (α) ФК от 35 % до 80 % (рисунок 1, а). Прививка ФК к ПЭ сопровождается побочными процессами, что подтверждается изменением ПТР привитых продуктов (рисунок 1, б). Снижение значений ПТР для всех исследуемых типов ПЭ свидетельствует о том, что одновременно с прививкой мономера протекает сшивание макроцепей или их разветвление. Различия в значениях α и ПТР, характерные для модифицированных ПЭНП, ПЭВП и ЛПЭНП, связаны с отличиями структуры и вязкости исходных ПЭ.

Установлено, что прививка ФК к ПЭНП, ПЭВП и ЛПЭНП с ростом концентрации инициатора Р-14 приводит к снижению до 5 °С температуры плавления ($T_{пл}$) и на 3–13 % индекса кристалличности ($\Delta I_{кр}$) ПЭ с привитой ФК (ПЭ-п-ФК) (таблица 1).

Таблица 1. – Результаты ДСК-анализа исходных ПЭ и ПЭ-п-ФК

[Р-14], мас.%	ПЭНП-п-ФК		ПЭВП-п-ФК		ЛПЭНП-п-ФК	
	$T_{пл}$, °С	$\Delta I_{кр}$, отн.ед.	$T_{пл}$, °С	$\Delta I_{кр}$, отн.ед.	$T_{пл}$, °С	$\Delta I_{кр}$, отн.ед.
исходный ПЭ	113,3	1,0	134,0	1,0	121,0	1,0
0,1	109,2	0,97	131,5	0,95	118,5	0,94
0,2	108,3	0,90	133,0	0,92	119,4	0,92
0,4	109,0	0,88	132,0	0,93	117,4	0,87

Анализ данных ДСК позволяет предположить, что причиной этого является прививка ФК к ПЭ и формирование поперечных межмолекулярных связей, способствующих росту вязкости расплава и затрудняющих процесс кристаллизации модифицированных ПЭ.

Результаты механических испытаний показали, что в случае модифицирования ПЭНП с ростом концентрации пероксидного инициатора в реакционной системе существенных изменений деформационно-прочностных свойств не происходит. Однако для ЛПЭНП-п-ФК и ПЭВП-п-ФК при увеличении содержания Р-14 в пределах 0,05–0,40 мас.% наблюдается рост значений σ_p и снижение ϵ_p . Данный результат является следствием более интенсивного формирования сшитых структур в ходе функционализации ЛПЭНП и ПЭВП по сравнению с ПЭНП. Установлено, что по причине формирования сшитых и разветвленных структур для ПЭ-п-ФК характерен рост значений σ_m , которые в зависимости от концентрации пероксидного инициатора могут в 1,5–18 раз превышать значения σ_m исходных ПЭ. В отличие от σ_m , концентрационные зависимости коэффициента разбухания экструдата (V_m) модифицированных ПЭ имеют экстремальный характер.

Изучены закономерности прививки ФК к различным типам ПП, отличающихся по уровню значений ПТР. Установлено, что при прививке ФК к ПП значения α в исследуемом концентрационном диапазоне Р-14 ниже, а ПТР выше, чем для всех типов ПЭ. Максимальные значения эффективности прививки ФК к ПП не превышают 56 % при варьировании концентрации Р-14 от 0,1 до 0,3 мас.%, при этом значения ПТР для ПП с привитой ФК (ПП -п-ФК) могут возрастать в 7–25 раз (таблица 2).

Таблица 2. – Влияние концентрации пероксида Р-14 на показатели свойств ПП-п-ФК

[Р-14], мас.%	$T_{пл}$, °С	$\Delta I_{кр}$, отн.ед.	α -переход, °С	σ_t , МПа	ϵ_p , %	α , %	ПТР, г/10 мин
исходный ПП	166,0	1,0	12,6	33,0	527,0	0	2,0
0,1	164,7	1,09	10,7	30,2	20,5	48	14,2
0,2	164,0	1,08	10,7	30,8	22,7	52	28,6
0,3	165,0	1,06	9,1	30,5	22,5	56	50,0

Таким образом, прививка ФК к ПП протекает менее активно по сравнению с ПЭ, а среди побочных процессов преобладает деструкция макромолекул. Причиной этого является присутствие в структуре ПП боковых групп $-CH_3$, которые создают стерические препятствия для прививки ФК к макрорадикалам ПП и способствуют, тем самым, деструкции макромолекул.

Деструкция макромолекул ПП при модифицировании сопровождается

снижением $T_{пл}$ на 1–2 °С и ростом $\Delta I_{кр}$ на 6–9 % по сравнению с исходным ПП. Модифицирование приводит также к изменениям в аморфной фазе ПП-п-ФК. Для ПП-п-ФК независимо от концентрации Р-14 наблюдается снижение температуры α -перехода на 2–3,5 °С, что свидетельствует о росте сегментальной подвижности макромолекул модифицированного ПП в результате снижения межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что модифицирование ПП, как правило, сопровождается существенным снижением деформируемости ПП-п-ФК (таблица 2).

Сравнительный анализ эффективности прививки ФК к ПБ и ПП показал, что уровень значений α для ПБ в среднем в 2 раза ниже, чем для ПП. При этом деструкция ПБ протекает интенсивнее, чем ПП. Этот факт позволяет предположить, что CH_3-CH_2- группы у третичных атомов углерода ПБ создают большие стерические препятствия для присоединя ФК, чем боковые метильные группы ПП. Прививка ФК к ПБ с ростом концентрации Р-14, в отличие от ПП, приводит к снижению как его $T_{пл}$, так и $\Delta I_{кр}$. Установлено, что для модифицированных ПБ с увеличением концентрации Р-14 наблюдается повышение температуры α -перехода на 1,6–2,6 °С (таблица 3).

Таблица 3. – Характеристика свойств исходного ПБ и ПБ-п-ФК

[Р-14], мас. %	$T_{пл}$, °С	$\Delta I_{кр}$, отн. ед.	α - переход, °С	σ_p , МПа	ϵ_p , %	α , %	ПТР, г/10 мин
исходный ПБ	123,0	1,0	-13,4	30,4	52,0	0,0	0,6
0,1	124,8	1,07	-11,8	21,0	80,4	20,0	14,4
0,2	121,7	0,97	-11,0	35,7	396,0	25,0	23,8
0,3	120,6	0,94	-10,8	–	–	30,0	47,0

Это свидетельствует о снижении сегментальной подвижности макромолекул ПБ с привитой ФК (ПБ-п-ФК) за счет возможного усиления межмолекулярного взаимодействия. Для ПБ-п-ФК с ростом содержания Р-14 наблюдается повышение σ_p при одновременном росте ϵ_p (таблица 3). Причиной может быть формирование иерархии кристаллических структур в материале, приводящих к последовательной их рекристаллизации при одноосном растяжении.

Прививка ФК и ИтК к сополимеру пропилена с небольшим количеством (≈ 7 мас.%) этилена (СП-Э) в присутствии Р-14 сопровождается, как и в случае ПП, деструкцией макромолекул (таблица 4). Вследствие этого модифицированный СП-Э характеризуется ростом ПТР почти в 3 раза, повышением $\Delta I_{кр}$, снижением $T_{пл}$, а также уменьшением значений ϵ_p и σ_m . При этом общий уровень значений α превышает таковой при модифицировании ПП (таблица 4).

Таблица 4. – Характеристика структуры и свойств модифицированного СП-Э ([мономера] = 1 мас.%)

Прививаемый мономер	[P-14], мас.%	α , %	ПТР, г/10 мин	$T_{пл}$, °C	$\Delta I_{кр}$, отн.ед.	σ_t , МПа	ϵ_p , %	σ_m , Па
ФК	0	0,0	4,6	172,0	1,0	24,8	313,0	230
	0,05	53,5	14,5	169,2	1,22	25,3	12,4	170
	0,35	72,2	11,7	164,4	1,13	24,6	9,4	177
ИтК	0,05	56,0	14,0	–	–	–	–	160
	0,35	72,0	12,5	–	–	25,6	14,7	200

Показано, что при модифицировании СЭВА прививкой ФК возможно получение привитого продукта с $\alpha = 70$ %. Одновременно с прививкой ФК протекают конкурирующие побочные реакции деструкции и сшивания макромолекул. По данным ДСК, модифицированные СЭВА по сравнению с исходным СЭВА характеризуются менее совершенной кристаллической структурой с пониженными $T_{пл}$ и $\Delta I_{кр}$. Модифицированные СЭВА обладают повышенной жесткостью и пониженной деформируемостью по сравнению с исходным сополимером. Показано, что изменения реологических параметров (ПТР, V_m и σ_m) для СЭВА с привитой ФК определяются конкурирующим влиянием побочных процессов деструкции и сшивания макромолекул сополимера.

Установлены закономерности изменения структуры и свойств модифицированных СЭБ и СЭО. Показано, что в результате прививки ФК к СЭБ и СЭО при варьировании концентрации пероксида P-14 (0,05–0,30 мас.%) наблюдается снижение $T_{пл}$ и $\Delta I_{кр}$ привитых продуктов. Эффект снижения данных параметров обусловлен возникновением дефектов в кристаллической решетке сополимеров вследствие присоединения к их макромолекулам ФК и формирования сшитых и разветвленных структур. Анализ релаксационного поведения СЭБ-п-ФК показал, что аморфная фаза не претерпевает существенных изменений в процессе модифицирования и по своим характеристикам близка к исходному СЭБ. Для аморфной фазы СЭО-п-ФК характерны более заметные изменения вследствие активно-го формирования сшитых и разветвленных структур в ее объеме.

Экспериментально установлено, что добавки МУНТ оказывают влияние на кристаллическую структуру модифицированного ЛПЭНП вследствие проявления нуклеирующего эффекта, что выражается в увеличении $T_{пл}$ на 1,0–4,7 °C, $T_{кр}$ на 4,2–7,0 °C и снижении $\Delta H_{пл}$, что свидетельствует об ускорении процесса кристаллизации и снижении кристалличности. В диапазоне концентраций 0,01–0,05 мас.% МУНТ упрочняют ЛПЭНП-п-ФК и увеличивают ϵ_p на 24–50 %. Показано, что добавки МУНТ в количестве 0,01–0,05 мас.% активируют процесс прививки ФК к ЛПЭНП и ингибируют сшивание его макромо-

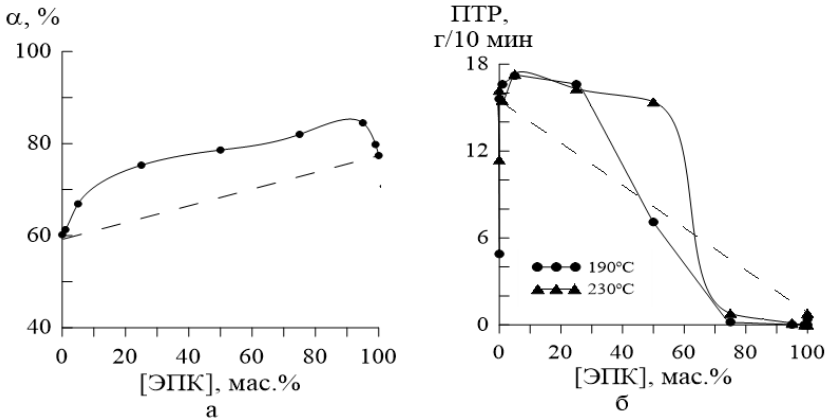
лекул. При повышенных концентрациях (0,1–0,3 мас.%) МУНТ способны ингибировать процессы прививки и сшивания ЛПЭНП.

Показано, что в процессе прививки ИтК к ПЭНП в присутствии НА (оксидов и гидроксидов Zn и Mg) возможно получение модифицированных продуктов, содержащих привитые солевые группы (ПЭНП-п-ИтК^{М+}). Прививка ИтК в присутствии НА характеризуется более высокими значениями α . Значения ПТР для образцов ПЭНП-п-ИтК^{М+} незначительно снижаются по сравнению с ПТР ПЭНП-п-ИтК вследствие возможного формирования межмолекулярных ассоциатов. Присутствие в структуре ПЭНП-п-ИтК^{М+} солевых групп приводит к формированию мелкосферолитной структуры с пониженным $\Delta t_{кр}$ на 13–34 % по сравнению с исходным ПЭНП. При этом положения пиков плавления и кристаллизации на кривых ДСК, а также температурная зависимость тангенса угла механических потерь ПЭНП-п-ИтК^{М+} изменяются несущественно. Это свидетельствует о том, что структура ПЭНП-п-ИтК^{М+} не претерпевает заметных изменений.

Дальнейший поиск способов направленного регулирования структуры и свойств модифицированных ПО привел к идее осуществления прививки дикарбоновых кислот к смесям ПО.

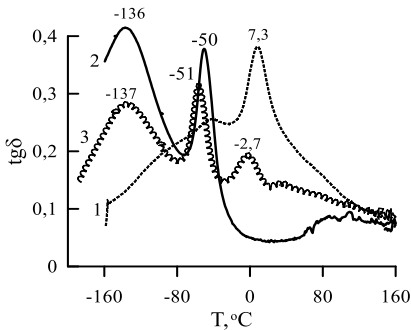
Анализ физико-химических процессов, протекающих при модифицировании смеси ПП с ПЭНП, как простейшей смесевой системы на основе термодинамически несовместимых ПО, показал, что ПП и ПЭНП в смесях оказывают противоположное влияние на значения α : добавки ПЭНП приводят к повышению выхода привитого продукта, а ПП – к его снижению. В смесях ПП/ПЭНП также наблюдается сильная зависимость характера побочных процессов (сшивания и деструкции макромолекул) от соотношения концентраций полимерных компонентов. Анализ смесей (ПП/ПЭНП)-п-ИтК методами РС и ДСК показал их двухфазную структуру. При переходе от составов, обогащенных ПП, к составам с преобладанием ПЭНП наблюдается значительный рост σ_m и V_m . Варьирование соотношения полимерных компонентов в смесях (ПП/ПЭНП)-п-ИтК сопровождается неаддитивным изменением механических характеристик смесевых материалов, что способствует получению модифицированных ПО с различным уровнем показателей свойств: $\sigma_p = 14\text{--}35$ МПа, $\epsilon_p = 12\text{--}100$ %, $\sigma_m = 0,3\text{--}32,6$ кПа, $V_m = 1,5\text{--}3,0$ отн. ед., ПТР = 0,7–17,0 г/10 мин, $\alpha = 61,8\text{--}90,6$ %.

При анализе процесса модифицирования смесей ПП с ЭПК установлено, что во всём интервале соотношений компонентов эффективность прививки ИтК к смеси ПП/ЭПК заметно (на 5–15 %) превышает ее аддитивные значения (рисунок 2).



[ИтК] = 1 мас.%, [L-101] = 0,3 мас.%; пунктирная линия – аддитивные значения
 Рисунок 2. – Влияние концентрации ЭПК в смесях ПП/ЭПК на эффективность прививки ИтК (а) и ПТР привитых продуктов (б)

В целом тенденции изменения значений α при увеличении концентрации ЭПК, как и ПЭНП, близки, что свидетельствует об общности механизмов макромолекулярных превращений в обоих типах смесей. На основании ДСК анализа установлено, что в модифицированных смесях ПП/ЭПК ускоряется кристаллизация ПП, что выражается в более раннем начале кристаллизации фазы ПП и повышенных значения $\Delta T_{кр}$.



1 – ПП; 2 – ЭПК;
 3 – (ПП/ЭПК)-п-ИтК; ПП:ЭПК=50:50
 Рисунок 3. – Зависимость $tg\delta$ от температуры для ПП, ЭПК и смеси ПП/ЭПК с привитой ИтК

Присутствие на температурных зависимостях $tg\delta$ для модифицированных смесей (ПП/ЭПК)-п-ИтК двух пиков стеклования, соответствующих стеклованию каждого из полимерных компонентов, свидетельствует об их несовместимости (рисунок 3). Однако смещение температуры стеклования ПП на 10 $^\circ C$ в сторону температуры стеклования ЭПК говорит о том, что между ними происходит взаимодействие, приводящее к частичной растворимости одного полимера в фазе другого. Установлено, что управление процессами прививки, деструкции и сшивки макромолекул, за счет варьирования со-

отношения концентраций ПП и ЭПК позволяет в широких пределах регулировать реологические (ПТР = 0,03–17,3 г/10 мин, $\sigma_m = 0,4$ –43,3 кПа и $V_m = 1,1$ –1,54 отн. ед.) и механические свойства модифицированных (ПП/ЭПК)-п-ИтК смесей ($\sigma_p = 3,0$ –28,0 МПа, $\varepsilon_p = 10,8$ –173,8 %).

При модифицировании прививкой ФК смесей ПЭНП, ПП и ПБ с СЭО и СЭБ выход привитых продуктов и ход побочных процессов, а также показатели важнейших свойств определяются, главным образом, фазовой структурой смесей. При преобладании фазы эластомера, как правило, наблюдается рост значений α и превалирование сшивания макромолекул над их деструкцией, что в совокупности улучшает механические свойства, деформационную способность и реологические характеристики модифицированных смесей ПО.

Показано, что основным результатом влияния СЭБС на прививку ФК к ЛПЭНП/СЭБС и ПП/СЭБС смесям является снижение значений α при увеличении концентрации СЭБС в данных смесях. При этом выход привитого продукта в смесях ЛПЭНП/СЭБС и ПП/СЭБС существенно возрастает при увеличении содержания в них ЛПЭНП или ПП. С преобладанием фазы СЭБС в смесях (ЛПЭНП/СЭБС)-п-ФК замедляются процессы сшивания макромолекул, а в смесях (ПП/СЭБС)-п-ФК – деструкции, что позволяет регулировать структуру, ПТР и механические свойства привитых продуктов.

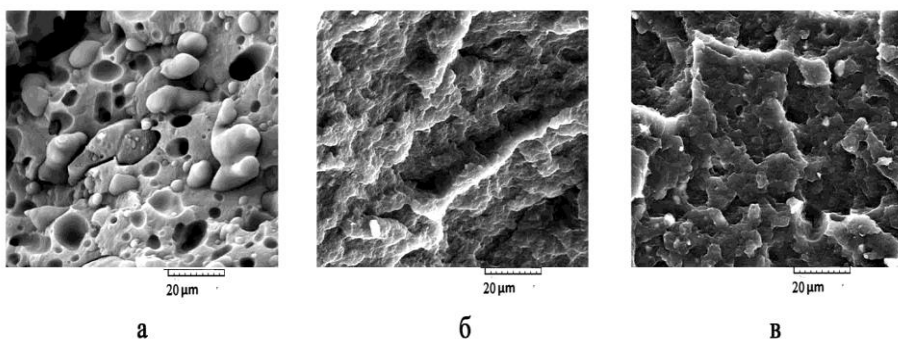
В совокупности полученные данные подтверждают возможность управления выходом привитого продукта, реологическими и механическими свойствами модифицированных смесей ПО за счет изменения соотношения концентраций полимерных компонентов в них.

Четвертая глава посвящена исследованию многокомпонентных систем на основе конструкционных термопластов (ПА6, ПА 66, ПЭТ и ПЭТ-Г), модифицированных ПО и их смесей. Особое внимание уделяется анализу совместимости полимерных компонентов в смесях, изучению межфазных взаимодействий в них, а также вопросам управления структурно-морфологическими параметрами и свойствами исследуемых материалов.

Расчетным методом, основанном на теории растворов Гильдебранда и Флори-Хаггинса, было показано, что модифицированные ПО при концентрации прививаемых дикарбоновых кислот близкой к 1 мас.% термодинамически несовместимы с полиамидами и полиэфирами. Для подобных смесей характерна «технологическая совместимость» полимерных компонентов вследствие реализации взаимодействий привитых карбоксильных групп к ПО с функциональными группами, входящими в состав макромолекул исследуемых конструкционных термопластов. Подтверждением интенсификации межфазного взаимодействия в смесях конструкционных термопластов с модифицированными ПО являются результаты анализа данных смесей методом релаксационной спектроскопии, а также изучение их фазовой морфологии.

Из анализа температурных зависимостей параметра zG_3 , характеризующего уровень межфазных взаимодействий ПА6 с исходным ПЭВП и ПЭВП-п-ИтК следует, что более интенсивное взаимодействие реализуется в смесях ПА6 с модифицированным ПЭВП. Особенно высокие значения zG_3 достигаются в интервале температур α -перехода ПА6 (50 °С).

Исследования морфологии полиамидных смесей методом РЭМ показали, что совмещение ПА6 с исходным ПЭВП приводит к образованию выраженной двухфазной системы. В данных смесях ПЭВП фаза агрегирована в относительно крупные (5–20 мкм) сферические образования, которые слабо связаны с ПА6 (рисунок 4, а). Существенные изменения в морфологии смесевой системы происходят при смешении ПА6 с ПЭВП-п-ИтК и ПЭВП-п-ФК. Вследствие реализации межфазных взаимодействий в данных смесях частицы дисперсной фазы становятся трудноразличимыми (рисунок 4, б, в). За счет уменьшения размера частиц и увеличения их удельной площади удается обеспечить однородность смесевых композиций и усилить модифицирующую способность ПО с привитыми карбоксильными группами.



а – ПА6/ПЭВП – 30 %; б – ПА6/ПЭВП-п-ИтК – 30 %; в – ПА6/ПЭВП-п-ФК – 30 %

Рисунок 4. – Микрофотографии поверхностей сколов образцов из полиамидных смесей

Использование модифицированных ПО позволяет управлять свойствами ПА6 и получать материалы с улучшенным комплексом реологических, ударо- и деформационно-прочностных свойств (таблица 5). Добавки ПО с привитыми карбоксильными группами в количестве 15–30 мас.% повышают ударную вязкость ПА6 на образцах с острым (a_{KB}) и прямоугольным (a_{KA}) надрезами в 1,8–8,5 раз. Установлено, что оптимальный комплекс ударо- и деформационно-прочностных характеристик для полиамидных смесей достигается при концентрации модифицированных ПО близкой к 30 мас.%. Смешение ПА6 с мо-

дифицированными ПО позволяет получать материалы с повышенной ударной прочностью, в том числе, при отрицательных температурах.

Ударная вязкость смесей ПА6 с ПЭНП-п-ИтК при температуре минус 40 °С превышает в 2,5–5,6 раза ударную прочность исходного ПА6, благодаря чему повышается морозостойкость данных смесевых композитов. При этом для смесей ПА6 с ПЭНП-п-ИтК значения ударной вязкости при отрицательных температурах выше, чем у исходного ПА6 в обычных условиях (таблица 5).

Таблица 5. – Показатели свойств полиамидных смесей, полученных с использованием модифицированных ПО

Состав полиамидных смесей, мас. %	σ_t , МПа	ϵ_p , %	a , кДж/м ²			ПТР, г/10 мин
			$a_{KB}^{1)}$, 23 °С	$a_{KA}^{2)}$, 23 °С	a_{KB} , –40 °С	
ПА6	60,0	240,0	7,0	4,0	3,0	8,2
ПА6/ПЭНП–30 %	40,0	35,0	7,8	5,6	4,4	6,8
ПА6/ПЭНП-п-ИтК–15 %	46,0	290,0	18,0	19,4	14,4	2,5
ПА6/ПЭНП-п-ИтК–30 %	38,0	240,0	28,0	34,0	17,0	0,8
ПА6/ПЭНП-п-ИтК–40 %	32,0	160,0	20,0	24,0	–	0,4
ПА6/ПЭВП–30 %	45,0	22,0	8,6	9,8	6,7	6,7
ПА6/ПЭВП-п-ИтК–15 %	50,0	210,0	14,2	16,7	12,0	2,8
ПА6/ПЭВП-п-ИтК–30 %	46,0	220,0	23,0	26,0	16,0	0,7
ПА6/ПП–30 %	50,0	15,3	7,2	–	4,8	10,8
ПА6/ПП-п-ФК–30 %	56,0	45,8	15,3	16,4	7,6	7,4
ПА6/ПП-п-ИтК–30 %	53,0	61,0	13,0	–	–	7,8

¹⁾ ударная вязкость на образцах с острым надрезом; ²⁾ ударная вязкость на образцах с прямоугольным надрезом

С ростом содержания модифицированных ПО снижается предел текучести (σ_t) полиамидных смесей, но для отдельных составов этот показатель сохраняется на уровне конструкционных ПКМ (38–56 МПа). При этом возрастает эластичность смесей ПА6 с модифицированными ПО, характеризующаяся ϵ_p , благодаря чему изделия из данных материалов более надежны в эксплуатации. Добавки модифицированных ПО в ПА6 в зависимости от их концентрации снижают ПТР до 0,4–0,7 г/10 мин, вследствие чего смеси ПА6 с модифицированными ПО становятся пригодными для переработки в изделия по новым для ПА6 экструзионным технологиям (таблица 5).

Сравнительные исследования смесей ПА6 с ПЭНП-п-ИтК и ПЭНП-п-ИтК^{М+} выявили роль специфических межфазных взаимодействий в формировании структуры и свойств смесей. Все смеси ПА6/ПЭНП-п-ИтК^{М+} характеризуются более высокими значениями σ_T (на 16–23 %) по сравнению со смесями ПА6/ПЭНП-п-ИтК, а уровень их ударной вязкости зависит от типа и концентрации НА. Ударная вязкость наиболее ударопрочных смесей ПА6/ПЭНП-п-ИтК^{М+} – 30 мас.%, полученных с использованием Mg(OH)₂, в 1,2–1,3 раза превышает ударную вязкость смесей ПА6/ПЭНП-п-ИтК – 30 мас.% и достигает значений 34,0–57,0 кДж/м² на образцах с надрезом. По данным ДСК и РС присутствие в структуре ПЭНП солевых групп не приводит к существенным изменениям кристаллической и аморфной фаз полимерных компонентов в смесях ПА6/ПЭНП-п-ИтК^{М+}. Следовательно, возможной причиной повышения σ_T и ударной вязкости смесей, полученных с использованием ПЭНП-п-ИтК^{М+}, является влияние добавок НА на качество смешения компонентов в расплаве, интенсивность межфазных взаимодействий, степень гетерогенности и структуру межфазных слоев.

Установлено, что введение МУНТ в объем ЛПЭНП-п-ФК на стадии их получения усиливает модифицирующий эффект привитых продуктов. Смешение ПА6 с ЛПЭНП-п-ФК, содержащим в своем составе МУНТ (0,01–0,3 мас.%), приводит к улучшению таких показателей композиций, как ударная вязкость (на 4–13 %) и коэффициент прочности спая (K_c) (на 7–12 %). Причинами роста значений K_c являются армирование зоны спая нанотрубками, ориентированными вдоль потока расплава, и высокая сорбционная способность МУНТ по отношению к низкомолекулярным веществам.

Показано, что осуществление технологической операции компаундирования одновременно с дегазацией расплава позволяет увеличить значения σ_T на 20 %, ϵ_p – на 13 %, ударную вязкость на образцах с надрезами – на 14–15 % и K_c – в 1,2 раза для смесей ПА6/ЛПЭНП-п-ФК–30 мас.%. Вероятной причиной этого является влияние дегазации на интенсивность межфазных взаимодействий в смесях ПА6 с ЛПЭНП-п-ФК, благодаря снижению в зоне межфазного контакта концентрации вредных примесей различной природы.

Обнаружено, что использование модифицированных смесей ПП с эластомерами (СЭБС и СЭО), содержащих привитые карбоксильные группы, дает дополнительные возможности совершенствования комплекса показателей свойств получаемых полиамидных композиций (таблица 6). Модифицирующие системы на основе (ПП/СЭО)-п-ФК по своему влиянию на ударную вязкость ПА6 превосходят смеси (ПП/СЭБС)-п-ФК. Свойства композитов ПА6/(ПП/СЭО)-п-ФК зависят от концентрации СЭО в ПП/СЭО и от общего содержания (ПП/СЭО)-п-ФК в полиамидных композитах. Улучшенный комплекс реологических, ударо- и деформационно-прочностных свойств поли-

амидных композитов характерен для составов, содержащих 30 мас.% (ПП/СЭО)-п-ФК, в которых концентрация СЭО составляет 50 и 75 мас.%. Анализ топографии поверхности разрушения свидетельствует о том, что подобные композиты разрушаются по механизму крейзообразования. Причина улучшения комплекса свойств композитов ПА6/(ПП/СЭО)-п-ФК может быть связана с ростом интенсивности межфазных взаимодействий за счет повышенной эффективности прививки ФК к смеси ПП/СЭО по сравнению с ПП/СЭБС и с улучшением диспергируемости (ПП/СЭО)-п-ФК в объеме ПА6, что в совокупности способствует увеличению степени диссипации механической энергии, приложенной к материалу.

Таблица 6. – Показатели свойств полиамидных композитов, полученных с использованием (ПП/СЭБС)-п-ФК и (ПП/СЭО)-п-ФК

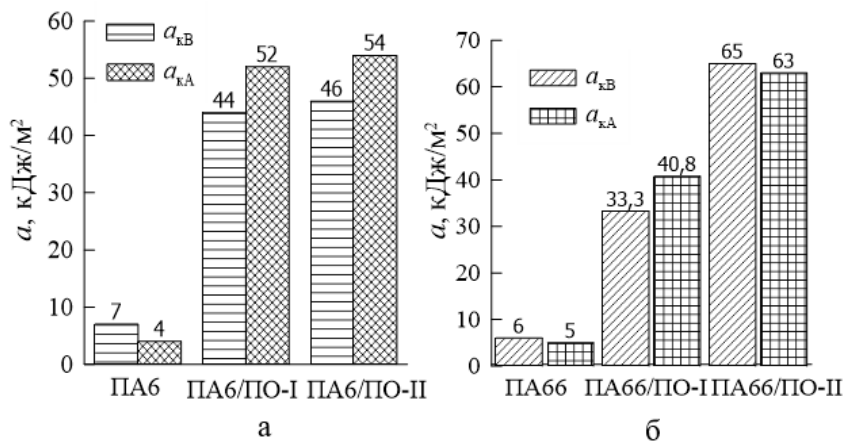
Состав полиамидных смесей ¹⁾ , мас.%	σ_t , МПа	ε_p , %	$a_{кв}$, кДж/м ²	$a_{кА}$, кДж/м ²	$a_{кВ}$, -40°С, кДж/м ²
ПА6/(ПП/СЭБС–25%)-п-ФК	47,0	48,5	16,5	18,6	14,1
ПА6/(ПП/СЭБС–50%)-п-ФК	46,0	65,0	18,7	22,4	13,7
ПА6/(ПП/СЭБС–75%)-п-ФК	42,0	82,0	17,1	21,4	13,7
ПА6/(ПП/СЭО–25%)-п-ФК	50,0	68,0	26,5	20,0	14,0
ПА6/(ПП/СЭО–50%)-п-ФК	48,0	88,0	33,4	45,4	21,5
ПА6/(ПП/СЭО–75%)-п-ФК	44,0	123,0	38,7	47,8	25,0
¹⁾ содержание модифицированных ПО во всех составах составляло 30 мас.%					

Также показано, что смеси ПБ/СЭО с привитой ФК ((ПБ/СЭО)-п-ФК) по модифицирующей способности превосходят ПБ-п-ФК и СЭО-п-ФК. Модифицирующая способность (ПБ/СЭО)-п-ФК зависит от фазового состава. Совмещение ПА6 со смесью (ПБ/СЭО)-п-ФК (30 мас.%), содержащей СЭО в количестве от 50 мас.% до 75 мас.%, не смотря на снижение прочностных свойств позволяет получать композиты, значения ε_p которых близки к таковым для исходного ПА6, а по уровню ударной вязкости ($a_{кв} = 45,4$ кДж/м²; $a_{кА} = 56,5$ кДж/м²) данные материалы можно отнести к классу ударопрочных.

Комплексные исследования композитов на основе ПА6 и ПА66, содержащих (ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК в количестве 28 мас.%, позволили установить, что реологические и высокоэластические свойства их расплавов, а также морфологическая структура и показатели механических свойств при прочих равных условиях определяются природой полиамидной матрицы и эффективностью

прививки (α) ФК к ЛПЭНП/СЭО. В отличие от композиций ПА6/(ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК, для которых наблюдается относительно плавное увеличение вязкости (η) расплава по мере повышения значений α от 43 до 76 %, составы ПА66/(ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК характеризуются резким (в 100 раз) ростом η . При этом прочность расплава (σ_m) для композиций ПА6/(ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК и ПА66/(ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК возрастает в 13 и 52 раза, соответственно, по сравнению с исходными ПА6 и ПА66.

Формирование квазиоднородной морфологии в смесях ПА6/(ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК происходит при меньших значения α , чем в смешес-вых композитах ПА66/(ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК. Переход к квазиоднородной мор-фологии в исследуемых полиамидных композитах сопровождается увеличе-нием σ_p и ϵ_p , а также существенным ростом ударной вязкости (54,0–65,0 кДж/м² на образцах с надрезами) (рисунок 5), значения которой в >10 раз превышают таковую для исходных ПА6 и ПА66. При этом следует отметить, что более значительное повышение ударной вязкости наблюдается для смеси ПА66 с 28,0 мас.% (ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК, характеризующейся по-вышенной интенсивностью межфазных взаимодействий.



ПО – (ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК; ЛПЭНП : СЭО = 50:50; I – $\alpha = 43$ %; II – $\alpha = 76$ %

Рисунок 5. – Зависимость ударной вязкости (a) по Шарпи от эффективности прививки (α) ФК для смесей ПА6 (а) и ПА66 (б) с 28 мас.% (ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК

Показано, что повышение частоты вращения шнека (ω_m) в пределах от 300 до 600 мин⁻¹ при компаундировании в экструдере не обеспечивает комплексного улучшения механических свойств смешес-вых композиций ПА6 с 30 мас.% (ЛПЭНП/СЭО)-п-ФК, что проявляется в снижении значений таких показате-

лей, как $a_{кв}$ и ϵ_p , и росте σ_T на $\approx 10\%$. Видимо, с ростом $\omega_{ш}$, несмотря на улучшение качества смешения компонентов и гомогенности смеси, снижается интенсивность межфазных взаимодействий, что проявляется в росте значений ПТР, снижении деформационной способности и ударостойкости исследуемых смесевых композиций (рисунок б).

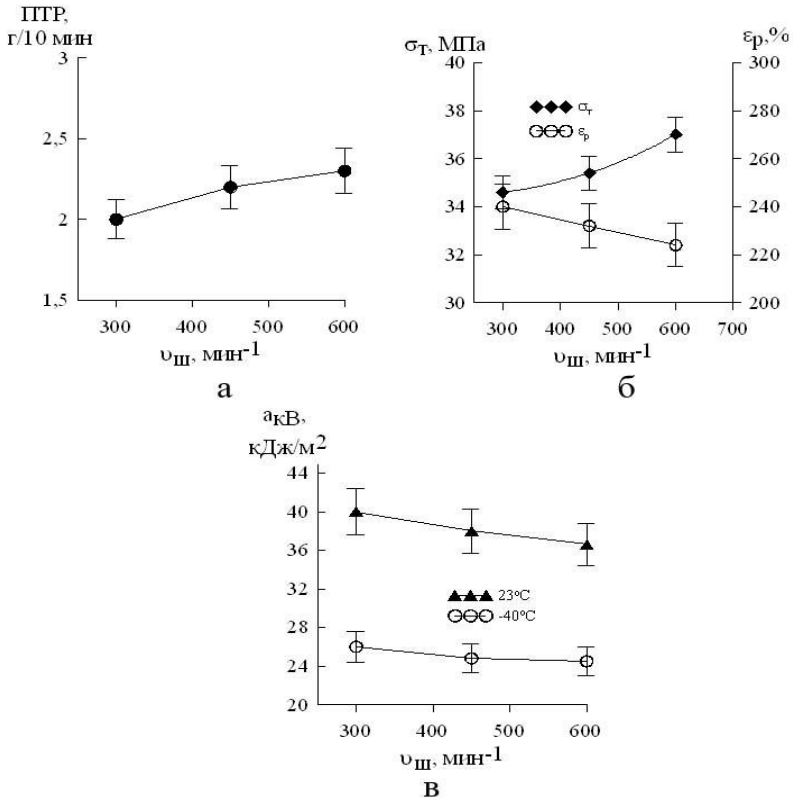


Рисунок 6. – Зависимость ПТР (а), механических показателей (б) и ударной вязкости (в) смесевой композиции ПА6/(ЛПЭНП/СЭО – 50 %)-п-ФК – 28,0 мас.% от частоты вращения шнека ($\omega_{ш}$)

Показана перспективность применения ПО, модифицированных прививкой ФК и ИтК, для создания смесевых композиций на базе ПЭТ. Как и в случае с ПА6, модифицированные ПО способны образовать прочные адгезионные связи с ПЭТ, благодаря чему снижается межфазное натяжение, уменьшается размер частиц дисперсной фазы и стабилизируется морфология смеси в

процессе переработки и после ее завершения. Следует также отметить, что в отличие от ПА6 смеси ПЭТ с модифицированными ПО обладают существенно более гетерогенной структурой.

Показано, что, варьируя соотношение полимерных компонентов в смесях ПЭТ с модифицированными ПО, удастся получить материалы с улучшенными техническими характеристиками, пригодные для практического применения (таблица 7).

Таблица 7. – Показатели свойств смесевых композитов на основе ПЭТ

Состав смесевых композитов, мас. %	σ_r , МПа	ϵ_p , %	K_c , %	a_{KB} , кДж/м ²	a_n , кДж/м ²
ПЭТ	56,0	455,0	100	6,0	35
ПЭТ/ПЭНП-30%	32,0	26,0	65	5,0	35
ПЭТ/ПЭНП-п-ИтК-30%	35,0	70,0	86	7,0	н/р
ПЭТ/ПЭВП-п-ФК-28%	46,3	55,0	85	8,5	н/р
ПЭТ/(ПП-п-ФК)-5%	52,0	22,0	80	5,4	42
ПЭТ/(ПП-п-ФК)-15%	51,0	34,0	75	–	60
ПЭТ/(ПЭВП/СЭБ-25%)-п-ФК-28%	40,0	60,0	85	12,0	н/р
ПЭТ/(ПЭВП/СЭБ-50%)-п-ФК-28%	36,0	80,0	87	17,0	н/р
ПЭТ/(ПЭВП/СЭБ-75%)-п-ФК-28%	33,0	95,0	90	18,0	н/р

Примечание – н/р – образцы не разрушаются при ударном нагружении; a_n – ударная вязкость без надреза.

Введение модифицированных ПО в объем ПЭТ позволяет увеличить уровень ударной вязкости смесевых материалов настолько, что образцы без надреза не разрушаются, а ударная вязкость на образцах с острым надрезом повышается 1,4 раза по сравнению с исходным ПЭТ. При этом сохраняются на высоком уровне показатели механических свойств и коэффициент прочности спаев при литье под давлением (таблица 7).

Следует отметить, что бинарные смеси ПЭТ с модифицированными ПО независимо от их состава обладают существенно более низкой ударной вязкостью на образцах с надрезом по сравнению с аналогичными полиамидными смесями (таблицы 5, 7). Поэтому для создания ударопрочных материалов на основе ПЭТ матрицы предпочтительнее использовать модифицированные смеси ПО.

Приведенные в таблице 7 данные свидетельствуют о положительном влиянии эластомерной фазы СЭБ в модифицированных смесях (ПЭВП/СЭБ)-п-ФК, на свойства ПЭТ композитов. Это проявляется в том, что композиции на ос-

нове ПЭТ и (ПЭВП/СЭБ)-п-ФК выгодно отличаются от бинарных композиций ПЭТ/ПЭВП-п-ФК по совокупности показателей свойств. Главное преимущество композиций на основе ПЭТ и (ПЭВП/СЭБ)-п-ФК по сравнению с базовым ПЭТ и бинарными смесями – более высокая ударная вязкость на образцах с надрезом (таблица 7). Ударная вязкость смесей ПЭТ/(ПЭВП/СЭБ)-п-ФК зависит от концентрации СЭБ в смеси с ПЭВП. Материалы на основе ПЭТ с показателями ударной вязкости в диапазоне 17–18 кДж/м² на образцах с острым надрезом удается получить при концентрациях СЭБ 50–75 мас.%. Видимо, в данных смесевых системах возможно образование гетерогенной структуры, обеспечивающей максимальную диссипацию механической энергии при ударном нагружении образцов.

Показана высокая эффективность применения смесей ПБ/СЭО с привитой ФК для модифицирования ПЭТ-Г. Добавки в количестве 28 мас.% (ПБ/СЭО)-п-ФК позволяют повысить ударную вязкость ПЭТ-Г на образцах с надрезами до уровня 27,7–48,7 кДж/м² (для исходного ПЭТ-Г $a_{кв} = 9,8$ кДж/м² и $a_{кА} = 2,3$ кДж/м²). С повышением содержания СЭО в композитах снижается σ_t и возрастает эластичность материалов, что характеризуется ростом значений ϵ_p . За счет варьирования соотношений ПБ и СЭО может быть получен широкий спектр ПЭТ-Г/(ПБ/СЭО)-п-ФК материалов с разным уровнем ударной вязкости и механической прочности для разного применения (таблица 8).

Таблица 8. – Показатели свойств смесевых композитов на основе ПЭТ-Г

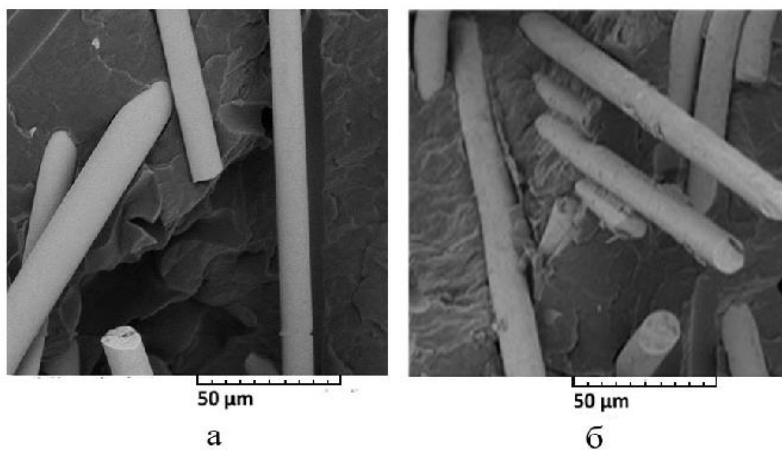
Состав смесевых композитов ¹⁾ , мас.%	σ_t , МПа	ϵ_p , %	K_c , %	$a_{кв}$, кДж/м ²	$a_{кА}$, кДж/м ²
ПЭТ-Г	46,5	264,4	98,0	9,8	2,3
ПЭТ-Г/ПБ-п-ФК	28,0	85,0	60,0	21,0	38,0
ПЭТ-Г/СЭО-п-ФК	26,0	250,0	63,0	26,5	40,0
ПЭТ-Г/(ПБ/СЭО–25%)-п-ФК	31,5	82,0	66,0	27,7	44,6
ПЭТ-Г/(ПБ/СЭО–50%)-п-ФК	29,0	100,0	75,0	30,0	46,3
ПЭТ-Г/(ПБ/СЭО–75%)-п-ФК	29,0	105,0	80,0	41,6	48,7

¹⁾содержание полиолефинового компонента во всех составах составляла 28 мас.%

Изучено влияние способа ввода наноглины С130В в количестве 1,5 мас.% в объеме полиамидного композита, содержащего модифицированный ПО ((ЛПЭНП/СЭО–50 %)–п-ФК) от 15 до 50 мас.%. Наноглину С130В компаундировали двумя способами: прямым смешением всех компонентов в расплаве и из предварительно приготовленного концентрата на основе ПА6. Введение органоглины С130В в смесь ПА6 с модифицированным ПО из концентрата С130В в ПА6 позволяет получать нанокомпозиты с повышенными значениями $a_{кв}$ (в 1,4 раза), ϵ_p (в 1,1–1,2 раза) и ПТР по сравнению с нанокомпозитами,

приготовленными прямым смешением всех компонентов в расплаве. Нанокompозиты, полученные смешением всех компонентов, в которых дисперсионную среду образует ПА6, обладают более высокими значениями E_p (в 1,1–1,2 раза), чем материалы, приготовленные с использованием концентрата С130В. Результаты исследований указывают на то, что одним из факторов, влияющим на структуру и свойства нанокompозитов на основе смесевой матрицы, является характер распределения нанонаполнителя между полимерными фазами, который определяется последовательностью смешения компонентов и влияет на интенсивность межфазных взаимодействий и степень гетерогенности нанокompозитов.

Установлена высокая эффективность применения высокоиндексного ПП-п-ФК при компаундировании композитов на основе ПП, армированных коротким стекловолокном. Добавка 10 мас.% высокоиндексного ПП-п-ФК способствует повышению механической прочности ПП композитов, содержащих 30 мас.% СВ, в 1,74 раза. При использовании высокоиндексных ПП-п-ФК почти в 2,5 раза возрастают значения E_p для ПП/СВ композитов. Введение 10 мас.% ПП-п-ФК в стеклонаполненный ПП позволяет увеличить его ударную вязкость в 1,8–2,68 раза. По данным РЭМ, причиной этого является улучшение смачивания высокоиндексным ПП-п-ФК поверхности СВ и, как следствие, интенсификация межфазной адгезии связующего к СВ (рисунок 7).



а – ПП/СВ–30 %; б – ПП/ПП-п-ФК–10 %/СВ–30 %

Рисунок 7. – Морфология стеклоармированных композитов по данным РЭМ

Таким образом, использование модифицированных ПО и их смесей позволяет получать ПКМ на основе конструкционных термопластов (ПА6,

ПА66, ПЭТ, ПЭТ-Г) с разным сочетанием реологических, ударо- и деформационно-прочностных свойств и тем самым расширить ассортимент и повысить конкурентоспособность отечественных материалов.

В пятой главе дана характеристика технических решений получения ПКМ и модифицированных ПО с улучшенным комплексом свойств, новизна которых подтверждена 15 патентами РБ и РФ. Описаны особенности технологии получения экструзионных ударопрочных полиамидных композитов «Этамид ЭА-ЭУ» и модифицированных ПО. Приводятся сведения о разработанной нормативно-технической документации, организации производства ПКМ и модифицированных ПО, а также результатах опытно-промышленной апробации разработок.

Сопоставление физико-механических характеристик ПКМ, полученных с использованием разработанных модифицированных ПО и их смесей, показало, что по многим параметрам они превышают существующие аналоги (таблица 9).

Таблица 9. – Показатели свойств ПКМ, полученных при использовании модифицированных ПО и их смесей, и аналогов

Наименование материала, базовые компоненты, мас. %	Показатель свойств					
	ПТР, г/10 мин	$\sigma_{\text{тв}}$, МПа	$\epsilon_{\text{р}}$, %	Кс, %	$\alpha_{\text{кв}}$, кДж/м ²	
					23 °С	-40 °С
Арлен ПП/СВ-30 %, («Полипластик», РФ)	2-6	50,0	4,5	66	9,4	6,0
ПП/ПП-п-ФК/СВ-30 % (ИММС НАН Беларуси)	1,3-3,8	61,0	6,7	72	12,8	8,0
ПА6 ударопрочный: Гроднамид ПА6-Л-У2 (ОАО «Гродно Азот»)	14,4	46,0	114,0	81	30,0	22,0
ПА6 / [(ПЭВП/СЭО-50 %) -п-ФК]-25 % / ПЭНП- 11,6 % (ИММС НАН Беларуси)	12,3	44,0	255,0	96	48,0	26,2
ПА6 / СВ: Гроднамид ПА6-ЛТ-СВ30В-1 (ОАО «Гродно Азот»)	2-6	134,0	6,7	97	18,0	14,0
ПА6 / [(ПЭВП/СЭО-50%) -п-ФК]-1,7 % / ПЭНП- 6,5 % / СВ-32 % (ИММС НАН Беларуси)	7,0	130,0	7,0	97	21,0	19,0
Арзамид ПА6-6ЭК-901 (ООО «Полипластик», РФ)	0,23	52,0	240,0	–	18,7	17,5
Этамид ЭА-ЭУ (В) (ИММС НАН Беларуси)	0,6	45,0	160,0	–	46,2	31,2
Rilsan BESN P20TL (Франция)	2,0	30,0	70,0	–	40,2	25,3
Этамид ЭА-ЭУ (Т) (ИММС НАН Беларуси)	0,35	39,0	240,0	–	66,7	36,2

Производство ПКМ и модифицированных ПО различного назначения организовано и размещено в Ведущем центре многофункциональных полимер-

ных композитов при ИММС НАН Беларуси и других организациях. Поставка материалов и изделий осуществляется на промышленные предприятия Республики Беларусь и Российской Федерации по хозяйственным договорам.

Объемы важнейших видов продукции за период 2005–2021 гг. составили: 311,5 тонн функционализированного полиэтилена марок ПФ-1 и ПФ-2 на общую сумму 265,5 тыс. бел. руб., из которых на филиале «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот» изготовлено 2175 тонн полиамидных материалов «Этамид ЭА-1Л2» на сумму 12257,6 тыс. бел. руб.; 550 кг модификатора ударной вязкости «МУВ-ПА» на сумму 4,4 тыс. бел. руб.; 21965 п.м. адгезионно-активной пленки (0,25–0,35x705) на сумму 423 тыс. бел. руб., предназначенной для изготовления на ПУ «Нефтебурсервис» РУП «ПО «Белоруснефть» сеточных панелей, служащих рабочими элементами в конструкциях вибросит Derrick FLC-2000; 4260 кг химически модифицированного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП-ХМ) на общую сумму 29 тыс. бел. руб., из которого на ОАО «СветлогорскХимволокно» произведено 25,6 тонн полиамидного углекислотного пластика на сумму 383,8 тыс. бел. руб., предназначенного для изготовления направляющих пневмогидроцилиндров подвески автомобилей «БЕЛАЗ»; 115000 м гибкой полиамидной трубы 12x1,5 мм из композиционного материала марки «Этамид ЭА-ЭУ (Т)» на общую сумму 152,7 тыс. бел. руб., которая используется в конструкциях пневматических тормозных систем серийных моделей тракторов «Беларус»; 152 тонны материала «Этамид ЭА-ЭУ (В)» на общую сумму 23507,5 тыс. руб. для изготовления сепараторов паров бензина автомобилей, выпускаемых ООО «АВТОВАЗ». Экономическая целесообразность внедрения разработанных ПКМ и модифицированных ПО в производство изделий машиностроительного назначения подтверждается расчетами экономического эффекта на ОАО «Минский тракторный завод», который за период 2018–2021 гг. составил 253 тыс. бел. руб.

В 2014–2017 гг. успешно реализовался лицензионный контракт на предоставление права использования секрета производства (ноу-хау) МУВ и ударопрочных полиамидных композиций, заключенный между ИММС НАН Беларуси и Институтом энергетических исследований Академии наук провинции Шаньдун (Китайская Народная Республика) на общую сумму 222 тыс. евро.

Общий объем научно-технической и товарной продукции, выпущенной за период 2005–2021 гг., для предприятий Республики Беларусь и Российской Федерации составляет 13,2 млн бел. руб. и 23,5 млн руб., что соответствует 5,6 млн долл. США. Долевое участие автора в объемах выпуска материалов и готовой продукции составляет 1,4 млн долл. США.

В приложении приведены разработанные нормативно-технические документы, необходимые для промышленного производства материалов (ТУ, ТР и

др.) и акты, подтверждающие апробацию разработок и объемы выпуска готовой продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

В результате экспериментального обоснования принципов формирования оптимальных структурных параметров в смесях полимеров различной полярности путем управления межфазными взаимодействиями и совместимостью компонентов решена актуальная научно-техническая проблема создания полимерных композиционных материалов машиностроительного назначения с улучшенным комплексом механических и технологических свойств на основе смесей конструкционных термопластов с модифицированными полиолефинами, что позволило расширить ассортимент отечественных полимерных материалов и повысить их конкурентоспособность.

Полученные результаты позволили сделать следующие основные выводы:

1. Разработан и научно обоснован системный подход создания машиностроительных материалов на основе смесей конструкционных термопластов с полиолефинами, модифицированными прививкой дикарбоновых кислот (ФК и ИтК), основанный на направленном формировании структурной организации смесевых композиций в условиях экструзионного смешения в расплаве путем реализации и регулирования интенсивности межфазных взаимодействий между функциональными группами, привитыми к макромолекулам полиолефинов, и полярными группами, входящими в состав макромолекул полиамидов и полиэфиров [2, 5, 6, 18, 19, 21–26, 28, 31, 36, 37, 39, 40, 50, 54, 61–64].

2. Установлены основные закономерности при изучении межфазных взаимодействий, структуры и свойств смесей конструкционных термопластов с полиолефинами, модифицированными прививкой дикарбоновых кислот, а также стеклонаполненных композитов на основе ПП с добавками модифицированного ПП, заключающиеся: в формировании гетерофазной структуры с диффузионно-размытой межфазной границей и тонкодисперсным распределением фазы модифицированного полиолефина в объеме конструкционных термопластов за счет реализации межфазных взаимодействий между полимерными компонентами в смесях; в повышении ударной вязкости смесей ПА6 (в 1,8–8,5 раз) и ПЭТ (в 1,4 раза) с модифицированными полиолефинами и улучшении комплекса их механических и технологических свойств; в росте механической прочности в 1,74 раза, модуля упругости – в 2,5 раза и ударной вязкости – в 1,8–2,68 раза стеклонаполненных композитов на основе ПП за счет добавки 10 мас.% модифицированного ПП, содержащего привитую ФК, вслед-

ствии улучшения смачивания поверхности СВ и интенсификации межфазной адгезии связующего к СВ [1, 2, 6, 18, 21, 22, 23, 25, 28, 37, 39, 40, 61–64].

3. Научно обоснована целесообразность применения модифицированных прививкой карбоксильных групп смесей ПО с сополимерами олефинов, обладающими свойствами эластомеров (СЭБС, СЭБ и СЭО), для создания машиностроительных материалов на основе конструкционных термопластов, что обеспечило вследствие формирования оптимальных параметров межфазной адгезии и степени гетерогенности повышение ударной вязкости смесевых композиций на базе полиамидов (ПА6 и ПА66) более чем в 10 раз, на базе ПЭТ – в 2–3 раза и на основе ПЭТ-Г – в 2–21 раза [19, 31, 39, 61, 63, 64].

4. Выявлена роль межфазных взаимодействий на границе раздела фаз в смесях ПА6 и ПА66 с полиолефинами, модифицированными прививкой ФК, как фактора направленного регулирования структуры и свойств смесевых композиций. Показано, что интенсивность межфазных взаимодействий увеличивается с ростом эффективности прививки (α) ФК к полиолефиновой фазе. При увеличении α от 43 % до 76 % наблюдается резкий рост вязкости расплава (в 17–100 раз в зависимости от типа полиамида), увеличение прочности расплава (в 13–52 раза), повышение ударостойкости и деформационно-прочностных показателей свойств полиамидных смесей. Обнаруженные эффекты использованы при разработке ударопрочных полиамидных композиций, предназначенных для переработки по технологиям непрерывной экструзии и экструзии с раздувом [19, 32, 63, 64, 79].

5. Показано, что введение наноглины С130В в смесь ПА6 с модифицированным ПО из концентрата С130В в ПА6 способствует получению нанокомпозиций с повышенными в 1,4 раза ударной вязкостью и в 1,1–1,2 раза относительным удлинением по сравнению с нанокомпозитами, полученными прямым смешением всех компонентов в расплаве. Нанокомпозиты, приготовленные прямым смешением всех компонентов, обладают более высокими значениями E_p (в 1,1–1,2 раза), чем нанокомпозиты, полученные с использованием концентрата С130В. Выявленные эффекты объясняются зависимостью структуры и свойств нанокомпозитов от характера распределения нанонаполнителя между фазами полимерной смеси и использованы при разработке подхода в получении нанокомпозитов с регулируемой структурой и свойствами, основанного на направленном распределении наноглины С130В между компонентами смесевой матрицы путем варьирования порядка введения нанонаполнителя в смесь полимеров [24, 26, 54].

6. Изучены закономерности изменения структуры и свойств полимеров и сополимеров олефинов, модифицированных прививкой дикарбоновых кислот в ходе реакционной экструзии в присутствии пероксидного инициатора и активных соагентов, позволившие установить, что модифицирование ПЭ, а

также сополимеров этилена с винилацетатом сопровождается снижением показателя текучести расплава, уменьшением кристалличности (на 2–25 %) и повышением прочности расплава (в 1,4–18 раз), что обусловлено прививкой дикарбоновой кислоты (ФК) с $\alpha \leq 80$ % и одновременным протеканием процесса сшивания макромолекул ПО. Показано, что добавки МУНТ в диапазоне концентраций 0,01–0,3 мас.% оказывают влияние на физико-химические процессы модифицирования ЛПЭНП и изменяют его кристаллическую структуру, что позволяет повысить температуру плавления (на 1,0–4,7 °С), температуру кристаллизации (на 4,2–7,0 °С) и относительное удлинение (на 24–50 %) модифицированных продуктов. Изменения структуры и свойств ПП и СП-Э в ходе их модифицирования прививкой дикарбоновых кислот ($\alpha \leq 56$ –72 %) определяются процессом деструкции макромолекул и заключаются в росте кристалличности (на 6–22 %), увеличении ПТР (в 1,8–25,0 раз), снижении прочности расплава и деформационной способности привитых продуктов. Модифицирование ПБ, которое сопровождается прививкой ФК ($\alpha \leq 30$ %) и деструкцией макромолекул, приводит к снижению кристалличности, росту ПТР и повышению деформационно-прочностных свойств конечных продуктов [2–5, 7, 8, 12–18, 20, 23, 29, 30, 32, 34–36, 42–48, 50–56, 58, 59, 60, 65].

7. Научно обоснованы принципы получения модифицированных смесей ПО, включающих в свой состав ПЭ, ПП, ПБ и сополимеры олефинов, обладающие свойствами эластомеров, прививкой ненасыщенных дикарбоновых кислот в присутствии пероксидных инициаторов, основанные на целенаправленном регулировании фазовой структуры модифицированных смесей ПО за счет варьирования соотношения концентраций полимерных компонентов, от которой зависят характер протекания физико-химических процессов и свойства конечных модифицированных продуктов. Показано, что модифицирование смесей ПО приводит к формированию двухфазной структуры с частичной растворимостью полимерных компонентов вследствие межмолекулярных взаимодействий, о чем свидетельствует смещение их температур стеклования навстречу друг другу на 2–10 °С. Установлено, что в результате модифицирования смесей ПО ускоряется кристаллизация более тугоплавкого ПО и формируется менее регулярная его кристаллическая структура вследствие взаимодействия компонентов, что подтверждается ростом значений индекса кристалличности и снижением температуры плавления. Варьирование соотношения концентраций компонентов в модифицированных смесях ПО сопровождается неаддитивным и сложным характером изменения механических и реологических характеристик, что позволяет в широких пределах регулировать показатели свойств модифицированных продуктов (показатель текучести расплава – 0,03–90,0 г/10 мин, прочность при разрыве – 3–35 МПа, относительное удлинение при разрыве – 10–400 %, прочность расплава – 0,3–43,0 кПа, эффективность привив-

ки – 25–90 %) [1, 9–11, 20–22, 30, 33, 34, 38, 40, 41, 49, 52, 55, 57, 61, 62].

8. Разработаны составы, нормативно-техническая документация и технология получения:

– полимерных композиционных материалов под торговой маркой «Этамид», перерабатываемых по трубным технологиям, а также методами выдувного формования и литья под давлением и предназначенных для производства гибких труб, шлангов, полых емкостей для хранения и транспортировки нефтепродуктов и изделий, эксплуатирующихся в условиях повышенных ударных нагрузок [67, 68, 74, 79, 80];

– армированных и смесевых композитов, а также нанокompозитов на основе конструкционных термопластов, предназначенных для изготовления деталей автотракторной и другой техники литьем под давлением [73, 75–77];

– многофункциональных модификаторов и адгезивов на основе модифицированных ПО и их смесей, предназначенных для применения в качестве компатибилизаторов, модификаторов ударной вязкости при получении полимер-полимерных композитов и адгезивов для адгезионных соединений ПО с металлами и полярными полимерами [66, 69–72, 78].

На производственных площадях Ведущего центра многофункциональных полимерных композитов, действующего при ИММС НАН Беларуси, организовано опытное и опытно-промышленное производство ряда материалов на основе конструкционных термопластов и модифицированных ПО с комплексом свойств, обеспечивающих их применение в машиностроении и химической промышленности. Разработанные материалы прошли опытно-промышленную проверку с суммарным объемом продаж 5,6 млн долл. США на филиале «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот», ОАО «Светлогорск-Химволокно», ПУ «Нефтебурсервис» РУП «ПО «Белоруснефть», ОАО «Минский тракторный завод», ОАО «БЕЛАЗ», ООО «Нортон-Авто» (г. Москва), ООО «Автоваз» (г. Тольятти) и других предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования на предприятиях, осуществляющих переработку полимерных материалов, для обеспечения выпуска продукции с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами и повышения ее рыночной конкурентоспособности.

Достижение улучшенного комплекса механических и технологических свойств ПКМ на основе конструкционных термопластов и модифицированных ПО позволяет рекомендовать данные материалы для использования в ряде сегментов автомобиле- и тракторостроительной отрасли машиностроения.

тельного комплекса Республики Беларусь и Российской Федерации.

Модифицированные полимеры и сополимеры олефинов, а также их смеси, содержащие привитые карбоксильные группы, могут найти применение на предприятиях химической промышленности, занятых синтезом полимеров и производством полимерных композиционных материалов, в качестве компатибилизирующих добавок для улучшения совместимости полимеров и интенсификации межфазной адгезии в минералонаполненных и стеклоармированных композитах, модификаторов ударной вязкости для повышения ударостойкости смесевых композитов на основе алифатических полиамидов и насыщенных полиэфиров, адгезивов для адгезионных соединений ПО с металлами и полярными полимерами.

Разработанная нормативно-техническая документация, регламентирующая производство ПКМ и модифицированных ПО, рекомендуется для выпуска следующих видов продукции: материалы композиционные «Этамид» (ТУ РБ 03535279.030–2000, изв. об изм. №5 от 07.04.2020 г.); материал композиционный полиамидный «Пропамид» (ТУ РБ 400084698.038–2001, изв. об изм. №2 от 12.04.2012 г.); материалы полиамидные экструзионные ударопрочные «Этамид ЭА-ЭУ» (ТУ РБ 400084698.267-2014, изв. об изм. №1 от 16.10.2019 г.); полиэтилен функционализированный «ПФ-1» (ТУ РБ 03535279.015–97, изв. об изм. №7 от 17.05.2019 г.); полиэтилен функционализированный «ПФ-2» (ТУ РБ 03535279.027–97, изв. об изм. №5 от 13.06.2018 г.); полипропилен функционализированный «ППФ» (ТУ РБ 400084698.072–2003, изв. об изм. №3 от 21.05.2019 г.); модификатор ударной вязкости «МУВ» (ТУ ВУ 400084698.170–2008, изв. об изм. №2 от 05.04.2019 г.); полимеры и сополимеры функционализированные «ФПО» (ТУ ВУ 400084698.300–2016).

Положительные результаты практического использования результатов диссертации имеют большое значение для экономики Республики Беларусь в повышении экспортного потенциала отечественной продукции и решении государственной программы импортозамещения.

Соискатель



Ю.М. Кривогуз

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Главы в книжных изданиях

1. Jurkowski, B. Functionalization of olefin polymer and copolymer blends in the melt / B. Jurkowski, S. S. Pesetskii, Y. M. Krivoguz // *Polyolefin Blends*; eds.: D. Nwabunma, T. Kyu. – John Wiley & Sons, Inc. : New York, 2008. – Ch. 10. – P. 273–308.
2. Песецкий, С. С. Функционализированные полимеры и сополимеры олефинов и их применение в составах полимерных композитов / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз // *Перспективные материалы и технологии*; под ред. В. В. Клубовича. – Витебск : Изд-во УО «ВГТУ», 2013. – Глава 23. – С. 473–495.

Статьи в журналах и рецензируемых периодических изданиях

3. Кривогуз, Ю. М. Прививка ненасыщенной дикарбоновой кислоты к полиэтилену в присутствии нейтрализующих агентов / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий, Ю. М. Плескачевский // *Доклады НАН Беларуси*. – 2003. – Т. 47, № 2. – С. 74–78.
4. Krivoguz, Yu. M. Grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: Effect of neutralizing agents / Yu. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii, B. Jurkowski // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 89. – P. 828 – 836.
5. Кривогуз, Ю. М. Функционализация полиэтилена прививкой нейтрализованной итаконовой кислоты и свойства его смесей с полиамидом 6 / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий, Ю. М. Плескачевский // *Высокомолекулярные соединения*. – Серия А. – 2004. – Т. 46, № 7. – С. 1146–1157.
6. Pesetskii, S. S. Structure and properties of polyamide 6 blends with low-density polyethylene grafted by itaconic acid with neutralized carboxyl groups / S. S. Pesetskii, Yu. M. Krivoguz, B. Jurkowski // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol.92. – P. 1702–1708.
7. Функционализация полиэтилена пероксисодержащими композициями на основе маленизированных смол и свойства его смесей с полиамидом 6 / Ю. М. Кривогуз, А. П. Ювченко, С. С. Песецкий, М. П. Бей // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т. 77, Вып. 6. – С. 989–995.
8. Федоров, В. Д. Диссипативные свойства и молекулярная структура аморфной фазы функционализированного полиэтилена / В. Д. Федоров, Ю. М. Кривогуз, О. А. Ермолович // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2004. – Т. 9, № 4. – С. 59–64.
9. Кривогуз, Ю. М. Свободнорадикальная прививка метилбутандиовой кислоты к смеси полипропилена и полиэтилена. Эффективность прививки и

реологические свойства расплавов / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, Вып. 2. – С. 310–315.

10. PP/LDPE blends produced by reactive processing. I. Grafting efficiency and rheological and high-elastic properties of [PP/LDPE]-g-IA melts / S. S. Pesetskii, B. Jurkowski, Y. M. Krivoguz, T. Tomczyk, O. A. Makarenko // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 5095–5104.

11. Structure and Properties PP/LDPE blends grafted with itaconic acid in the course of reactive extrusion / Y. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii, B. Jurkowski, T. Tomczyk // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 1746–1754.

12. Кривогуз, Ю. М. Особенности функционализации полиэтилена в расплаве / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий, В. Е. Агабеков // Доклады НАН Беларуси. – 2010. – Т. 54, № 4. – С. 72–77.

13. Krivoguz, Yu. M. Functionalization of LDPE and mLLDPE via grafting trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid by reactive extrusion / Yu. M. Krivoguz, A. M. Guliyev, S. S. Pesetskii // Express Polymer Letters. – 2010. – Vol. 4, No 3. – P. 161–170.

14. Melt functionalization of polymers and copolymers of olefins: structure, properties, fields of application / Y. M. Krivoguz, O. A. Makarenko, B. Jurkowski, S. S. Pesetskii // Zeszyty Naukowe Politechniki Poznanskiej – 2010. – No 12. – S. 197–203.

15. Песецкий, С. С. Функционализация полипропилена прививкой полярных мономеров (обзор) / С. С. Песецкий, О. А. Макаренко, Ю. М. Кривогуз // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2012. – Т. 17, № 2. – С. 25–48.

16. Krivoguz, Yu. M. Free-radical grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid onto molten ethylene-vinyl acetate copolymer / Yu. M. Krivoguz, A. M. Guliyev, S. S. Pesetskii // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Vol. 127. – P. 3104–3113.

17. Влияние многостенных нанотрубок на прививку транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты к макромолекулам полиолефинов / Ю. М. Кривогуз, А. В. Крауклис, С. С. Песецкий, С. А. Жданок, К. О. Борисевич // Доклады НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 4. – С. 47–54.

18. Krivoguz, Yu. M. Functionalization of polyolefin melts containing carbon nanotubes and properties of their blends with polyamide 6 / Yu. M. Krivoguz, O. A. Makarenko, S. S. Pesetskii // Journal of Polymer Engineering. – 2015. – Vol. 35, Iss. 8. – P. 719–730.

19. Песецкий, С. С. Смеси алифатических полиамидов с функционализированными полиолефинами: межфазные взаимодействия, особенности реологического поведения расплавов, структуры и механических свойств /

С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз // Доклады НАН Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 4. – С. 480–487.

20. Функционализация полибутена, сополимера этилена с бутеном и их смесей прививкой транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты в процессе реакционной экструзии / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, А. М. Гулиев, С. С. Песецкий // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т. 5, № 4. – С. 33–45.

21. Кривогуз, Ю. М. Получение методом реакционной экструзии функционализированных смесей ПП/СЭБС и их применение для модифицирования ПА6 / Ю. М. Кривогуз // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т. 5, № 4. – С. 78–86.

22. Кривогуз, Ю. М. Беспероксидная прививка транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты к смесям полиолефинов в двухшнековом экструдере и свойства полиамида 6, модифицированного полученным продуктом / Ю. М. Кривогуз // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 1. – С. 85–94.

23. Кривогуз, Ю. М. Получение методом реакционной экструзии функционализированных модификаций высокоиндексного ПП и их применение в технологиях материалов, наполненных коротким стекловолокном / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, С. С. Песецкий // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 1. – С. 66–71.

24. Влияние локализации органоглины на особенности структуры и свойства смесей полиамида 6 с функционализированными полиолефинами / С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Ю. М. Кривогуз, Ю. С. Кузнецова // Доклады НАН Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 3. – С. 361–370.

25. Кривогуз, Ю. М. Структура и свойства полиэтилентерефталат-гликоля, модифицированного функционализированной смесью полибутена и олефинового сополимера / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий, О. А. Макаренко // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 2. – С. 35–44.

26. Песецкий, С. С. Влияние способа диспергирования модифицированного слоистого силиката на структуру и свойства смесевых композитов на основе полиамида и функционализированного полиолефина / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз, С. П. Богданович // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэх. навук. – 2020. – Т. 65, № 2. – С. 177–184.

27. Кривогуз, Ю. М. Анализ структурно-молекулярных изменений в функционализированном полипропилене, полученном методом реакционной экструзии / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 2. – С. 27–34.

28. Кривогуз, Ю. М. Особенности структуры и свойств полимерных композиций на основе полиамида 6 и функционализированных смесей полиоле-

финов / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий // Вестник ГГТУ имени П. О. Сухого. – 2020. – № 2. – С. 41–47.

29. Кривогуз, Ю.М. Структура и свойства полибутена, модифицированного прививкой транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 2. – С. 71–77.

30. Кривогуз, Ю. М. Исследование особенностей функционализации смеси полипропилена с этиленпропиленовым каучуком в условиях реакционной экструзии/ Ю. М. Кривогуз // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 3. – С.62–70.

31. Krivoguz, Yu. M. Polyamide 6 and polyamide 66 blends with functionalized polyolefins: effect of phenomenal increase in viscosity and melt strength of polyamide 66-based materials / Yu. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii, O. A. Makarenko // Polymer Engineering and Science. – 2020. – Vol. 60, Iss. 12. – P. 3095–3114.

32. Кривогуз, Ю.М. Об изменениях структуры и свойств сополимера этилена и октена при функционализации / Ю. М. Кривогуз // Вестник ГГТУ имени П. О. Сухого. – 2020. – № 3–4. – С. 16–23.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

33. Кривогуз, Ю. М. Новые типы модификаторов на основе функционализированных смесей полимеров и сополимеров олефинов / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси : материалы III Белорусской науч.-практ. конф., Могилев, 13–15 декабря 2006 г. / Концерн «Белнефтехим» ; редкол.: Б. Э. Геллер [и др.]. – Могилев, 2007. – С. 341–351.

34. Кривогуз, Ю. М. Особенности функционализации сополимеров олефинов и их смесей с полиолефинами в процессе реакционной экструзии / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, С. С. Песецкий // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : сборник научных трудов XX междунар. научн.-тех. конф., Минск, 2–4 октября 2007 г. – Минск : Белорусская наука, 2008. – С. 298–303.

35. Песецкий, С. С. Полимеры и сополимеры олефинов функционализированные в расплаве: получение, свойства, применение / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко // Проблемы современного материаловедения : труды XV сессии научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук, Киев, 27 мая 2010 г. / МААН ; редкол.: А. В. Бабаев [и др.]. – Гомель, 2011. – С. 79–90.

36. Кривогуз, Ю. М. Влияние углеродных наноаппендентов на прививку транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты к полиолефинам и свойства их смесей с полиамидом 6 / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, С. С. Песецкий //

Перспективные материалы и технологии : сборник матер. междунар. симпозиума, Витебск, 27–29 мая 2015 г. / Ин-т технической акустики НАН Беларуси ; редкол.: Е. В. Черняева [и др.]. – Витебск, 2015. – С.153–155.

37. Песецкий, С. С. Функционализированные полиолефины и многофункциональные композиты на их основе / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз // Проблемы современного материаловедения : труды XXIII сессии научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук, Киев, 17 мая 2018 г. / МААН ; редкол.: А. В. Бабаев [и др.]. – Гомель, 2019. – С. 5–8.

Тезисы докладов

38. Макаренко, О. А. Особенности прививки ненасыщенных мономеров к полиолефиновым смесям на основе полипропилена и свойства полученных продуктов / О. А. Макаренко, Ю. М. Кривогуз, Б. Юрковски // Полимерные композиты, покрытия, пленки : тез. докл. IV междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 22–24 июня 2003 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2003. – С. 89–90.

39. Песецкий, С. С. Функционализированные полимеры и сополимеры олефинов и композиционные полиамидные и полиэфирные материалы, получаемые при их использовании / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз // Полимеры–2004 : тез. докл. III Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 27 января – 1 февраля 2004 г. / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2004. – Т. 2. – С. 75.

40. Кривогуз, Ю. М. Структура и свойства смесей конструкционных термопластов с функционализированными полимерами и сополимерами олефинов / Ю. М. Кривогуз, А. А. Богославский, О. А. Макаренко // Полимерные композиты и трибология : тез. V докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 18–21 июля 2005 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2005. – С. 73–74.

41. Кривогуз, Ю. М. Функционализация смеси полипропилена и этиленпропиленового каучука в экструзионном реакторе / Ю. М. Кривогуз // Реактив–2005 : тез. докл. XVIII междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18–21 октября 2005 г. / Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол.: В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2005. – С. 69.

42. Кривогуз, Ю. М. Терпеноидномалеиновые аддукты и их пероксисодержащие производные – агенты функционализации полиэтилена / Ю. М. Кривогуз, А. П. Ювченко, С. С. Песецкий, М. П. Бей // Реактив–2006 : тез. докл. XIX междунар. науч.-техн. конф., Уфа, 2–4 октября 2006 г. / Уфим. гос. нефт. техн. ун-т. ; редкол.: Д. Л. Рахманкулов [и др.]. – Уфа, 2006. – Т. 1. – С. 29–30.

43. Кривогуз, Ю. М. Прививка метиленбутандиовой кислоты к полиэтилену: ИК-спектральный анализ ненасыщенных групп / Ю. М. Кривогуз // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 16–19 июля 2007 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель. – 2007. – С. 51.
44. Кривогуз, Ю. М. Функционализация полиэтилена прививкой смеси мономеров с различной функциональностью / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 16–19 июля 2007 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель. – 2007. – С. 149–150.
45. Модифицирование полиэтилена вторичными терпеноидными продуктами на основе канифоли и скипидара / Ю. М. Кривогуз, А. П. Ювченко, М. П. Бей, А. Ю. Клюев, С. С. Песецкий // XVIII Менделеевский съезд : тез. докл., Москва, 23–28 сентября 2007 г. / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2007. – С. 855.
46. Функционализация металлоценногого ЛПЭНП и ПЭНП в процессе реакционной экструзии / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, А. М. Гулиев, С. С. Иванчев, Р. З. Шахназарли, Н. Я. Ищенко, С. С. Песецкий // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 22–25 июня 2009 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. А. Смуругов [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 121–122.
47. Кривогуз, Ю. М. Функционализация полимеров и сополимеров этилена / Ю. М. Кривогуз // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 22–25 июня 2009 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол. : В. А. Смуругов [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 122.
48. Функционализация ПЭНП, ПЭВП и ЛПЭНП в расплаве / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий, Р. З. Шахназарли, Н. Я. Ищенко, А. М. Гулиев // Полимеры–2010 : тез. докл. V Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 21–25 июня 2010 г. / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2010. – С. С1–89.
49. Кривогуз, Ю. М. Функционализация смесей полиолефинов в процессе реакционной экструзии / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, С. С. Песецкий // Полимеры–2010 : тез. докл. V Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 21–25 июня 2010 г. / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2010. – С. 178.

50. Прививка винилциклопропанкарбоновой кислоты к полипропилену и получение наполненных композитов / Р. З. Шахназарли, А. А. Азимзаде, А. М. Гулиев, Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 27–30 июня 2011 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. А. Смуругов [и др.]. – Гомель, 2011. – С. 228.

51. Кривогуз, Ю. М. Функционализация сополимера этилена с винилацетатом в процессе реакционной экструзии / Ю. М. Кривогуз // Реактив–2012 : тез. докл. XXVI междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2–4 октября 2012 г. / Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол.: В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2012. – С. 65.

52. Функционализация полимеров и сополимеров пропилена, их смесей с полиолефинами в расплаве / С. С. Песецкий, О. А. Макаренко, Ю. М. Кривогуз, В. Е. Агабеков // Реактив–2012 : тез. докл. XXVI междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2–4 октября 2012 г. / Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол.: В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2012. – С. 126.

53. Functionalization of ethylene-vinyl acetate copolymer via grafting trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid by reactive extrusion / Yu. M. Krivoguz, R. Z. Shnazarli, N. Ya. Ishenko, A. M. Guliyev, S.S. Pesetskii // 3rd International Polymeric Composite Symposium, Exhibition and Workshop, Izmir, 9–11 November 2012. / – Izmir, 2012. – P. 148–150.

54. Песецкий, С. С. Реакционная экструзия в технологии полимерных материалов / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 24–27 июня 2013 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: И. Н. Ковалева [и др.]. – Гомель, 2013. – С. 7.

55. Кривогуз, Ю. М. Функционализация смеси полипропилена и сополимеров этилена с высшими α -олефинами в процессе реакционной экструзии / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 24–27 июня 2013 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: И. Н. Ковалева [и др.]. – Гомель, 2013. – С. 62.

56. Кривогуз, Ю. М. Функционализация полиолефинов в присутствии нанотрубок / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, С. С. Песецкий // Наноструктурные материалы–2014: Беларусь–Россия–Украина : материалы IV междунар. науч. конф., Минск, 7–10 октября 2014 г. / ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» ; редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2014. – С.153.

57. Кривогуз, Ю. М. Получение и свойства функционализированных смесей полипропилена со стирольными блок-сополимерами / Ю. М. Кривогуз //

Полимеры–2014 : тез. докл. VI Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 27–31 января 2014 г. / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2014. – С. 180.

58. Кривогуз, Ю. М. Исследование влияния углеродных наноматериалов на функционализацию полиолефинов в расплаве / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 23–26 июня 2015 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. А. Смуругов [и др.]. – Гомель, 2015. – С. 141.

59. Кривогуз, Ю. М. Влияние технологических факторов на функционализацию полиолефинов в процессе реакционной экструзии / Ю. М. Кривогуз // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. научн.-техн. конф., Гомель, 23–26 июня 2015 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. А. Смуругов [и др.]. – Гомель, 2015. – С. 142.

60. Кривогуз, Ю. М. Функционализация в расплаве смесей полиолефинов и композитов, содержащих добавки углеродных наноматериалов / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, С. С. Песецкий // Физико-химия процессов переработки полимеров : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Иваново, 3–7 октября 2016 г. / Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН ; редкол.: А. Г. Рамазанова [и др.]. – Иваново, 2016. – С. 150.

61. Кривогуз, Ю. М. Функционализация смесей полиэтилена с сополимерами этилена и высших α -олефинов и их применение для модифицирования алифатических полиамидов / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий // Полимеры–2017 : тез. докл. VII Всероссийской Каргинской конференции, Москва, 13–17 июня 2017 г. / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова ; редкол.: А. А. Ярославов [и др.]. – Москва, 2017. – С. 136.

62. Кривогуз, Ю. М. Функционализация смесей стирольных термоэластопластов с полипропиленом и их применение для модифицирования полиамида 6 / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 27–30 июня 2017 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2017. – С. 71.

63. Кривогуз, Ю. М. Влияние функционализированных полиолефинов на структуру и свойства смесевых материалов на основе алифатических полиамидов / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, С. С. Песецкий // Реактив–2018 : тез. докл. XXXI междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2–4 октября 2018 г. / Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол.: В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2018. – С. 61.

64. Кривогуз, Ю. М. Функционализированные сополимеры олефинов и смеси полиолефинов, их применение в технологии многофункциональных композитов / Ю. М. Кривогуз, С. С. Песецкий // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 25–28 июня 2019 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2019. – С. 10.

65. Кривогуз, Ю. М. Функционализация в расплаве полибутена, сополимера этилена и высших олефинов и их смесей / Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко, А. М. Гулиев // Полимерные композиты и трибология : тез. докл. междунар. научн.-техн. конф., Гомель, 25–28 июня 2019 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2019. – С. 27.

Патенты и заявки на изобретения

66. Способ получения компатибилизатора: пат. ВУ 5382 / С. С. Песецкий, Б. Юрковский, Ю. М. Кривогуз, С. В. Шилько, К. Келар, О. А. Макаренко. – Опубл. 30.09.2003.

67. Способ получения пластмассовых емкостей для нефтепродуктов: пат. РФ 2278787 / С. С. Песецкий, С. А. Леонов, В. Н. Коваль, Ю. М. Кривогуз, Г. В. Пименов, А. Е. Бузыцков. – Опубл. 10.02.2006.

68. Способ получения пластмассовых емкостей для нефтепродуктов: пат. ВУ 9488 / С. С. Песецкий, С. А. Леонов, В. Н. Коваль, Ю. М. Кривогуз, Г. В. Пименов, А. Е. Бузыцков. – Опубл. 28.02.2006.

69. Способ получения смеси функционализированных олефиновых полимеров и/или сополимеров: пат. ВУ 13615 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз, В. Н. Коваль. – Опубл. 30.10.2010.

70. Способ функционализации полиолефинов: пат. ВУ № 13621 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз. – Опубл. 30.10.2010.

71. Способ получения смеси функционализированных полиолефинов: пат. ВУ 14322 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко. – Опубл. 30.08.2010.

72. Способ получения адгезива: пат. ВУ № 14660 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз, А. П. Ювченко, М. П. Бей. – Опубл. 30.04.2011.

73. Смесевая композиция на основе полиэтилентерефталата: пат. ВУ 15663 / С. С. Песецкий, О. В. Филимонов, В. В. Голубович, Ю. М. Кривогуз, О.А. Макаренко, С.А. Герасименко. – Опубл. 28.02.2012.

74. Смесевой полиамидный композит: пат. ВУ 21137 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз. – Опубл. 30.06.2017.

75. Состав для получения стеклоармированного полипропилена: пат. ВУ 21466 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз, С. П. Богданович, О. А. Макаренко. – Оpubл. 30.06.2016.

76. Способ получения нанокompозита на основе термопластов и слоистых глинистых силикатов: пат. ВУ 22113 / С. С. Песецкий, В. Н. Коваль, Ю. М. Кривогуз, В. Н. Адeриxa, С. П. Богданович. – Оpubл. 30.06.2016.

77. Армированный ударопрочный полиамидный композит: пат. ВУ 22068 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз. – Оpubл. 30.08.2017.

78. Способ функционализации полипропилена: пат. ВУ 22608 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз, О. А. Макаренко. – Оpubл. 30.08.2017.

79. Смесевой экструзионный композит на основе полиамида 66: пат. ВУ 22273 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз. – Оpubл. 30.08.2017.

80. Смесевой ударопрочный композит: пат. ВУ 22763 / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз. – Оpubл. 30.12.2019.

РЭЗІЮМЭ

Крывагуз Юрый Міхайлавіч

Навуковыя прынцыпы стварэння машынабудаўнічых матэрыялаў на базе канструкцыйных тэрмапластаў і мадыфікаваных паліалефінаў

Ключавыя словы: структура, ўласцівасці, марфалогія, полімерныя кампазіцыйныя матэрыялы, канструкцыйныя тэрмапласты, паліалефіны, сумесь полімераў, мадыфікаванне, прышчэпка, рэакцыйная экструзія.

Мэта працы: распрацоўка навуковых прынцыпаў стварэння полімерных кампазіцыйных матэрыялаў машынабудаўнічага прызначэння на падставе канструкцыйных тэрмапластаў і паліалефінаў, якія мадыфікаваны прышчэпленнем палярных манамераў, з палепшаным комплексам механічных і тэхналагічных уласцівасцяў.

Метады даследавання: ІЧ-спектраскапія, ДСК-мікракаларыметрыя, рэлаксацыйная спектраметрыя, растрвая электронная мікраскапія, стандартныя метадыкі вызначэння фізіка-механічных характарыстык.

Атрыманя вынікі і іх навізна: ўстаноўлены заканамернасці структураўтварэння ў сумесях канструкцыйных тэрмапластаў з паліалефінамі, якія мадыфікаваны прышчэпленнем ненасычаных дыкарбованых кіслот, і выяўлена вызначальная роля міжфазных узаемадзеянняў, як фактару накіраванага рэгулявання структуры і ўласцівасцяў шматкампанентных матэрыялаў. Атрыманя эксперыментальныя вынікі ў сукупнасці з'явіліся падставай распрацоўкі навукова-абгрунтаванага падыходу стварэння машынабудаўнічых матэрыялаў на базе сумесяў полімераў рознай палярнасці, які складаецца ў выкарыстанні папярэдне мадыфікаваных паліалефінаў і іх сумесяў прышчэпленнем карбаксільных груп метадам рэакцыйнай экструзіі, што дазваляе кіраваць у полімерных кампазіцыйных матэрыялах міжфазнымі ўзаемадзеяннямі, сумяшчальнасцю полімерных кампанентаў, структурай і ўласцівасцямі канчатковых матэрыялаў.

Рэкамендацыі па выкарыстанні і вобласць прымянення: распрацаваныя полімерныя кампазіцыйныя матэрыялы могуць быць выкарыстаны ў машынабудаванні і шэрагу галін хімічнай прамысловасці. Атрыманя мадыфікаваныя паліалефіны і іх сумесі рэкамендуецца прымяняць у якасці мадыфікатараў пры распрацоўцы ўдаратрывалых і звышударатрывалых кампазітаў на падставе паліамідаў і паліэфіраў, шклонапоўненых пластыкаў і нанакампазітаў.

РЕЗЮМЕ

Кривогуз Юрий Михайлович

Научные принципы создания машиностроительных материалов на базе конструкционных термопластов и модифицированных полиолефинов

Ключевые слова: структура, свойства, морфология, полимерные композиционные материалы, конструкционные термопласты, полиолефины, смесь полимеров, модифицирование, прививка, реакционная экструзия.

Цель работы: разработка научных основ создания полимерных композиционных материалов машиностроительного назначения на основе конструкционных термопластов и полиолефинов, модифицированных прививкой полярных мономеров, с улучшенным комплексом механических и технологических свойств.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, ДСК-микрокалориметрия, релаксационная спектрометрия, растровая электронная микроскопия, стандартные методики определения физико-механических характеристик.

Полученные результаты и их новизна: установлены закономерности структурообразования в смесях конструкционных термопластов с полиолефинами, модифицированными прививкой ненасыщенных дикарбоновых кислот, и выявлена определяющая роль межфазных взаимодействий, как фактора направленного регулирования структуры и свойств многокомпонентных материалов. Полученные экспериментальные результаты в совокупности явились основой разработки научно-обоснованного подхода создания машиностроительных материалов на основе смесей полимеров различной полярности, заключающегося в использовании предварительно модифицированных полиолефинов и их смесей прививкой карбоксильных групп методом реакционной экструзии, что позволяет управлять в полимерных композиционных материалах межфазными взаимодействиями, совместимостью полимерных компонентов, структурой и свойствами конечных материалов.

Рекомендации по использованию и область применения: разработанные полимерные композиционные материалы могут быть использованы в машиностроении и ряде отраслей химической промышленности. Полученные модифицированные полиолефины и их смеси рекомендуется применять в качестве модификаторов при разработке ударопрочных и сверхударопрочных композитов на основе полиамидов и полиэфинов, стеклонаполненных пластиков и нанокompозитов.

SUMMARY

Krivoguz Yuri Mikhailovich

Scientific principles for the creation of machine-building materials based on engineering thermoplastics and modified polyolefins

Key words: structure, properties, morphology, polymer composite materials, engineering thermoplastics, polyolefins, polymer mixture, modification, grafting, reactive extrusion.

The purpose of the work: development of scientific principles for the creation of polymer composite materials for machine-building purposes based on engineering thermoplastics and polyolefins modified by polar monomers grafting with an improved complex of mechanical and technological properties.

Research methods: IR spectroscopy, DSC microcalorimetry, relaxation spectrometry, scanning electron microscopy, standard methods for determining physical and mechanical characteristics.

The results obtained and their novelty: regularities of structure formation in mixtures of engineering thermoplastics with polyolefins modified by grafting of unsaturated dicarboxylic acids were established, and the decisive role of interfacial interactions as a factor in directed control of the structure and properties of multi-component materials was revealed. The obtained experimental results together formed the basis for the development of a scientifically based approach to the creation of machine-building materials based on mixtures of polymers of different polarity, which consists in the use of pre-modified polyolefins and their mixtures by carboxyl groups grafting by reactive extrusion, which makes it possible to control interfacial interactions in polymer composite materials, the compatibility of polymer components, structure and properties of final materials.

Recommendations for use and field of application: the developed polymer composite materials can be used in mechanical engineering and a number of branches of the chemical industry. The obtained modified polyolefins and their mixtures are recommended to be used as modifiers in the development of impact and super impact resistant composites based on polyamides and polyesters, glass-filled plastics and nanocomposites.

Научное издание

Кривогуз Юрий Михайлович

**Научные принципы создания машиностроительных материалов на базе
конструкционных термопластов и модифицированных полиолефинов**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

по специальностям:

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

05.16.09 – Материаловедение (химическая промышленность)

одписано в печать 04.04.2022 г. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная № 1. Гарнитура Таймс. Напечатано на ризографе.
Усл. Печ. Л. 1,4. Тираж 60 экз. Заказ № 04-22

ИММС НАН Беларуси, 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32А
Свидетельство о государственной регистрации издателя
№ 1/244 от 25.03.2014