

Композитные материалы на основе полипропилена, модифицированные молочной кислотой и ее производными

Polypropylene-based composites modified with lactic acid and its derivatives

А.В. БЛЯШЕВ, М.Б. БЕГИЕВА

A.V. BLYASHEV, M.B. BEGIEVA

Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М.Бербекова, Нальчик, Россия

Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M.Berbekov, Nalchik, Russia

bsk@kbsu.ru

Композиты на основе полипропилена и модифицированного лактатом N,N-диаллилакриламида монтмориллонита получены смешением в расплаве. Структура полученных композитов исследована с использованием рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что по сравнению с ненаполненным полипропиленом модуль упругости, ударная вязкость и показатель текучести композитов повышаются.

Ключевые слова: лактат N,N-диаллилакриламида, композит, полипропилен, модифицированный Na⁺- монтмориллонит

Composites based on polypropylene and lactate-modified N,N-diallylacrylamide montmorillonite were obtained by melt blending. The structure of the obtained composites was investigated using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. It is shown that the elastic modulus, impact toughness and yield strength of the composites are improved compared to unfilled polypropylene.

Keywords: N,N-diallylacrylamide lactate, composite, polypropylene, modified Na⁺- montmorillonite

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-32-35

Введение

Синтез и исследование полимерных композитных материалов с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами на основе полимеров и слоистых силикатных материалов, в частности, монтмориллонита (ММТ), вызывают повышенный интерес исследователей и остаются актуальной проблемой. Создание композитов осложняется плохой совместимостью органических и неорганических составляющих, а также необходимостью подбора оптимальных условий диспергирования силикатного наполнителя. Ранее предпринималась попытка решения этой проблемы путем модифицирования глины введением в ее структуру ПАВ, в частности, четвертичных аммониевых соединений с разными длинами N-алкильного заместителя [1–9]. Такие органоглины позволяют разрушить агломераты, образовавшиеся в результате слипания отдельных кристаллов слоистого силиката. Адсорбция ПАВ способствует повышению гидрофобности глины, тем самым улучшая проникновение макромолекул полимера в межплоскостные пространства. Анализ литературных данных показывает, что в работах [3–9], посвященных проблеме получения композитов на основе различных видов полярных полимеров (полиэфиров, полиамидов и других) и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми основаниями, наблюдается возможность получения интеркалированной и эксфолированной структуры.

В случае использования полиолефинов успехи в получении композитов являются более скромными [10–14].

В связи с этим целью нашей работы являлось получение модифицированного монтмориллонита натриевой формы с использованием лактата N,N-диаллилакриламида, структурно отличающегося от ранее исследованных видов четвертичных аммониевых оснований [15, 16], а также исследование свойств и структуры полученных полимерных композитов на основе полипропилена и модифицированных частиц слоистых силикатов.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы композиций использовали гомополимер полипропилена ПП марки PPG 1035-08 «Ставролен» (ППБ) с показателем текучести расплава (ПТР) 3,6 г/10 мин.

N,N-диаллилакриламид (ДААА) получали алкилированием хлористым аллилом акриламида по методике [17].

Лактат N,N-диаллилакриламида (ДАААЛ) получен протонированием N,N-диаллилакриламида в молочной кислоте [18].

Активированную Na⁺-форму монтмориллонита (Na⁺-ММТ) готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская Республика) по методике [19], катионообменная емкость глины 95 мг-экв/100 г глины. Наличие катионов Ca²⁺ контролировали по полосам поглощения ИК-спектров, характерным для кальцита. Размеры частиц Na⁺-ММТ до испытания соответствовали 150 нм, а после модифицирования – 350 нм.

Модифицированный Na⁺-ММТ-ДАААЛ получали адсорбцией на Na⁺-ММТ 30%-го водного раствора ДАААЛ.

Композиты получали введением 3–7 масс.% модифицированной органоглины в полимер ППБ. Готовили сухие смеси компонентов, затем проводили смешение в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы Jiangsu Xinda Science & Technology (Китай) с диаметром шнека 20 мм, L/D = 30 при температуре 210–230°C и скорости вращения шнека 50,5 об/мин.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на инжекционно-литьевой машине Politest компании Ray-Ran (Великобритания) с объемом впрыска 15,4 см³ при температуре материального цилиндра 230–240°C, температуре формы 100°C и давлении заправки 8 бар, давлении литья 60 МПа, времени цикла 21 с, времени охлаждения 15 с.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре ПТР-ЛАБ-02 (производство АО «ЛОИП», Россия) при 230°C и нагрузке 2,16 кг.

Для механических испытаний использовали универсальную испытательную машину Gotech Testing Machine CT-NCT-2000 (Тайвань) при 23°C.

Испытания на удар по Изоду проводили на маятниковом копре Gotech Testing Machine GT-7043-MD (Тайвань) по ГОСТ 19109–2017 с использованием образцов с надрезом (ISO/A) и без надреза (ISO/U) при энергии маятника 11 Дж/м².

Модуль упругости, прочностные характеристики и относительное удлинение при разрыве определяли на образцах в форме двухсторонней лопатки (тип 5 А) с размерами согласно ГОСТ 11262–2017.

Измерения микротвердости по Шору (шкала D) выполнены согласно ГОСТ 24621-2015 на твердомере модели Hildebrand (Германия) после 1 с (максимальная величина твердости) и 15 с (величина твердости после релаксации напряжения) пребывания образца под нагрузкой. Образцы для измерения микротвердости имели цилиндрическую форму с диаметром 40 мм и высотой 5 мм. Выполнено не менее пяти измерений микротвердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти замеров. Стандартное отклонение составило для образцов ПП – $\pm 0,1$, для образцов композиций – в пределах $\pm 0,5$.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer Spektrum Two (Нидерланды) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Структуру полученных композитов исследовали методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на компактном порошковом дифрактометре D2 PHASER (Германия) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) Vega 3 TESCAN (Чехия) с рентгеновским детектором для микроанализа X-Max Oxford (Великобритания).

Для проведения РСА образец в виде порошка засыпается в пластиковую кювету, поверхность образца выравнивается предметным стеклом в один уровень с ободком кюветы, и кювета загружается в порошковый дифрактометр (в случае возникновения структуризации образец выравнивается сушением нескольких капель спирта без прижатия предметным стеклом).

Для проведения СЭМ на алюминиевую подложку приклеивали двустороннюю токопроводящую углеродистую клейкую ленту, после чего на нее закрепляли образец и помещали внутрь микроскопа (все манипуляции с образцами проводили строго с использованием одноразовых резиновых перчаток).

Образцы полимерных композитов перед исследованиями высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120°C .

Результаты и их обсуждение

Структура использованного нами модификатора Na^+ -ММТ отличается от структуры ранее использованных ПАВ в качестве модификаторов глины [15, 16, 21–25].

Лактат N,N-диаллилакриламида – мономер, производная форма диаллиламина, в молекулу которого введена карбоксильная группа. На ИК-спектре Na^+ -ММТ (рис. 1а) присутствуют характерные полосы поглощения 3635 и 3400 см^{-1} свободной и ассоциированной формы Si-OH, 1635 см^{-1} – деформационные колебания адсорбированных молекул H_2O , широкая полоса поглощения в области $970\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, относящаяся к группам Si-OH и фрагментам Si-O-Si. Практически отсутствуют полосы поглощения в области $1374\text{--}1453\text{ см}^{-1}$, характерные для карбонатной группы.

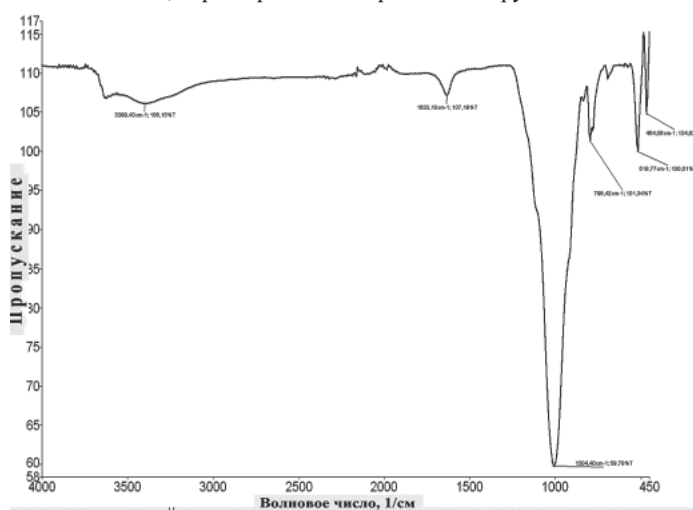


Рис. 1а. ИК-спектр Na^+ -ММТ.

В ИК-спектре лактата N,N-диаллилакриламида (рис. 1б) присутствуют полосы интенсивного поглощения в области $1664,27\text{--}1548,17\text{ см}^{-1}$, характерные для сопряженной $\text{C}=\text{C}$ – группы, наблюдается перекрытие полос группы $\text{C}=\text{O}$ в области поглощения $1708,96\text{ см}^{-1}$, интенсивное поглощение в области $1323,0\text{ см}^{-1}$, характерное для групп $(-\text{CH}_2-)$, а также интенсивная полоса поглощения в области $1448,68\text{ см}^{-1}$ и полоса $1408,42\text{ см}^{-1}$, характерная

для валентных колебаний $-\text{NR}_3$. Специфические размытые спектры поглощения, характерные для валентного колебания замещенного N-H вторичного амида, соответствуют одной полосе поглощения в области $3332,86\text{ см}^{-1}$, практически отсутствуют валентные колебания, характерные для первичного амида: антисимметричные 3332 см^{-1} , симметричные 3196 см^{-1} .

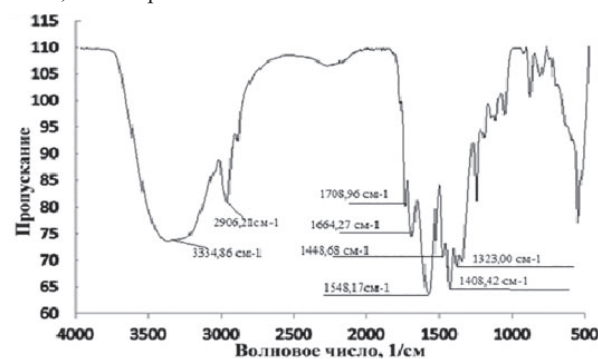


Рис. 1б. ИК-спектр ДАААЛ.

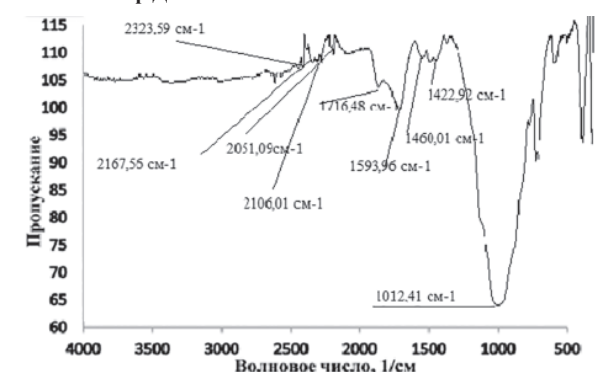


Рис. 1в. ИК-спектр модифицированной органоглины Na^+ -ММТ-ДАААЛ.

В ИК-спектре модифицированной органоглины Na^+ -ММТ-ДАААЛ (рис. 1в) наблюдается некоторое смещение характерных полос поглощения для свободной и ассоциированной формы Si-OH, широкой полосы поглощения, относящейся к группам Si-OH и фрагментам $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Появляется интенсивная полоса поглощения в области $1493\text{--}1422\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний NH и $-\text{COO}^-$ карбоксильной группы. Наличие полярной $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ анионной концевой группы в ДАААЛ способствует его проникновению в межслоевое пространство слоистого силиката, и, возможно, карбоксилат-анион меняет связанный с ним катион на неорганический катион из Na^+ -ММТ. На это же указывает и практически полное исчезновение полосы $2630\text{--}2640\text{ см}^{-1}$, соответствующей аммонийному катиону. Достаточно интенсивная полоса поглощения в области 3450 см^{-1} вызвана присутствием остаточной влаги, OH-группам Na^+ -ММТ и OH-группам силиката соответствует полоса поглощения при 3626 см^{-1} . По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения можно предположить, что заряд на атоме азота ДАААЛ частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной OH-группы, которая содержится в Na^+ -ММТ, в силу чего органоглина приобретает гидрофобные свойства. На ИК-спектре модифицированной органоглины Na^+ -ММТ-ДАААЛ (рис. 1в) появляются интенсивные полосы поглощения в областях $1329\text{--}1577\text{ см}^{-1}$ и $2323\text{--}1716\text{ см}^{-1}$, вызванные деформационными колебаниями метиленовых групп, характерными для длинноалкильного заместителя. Эти предположения были подтверждены методами РСА. На рис. 2 представлены дифрактограммы полипропиленового композита с 5 масс.% органоглины, Na^+ -ММТ, содержащего лактат N,N-диаллилакриламида и исходного ППБ.

Из рис. 2 (кривая 2) видно, что для композита ППБ с 3 масс.% органоглины свойственно формирование интеркалированной структуры $2\theta = 18,53^\circ$ ($d_{001} = 4,63$), $2\theta = 25,31^\circ$ ($d_{001} = 3,51$), $2\theta = 26,65^\circ$ ($d_{001} = 3,34$).

Результаты РСА подтверждаются снимками СЭМ (рис. 3).

Сравнивая представленные снимки, можно заметить, что частицы модифицированной глины распределены в виде маленьких

Таблица 1. Механические показатели композитов.

Состав	ППБ исх.	ППБ (экстр. дважды)	ППБ + 3% органоглины + ДАААЛ	ППБ + 5% органоглины + ДАААЛ	ППБ + 7% органоглины с ДАААЛ
ПТР, г/10 мин	3,6 ± 0,1	4,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,5 ± 0,1
Твердость по Шору, D 1/15	60±0,1 / 53±0,1	60±0,1 / 54±0,1	61±0,2 / 55±0,2	61±0,2 / 55±0,2	61±0,2 / 55±0,2
**Ударная вязкость по Изоду, кДж/м²	40,0±0,2	43,0±0,2 / 2,3±0,3	52,0±0,2 / 2,4±0,2	36,8±0,2 / 2,4±0,3	28,6±0,2 / 2,8±0,3
Модуль упругости при изгибе, МПа	1200±60	1448±50	2076±50	1941±65	1992±70
***Модуль упругости при растяжении, МПа	900±60 / 1050±60	1058±60 / 1131±50	1242±100 / 1568±100	1385±70 / 1610±70	1251±60 / 1559±60
Предел текучести, МПа	33,9±1,1	33,2±1,1	42,0±0,6	43,0±0,7	38,9±0,8
Относительное удлинение при разрыве, ε _p , %	10,0±10	11,2±10	17,50±1,1	19,50±1,0	15,7±1,0
Термическая усадка, %	1,3±0,2	1,5±0,2	1,21±0,2	1,21±0,2	0,87±0,2

* время пребывания образца под нагрузкой: числитель – 1 с, знаменатель – 15 с.

** данные, полученные с энергией маятника 11 Дж/м²: числитель – с разрушением образца без надреза, знаменатель – с разрушением образца с надрезом;

*** скорость растяжения: числитель – 1 мм/мин, знаменатель – 10 мм/мин.

тактоидов (рис. 3б). Расстояние между слоями глины в композите увеличилось на 2,3 Å по сравнению с монтмориллонитом (рис. 3а). Эти данные дополнительно свидетельствуют об образовании интеркалированной структуры композита.

Свойства полученных композитов на основе модифицированной органоглины и полипропилена оценивались по изменению физико-механических показателей (табл. 1).

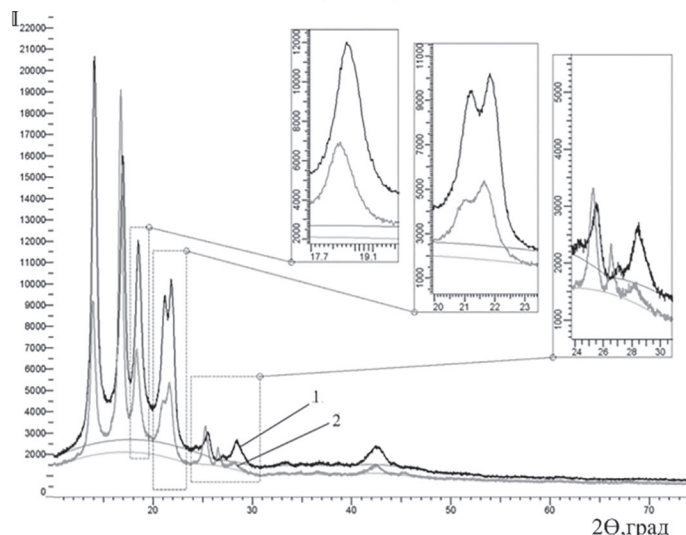


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные для исходного ППБ (1) и композита с 3% масс. органоглины Na⁺-MMT, содержащего ДАААЛ (2).

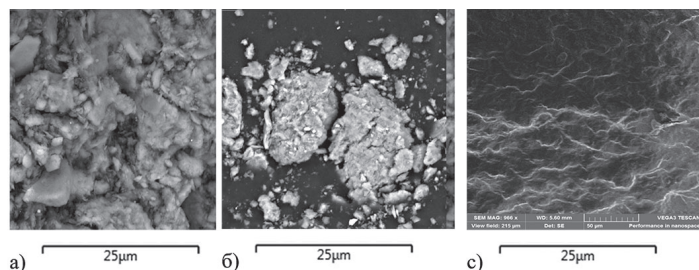


Рис. 3. Снимки СЭМ: а – Na⁺-MMT; б – Na⁺-MMT + ДАААЛ; в – композит ППБ с 7 масс.% органоглины.

При наполнении ППБ 3 масс.% органоглины повышаются:

- ударная вязкость – на 10% (без надреза); не наблюдаем изменения по отношению к ударной вязкости с надрезом исходного полимера ППБ;
- модуль упругости при изгибе – на 43,3%;
- сохраняется паспортная характеристика ППБ по показателю текучести расплава полимера ПТР = 3,6 г/10 мин;
- модуль упругости при растяжении – на 38%;
- прочность при разрыве повышается на 12%.

В случае наполнения ППБ 5 масс.% органоглины повышаются:

- модуль упругости при изгибе – на 34%;

- модуль упругости при растяжении – на 13%;
- ПТР достигает 4,0 г/10мин.

Дальнейшее увеличение содержания органоглины до 7 масс.% приводит к некоторому снижению механических показателей. Интеркалированная структура органоглины, формирующаяся в композите, предполагает изменение конформации молекулярных цепей полипропилена, что приводит к более плотной упаковке цепей в межфазных областях по сравнению с объемом полимерной матрицы, поэтому во всех случаях относительное удлинение уменьшается.

В заключение нужно отметить, что полученные композиты на основе полипропилена обладают улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами. Оптимальным является добавление 3–5 масс.% модифицированной органоглины в полипропилен.

Таким образом, проведенные оценки физико-механических свойств композитов позволяют заключить, что лактат N,N-диаллакриламида, структура которого отличается от структуры ранее использованных ПАВ, работает как модификатор, способствует формированию интеркалированной структуры композитов и обеспечивает увеличение их модуля упругости при изгибе на 38,65%, при растяжении – на 13%, а ударной вязкости – на 10%.

Литература

- Xie W., Gao Z., Pan W., Vaia R., Hunter D. // *Singh Termochimica acta*. 2001. P. 339–350. DOI: 10.1021/cm010305s.
- Герасин В.А., Бахов Ф.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. // *Высокомолек. соед. Серия А*. 2005. Т. 47, №9. С. 1635–1651.
- Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х. // *Высокомолек. соед. Серия Б*. 2009. Т. 51, №9. С. 1723–1728.
- Бегиева М.Б., Кучмезова Ф.Ю., Мамхегов Р.М., Лигидов М.Х., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // *Пластические массы*. 2014. №9–10. С. 31–35.
- Бегиева М.Б., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58, №2. С. 55–59.
- Begieva M.B., Bazheva R.C., Khasanov V.V., Malkanduev Y.A., Kharaev A.M. // *Fibre Chemistry*. 2018. 50(1). P. 45–48. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9927-x>.
- Begieva M.B., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Borodulin A.S. // *Materials Science and Engineering*. 2020. 934. P. 1–7. DOI: 10.1088/1757-899X/934/1/012004.
- Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi U., Kamigaito O. // *J. Polym.Sci., Polym. Chem.* 1993. V.31. P. 983. DOI: 10.1002/pola.1993.080310418.
- Kuppa V., Manias E. // *Chem. Mater.* 2002. V.14. P. 2171. DOI: 10.1021/cm011275w CCC: \$22.00.
- Yao K.J., Song M., Hourston D.J., Luo D.Z. // *Polym.* 2002. V. 43. P. 1017 DOI:10.1016/S0032-3861(01)00650-4.

11. Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Delong H.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002. V. 40. P. 2661. <https://doi.org/10.1002/polb.10331>.
 12. Lee D.C., Jang L.W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V 61. P. 1117. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960815\)61:7<1117](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960815)61:7<1117).
 13. Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V67. P. 87. DOI: 10.1016/S0927-796X(00)00012-7.
 14. Wang K. H., Choi M. H., Koo C. M., Choi Y. S., Chung I. J. // *Polym.* 2001. V. 42. P. 9819. DOI: 10.1016/s0032-3861(01)00509-2.
 15. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения. М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев // Патент РФ № 2458045 от 10.08.2012. Заявка №2010108879 от 11.03.2010.
 16. N,N-диаллиллейцин. /М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев // Патент РФ №2529 028 от 27.09.2014. Заявка № 2013135920 от 30.07.2013.
 17. Амшкова Д.Б., Бегиева М.Б.// Материалы XV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения, Нальчик. 2019. С. 35–36.
 18. Лактат N,N-диаллилакриламида и способ его получения. Бегиева М.Б., Амшкова Д.Б., Бегиева М.Х., Бляшев А.В., Маржохова М.Х. // Патент РФ №2781155 от 06.10.2022 г. Заявка на патент №2021118252 от 23.06.2021.
 19. Патент США №6050509. 2001. Clareym., Edwards J., Tzipursre S.J., Beal G.W., Eisenhour D.D. Pat. 6050509 USA. 2001.
 20. Сударев Е.А. Определение количества компонентов в композиционном материале // Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Современные композиционные материалы». Томск: Изд. «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». 2020. С. 7.
 21. Ашуров Н.Р., Садыков Ш.Г., Долгов В.В. // *Высокомолек. соед.* Серия А. 2012. Т.47, №9. С. 1403–1408.
 22. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. // *Пластические массы.* 2004. №12. С.45–50.
 23. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. // *Пластические массы.* 2005. №4. С. 36–43.
 24. Борисов В.А., Беданов А.Ю., Кармоков А.М., Микитаев А.К., Микитаев М.А., Тураев Э.Р. // *Пластические массы.* 2007. №5. С. 30–33.
 25. Бахов Ф. Н. Дис...канд.хим.наук. М.: ИНХС РАН, 2007.
-
-