

На рис. 5 приведены зависимости вязкости композиций на основе ПСФ-190 от содержания ОСС при постоянной скорости сдвига (630 с^{-1}).

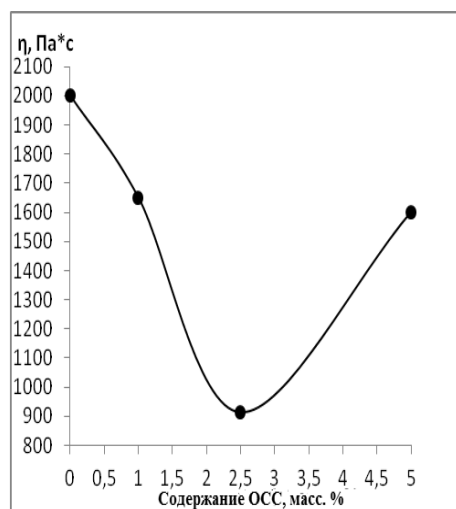


Рис. 5. Зависимость вязкости при 290°C ПСФ-190 от содержания олигомерной силсеквиансановой добавки ОСС.

Из рис. 5 видно, что при введении ОСС в ПСФ марки ПСФ-190 в количестве 2,5 масс. % наблюдается резкое снижение вязкости в $\sim 2,5$ раза (с 2000 до 850 Па·с) и улучшение его переработки в изделия. Дальнейшее увеличение содержания ОСС до 5 масс. % приводит к повышению вязкости до 1600 Па·с. Вероятно, повышение вязкости при введении 5–10 масс. % [4] ОСС связано с достижением уже при содержании 2,5 масс. % предела растворимости ОСС в ПСФ-190 при 290°C . Известно [5], что при фазовом разделении, в области, лежащей между бинодалью и спинодалью диаграммы фазового состояния бинарной системы, формируется стабильная

микроэмульсия ОСС в полимере. Микроэмульсии подобного типа обладают экстремальными свойствами, в том числе, наблюдается эффект резкого снижения вязкости.

Из представленных данных можно сделать следующие основные выводы:

- показано, что химическая природа процессинговой добавки и ее содержание существенно влияет на термодинамическую совместимость с ПСФ-190 в области высоких температур переработки ($290\text{--}320^\circ\text{C}$). Установлено, что наиболее эффективной реологической добавкой является олигомерный силсеквиоксан (ОСС);
- определено оптимальное содержание ОСС добавки (2,5 масс.%) в ПСФ-190, при которой вязкость расплава полимера снижается в $\sim 2,5\text{--}3$ раза (с 2000 до 850 Па·с) в зависимости от температуры, скоростей и напряжений сдвига;
- разработана полимерная композиция с высокой текучестью и улучшенной перерабатываемостью на основе отечественного ПСФ-190 с новой реологической добавкой.

Литература

1. Полимерные добавки. Справочник. Цвайфель Х. и др. Перевод с англ. под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: ЦОП "Профессия", 2011, 1139 с.
2. Оценка эффективности действия и выбор реологических добавок для переработки полимерных материалов. И. Д. Симонов-Емельянов, П. В. Суриков, А. А. Юркин. М. МИТХТ. 2013г., 130 с
3. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. // Сб. "Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов". М.: МИТХТ, 2014. С. 75.
4. Paul J. Jones, Robert D. Cook, and etc. OSSnanocomposite. New-Delhi. 2010, p.27
5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров М.: Химия, 1979, 279 с.

УДК 678

Структура и свойства полимерных композитов на основе везувиана и полиолефинов

Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.Д. ИСМАИЛЗАДЕ*, Н.Б. АРЗУМАНОВА, В.С. ОСИПЧИК**, Г.С.МАРТЫНОВА*

Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, г.Сумгаит

*Институт Геологии и Геофизики АН Азербайджана, г.Баку

**Российский Химико-Технологический Университет им.Д.И. Менделеева, г.Москва
najaf1946@rambler.ru

Представлены результаты исследования влияния природного наполнителя везувиана на основные физико-механические свойства полимерных композитов на основе различных типов полиолефинов. Показано, что наличие в составе везувиана каолинита (нано-глины) способствует существенному улучшению показателя текучести расплава, даже при высоких содержаниях дисперсного наполнителя в полимерных композитах. Зависимость прочности композитов от концентрации везувиана проходит через максимум в зависимости от типа полиолефина.

Ключевые слова: рентгенограмма, структурообразователь, разрушающее напряжение, показатель текучести расплава.

The results of investigation of influence of the natural filler of vesuvianite on basic physical-mechanical properties of the polymer composites on the basis of various types of polyolefins have been presented. It has been shown that an availability of kaolinite (nano-clay) in composition of vesuvianite favors essential improvement of melt flow index even high contents of disperse filler in the polymer composites. A dependence of strength of the composite from concentration of vesuvianite passes through maximum depending on type of polyolefin.

Keywords: X-ray picture, amendment, breaking stress, flow index melt.

Стало уже совершенно очевидно, что современное машиностроение, авиастроение, автомобилестроение, а также эле-

ктронную и радиотехническую промышленность и т.д. сегодня практически невозможно представить без полимерных

композиционных материалов. При этом, ежегодно в этих отраслях промышленности доля полимеров, используемых взамен цветных и черных металлов, непрерывно увеличивается. Наряду с этим, существующая полимерная промышленность поставляет на рынок переработки полимеров ограниченное число полиолефинов, которые не всегда могут удовлетворять все возрастающие эксплуатационные требования современной техники и технологии [1–3]. Варьирование технологическими параметрами синтеза полимеров или использование высокоэффективных каталитических систем позволили получить ряд высококачественных разновидностей полимеров и сополимеров для предприятий по переработке пластмасс [4–6]. Однако, общность природы формирования надмолекулярной структуры, недостаточный диапазон изменения комплекса свойств в совокупности не позволяли расширить область применения полиолефинов в производстве изделий специального назначения, предназначенных для работы в более жестких экстремальных условиях эксплуатации [7].

В связи с этим, все больше возникала необходимость в разработке и получении на базе промышленных марок полиолефинов различных модифицированных композитов, которые могли бы в той или иной степени обеспечить возможность получения изделий с заранее заданным комплексом свойств [8]. Применение различных видов комбинаций на основе полимер-полимерных и полимер-наполненных композиций и других, модифицированных в процессе механохимического синтеза полимерных материалов, позволили значительно расширить диапазон практического использования полиолефинов для производства высококачественных конструктивных изделий. Использование нано-наполнителей сделало еще больший рынок в изменении эксплуатационных характеристик полимерных композитов и тем самым, значительно расширило географию их практического использования в различных областях техники [8–10].

В связи с выше изложенным, цель данной работы заключалась в исследовании влияния природного минерала на изменение основных физико-механических свойств полимерных композитов на основе различных типов полиолефинов.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной основы использовали рандом сополимер (РЭП) – это Южно-Корейский промышленный непрозрачный статистический сополимер этилена с пропиленом марки RP2400 (содержание этилена 2–4%) со следующими свойствами: разрушающее напряжение – 28.5 МПа, модуль упругости при изгибе – 975 МПа, относительное удлинение – 600%, индекс расплава – 0.36 г/10 мин., теплостойкость по Вика – 125°C, температура плавления – 138°C.

Блок-сополимер полипропилена марки HB240P (БЭП) со следующими свойствами: содержание этилена – 20–25%, разрушающее напряжение – 25.6 МПа, относительное удлинение – 200%, индекс расплава – 0.61 г/10 мин, теплостойкость по Вика – 148°C.

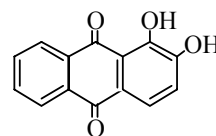
Сополимер этилена с бутеном-1 (СЭБ) марки HD5030SA со следующими свойствами: разрушающее напряжение – 25.5 МПа, относительное удлинение – 900%, индекс расплава – 5.6 г/10 мин, теплостойкость по Вика – 140°C.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки HD5218 со следующими свойствами: разрушающее напряжение – 29.0 МПа, относительное удлинение – 30%, индекс расплава – 28.5 г/10 мин, теплостойкость по Вика – 135°C.

В качестве наполнителя использовали природный минерал Кедобекского месторождения Азербайджана – везувиан. Везувиан – желто-зеленый минерал, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из

группы везувиана. Кристаллы везувиана часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Крупные кристаллы обычно находят в известковых скалах. Эти кристаллы составлены из соединенных вместе простых геометрических тел – кубиков, словно спаянных, смешанных друг с другом. Встречается везувиан в виде плотных или лучистых агрегатов. Везувиан Кедобекского месторождения имеет следующий состав: $\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$.

Ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ – 1,2-дигидроксиантрахинон, краситель красные кристаллы с молекулярной массой – 240.2, температура плавления 562 К. Ниже приводится структурная формула ализарина:



Анилин (аминобензол, фениламин) – органическое соединение, простейший ароматический амин. Представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом, немного тяжелее воды и плохо в ней растворим, хорошо растворяется в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурю окраску.

Полимерные композиции смешивали на горячих вальцах при температуре 170–190°C.

Для исследования физико-механических испытаний полимерных композитов, последние предварительно подвергали прессованию при температуре 180–210°C. Из них вырубали лопатки для определения разрушающего напряжения и относительного удлинения образцов наполненных композитов в соответствии с ГОСТ-17370-71.

На приборе ИИРТ при температуре 190°C и нагрузке в 5 кг определяли показатель текучести расплава (ПТР) полимерных композитов.

Температуру кристаллизации оценивали по результатам исследования кинетических закономерностей кристаллизации на приборе ИИРТ, приспособленном для dilatометрических измерений [11].

Рентгенфазовый анализ (РФА) проводился на приборе марки – diffractometer system=EMPYREAN.

ИК спектральный анализ проводился на приборе ИК-Фурье, ALPHA фирма Blenker- Германия, кристалл ZnSe в диапазоне 600–4000 cm^{-1} .

Результаты и их обсуждение

С целью предопределения областей практического использования полимерных композитов, полученных на основе местного минерального сырья – везувиана и ряда полиолефинов, представлялось интересным исследовать основные физико-механические свойства композитов, полученных на их основе. В процессе проводимых исследований стало очевидным, что специфические особенности везувиана основаны на том, что в его составе имеются сопутствующие природные компоненты и примеси, которые оказывают существенное влияние на физико-механические свойства и реологические характеристики полимерных композитов на его основе.

Поэтому, перед тем как приступить к реализации поставленной задачи, нами были проанализированы структурные особенности и состав рассматриваемого минерального наполнителя – везувиана.

При проведении физико-химических исследований везувиана и полимерных композитов на его основе использовали такие методы анализа, как ИК-спектроскопия, рентгенфазовый анализ. Необходимость проведения подобных исследований позволяло нам более обоснованно подойти к интер-

претации полученных результатов исследования полимерных композитов.

Для этого было подробно изучено влияние типа полиолефина, его состава и кристалличности на основные физико-механические свойства полимерных композитов. Важно было четко выявить роль и влияние везувиана на основные физико-механические характеристики полимерных композитов.

Согласно данным рентгенфазового анализа везувиан имеет следующий состав 90.3% везувиан и 9.7% каолинит (нано-глина). На Рис.1 приводится дифрактограмма везувиана. Введение везувиана в состав БЭП (Рис.2) позволяет получить дифрактограмму, который имеет ожидаемые характерные интенсивности пиков везувиана в области $2\theta^\circ$: 25–40 и 55–60.

Сравнивая РФА дифрактограммы везувиана и наполненного полимерного композита, можно заметить некоторое смещение в полимерной матрице характерных рефлексов везувиана, 2θ : 30.0→30.4, 32.4→32.5, 33.8→34.2.

Аналогичные изменения были установлены при сопоставлении ИК-спектров исходного везувиана и наполненного композита (БЭП + 10% везувиан). Согласно полученным данным, характерная полоса поглощения везувиана 915 см^{-1} в составе полимера появляется в области 898 см^{-1} . Последнее обстоятельство имеет чрезвычайно важное значение, так как свидетельствует о возможной ориентации макроцепей на поверхности частиц наполнителя. В итоге происходит формирование дополнительной кристаллической фазы, которое может быть связано только с образованием минерально-полимерной структуры на поверхности наполнителя. Это обстоятельство позволяет утверждать, что в процессе охлаждения и кристаллизации из расплава помимо гомогенных центров

кристаллизации частицы наполнителя дополнительно формируют гетерогенные центры кристаллизации. Появление гетерогенных центров кристаллизации играет положительную роль в процессе формирования мелкосферолитной надмолекулярной структуры. Такая структура всегда положительно сказывалась на улучшении комплекса прочностных характеристик наполненных композитов.

Следует принять во внимание и то обстоятельство, что везувиан является полярным минеральным сырьем, в связи с чем возникают проблемы, связанные с его совместимостью с неполярным полиолефином. Известно также, что алюмосиликатные пластины нано-глины в результате ван-дер-ваальсовского взаимодействия самоорганизуются, формируя тактоиды с галереями в межслоевом пространстве [12, 13]. С учетом того, что поверхность нано-глины в составе везувиана гидрофильная и полярная она не обеспечивает достаточно хорошее смачивание и проникновение макроцепей неполярного полиолефина в межплоскостное пространство, в результате чего происходит неравномерное распределение пластинок нано-глины в полимерном объеме полиолефина [12].

Поэтому, для получения полимерного композита с улучшенными и стабильными свойствами необходимо было достигнуть не только равномерного распределения нано-глины в полимерной матрице, но и обеспечить интеркаляцию макроцепей в пространство между силикатными пластинами до полного разделения (эксфолиации) тактоидов глины на отдельные слои [12].

С этой целью наполнитель предварительно модифицировали 2%мас. поверхностно-активного вещества – анилином, имеющим плоское строение молекулы. В составе везувиана

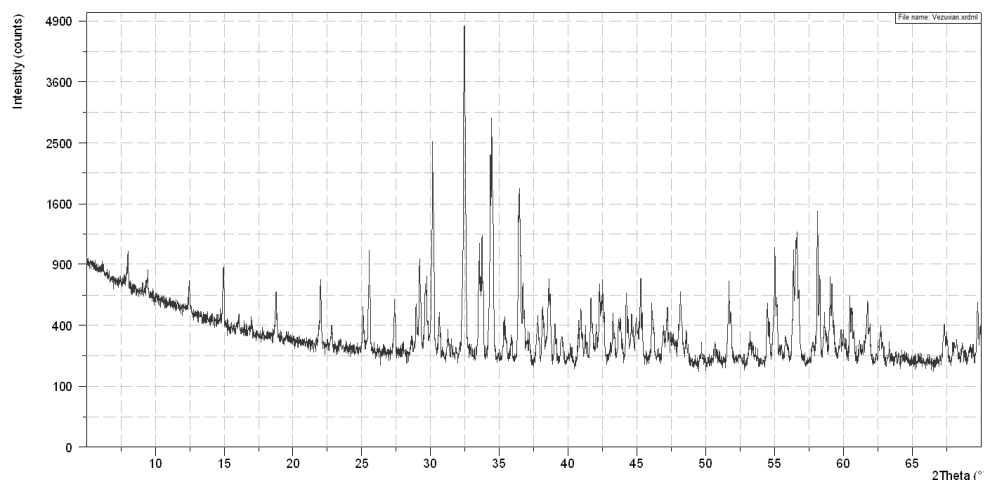


Рис. 1. РФА-анализ везувиана.

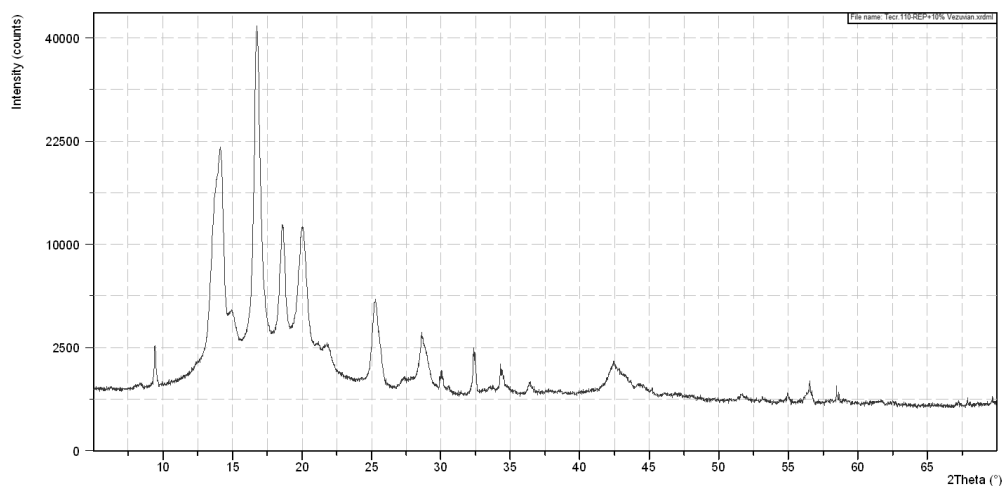


Рис. 2. РФА-анализ БЭП + 10% везувиана.

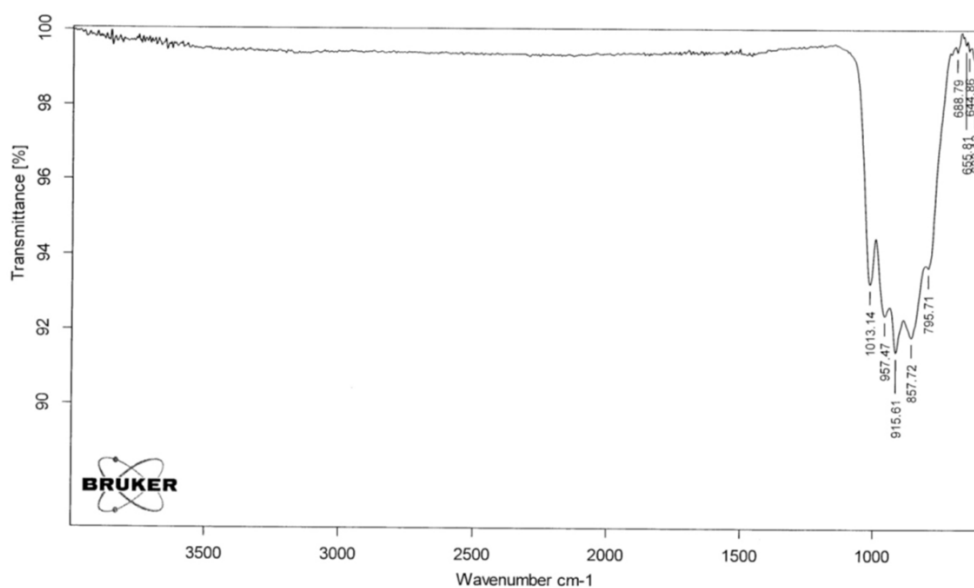


Рис. 3. ИК-спектр везувиана

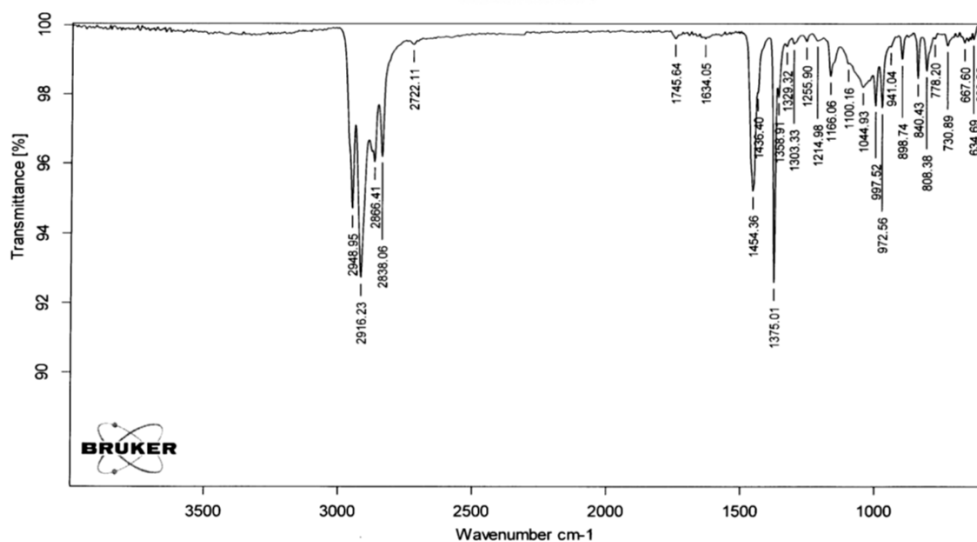


Рис. 4. ИК-спектр БЭП+10 везувиан.

анилин поглощается нано-глиной, способствуя, тем самым, формированию адсорбционных полимерных слоев с параллельной ориентацией макроцепей относительно ее плоскости. Этот процесс интеркаляции макроцепей, в конечном счете, завершается увеличением межслоевого пространства вплоть до полного разрушения (экслофации) многослойной пластинчатой структуры нано-глины в составе частиц везувиана.

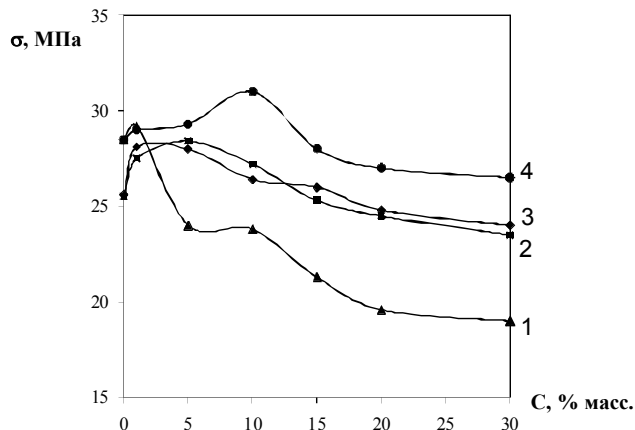


Рис. 5. Влияние концентрации везувиана на разрушающее напряжение полимерных композитов на основе полиолефинов: 1 – ПЭВП; 2 – СЭБ; 3 – БЭП; 4 – РЭП (рандом).

На рис. 5 приводятся результаты исследования влияния природного наполнителя везувиана на разрушающее напряжение различных полиолефинов. В процессе анализа свойств наполненных композитов полиолефинов с везувианом мы столкнулись с некоторыми интересными и, в то же время, необычными результатами, которые не всегда можно интерпретировать, основываясь только на общепринятом научном мировоззрении. Возникла необходимость индивидуального подхода к интерпретации процессов, протекающих в граничных областях межфазной области. Последнее обстоятельство открывало принципиальные возможности для целенаправленного регулирования процесса механо-химического синтеза, переработки и практического использования композитных материалов.

Во-первых, из данных, приведенных на рис.5 можно заметить, что сравнительно высокие значения разрушающего напряжения имеют в основном композиции, полученные на основе везувиана и рандом сополимера (РЭП). Максимальные значения прочности в 31.2 МПа эта композиция имеет при 10%-м содержании везувиана. При введении везувиана в состав СЭБ максимальная прочность полимерного композита достигается при 5% масс. содержании. В то же время, исследование влияния везувиана на прочность композита на основе БЭП показало, что максимальная прочность в 28.1 МПа проявляется при еще более низкой его концентрации,

равной 2% масс. В случае ПЭВП максимальное значение прочности, равное 29.3 МПа имеет место при той же низкой концентрации везувиана, равной 2% масс. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя до 20% масс. в составе композита ПЭВП + везувиан приводит к резкому ухудшению разрушающего напряжения, вплоть до 19.6 МПа.

Безусловно, для достижения существенного улучшения прочности полимерных композитов необходимо, прежде всего, добиться равномерного диспергирования наполнителя в полимерной матрице, в результате чего представляется возможным свести до минимума вероятность их агломерации. При этом, частицы nano-глины в составе везувиана должны обладать значительной анизотропией.

Как видно из таблицы 1, везувиан подобно всем наполнителям пластмасс способствует характерному ухудшению относительного удлинения композитов на их основе. И, чем больше степень наполнения, тем хуже величина этого показателя. Сравнительно низкие значения относительного удлинения имеют образцы композитов на основе ПЭВП. Объясняется это тем, что сам исходный ПЭВП характеризуется низким значением относительного удлинения, равным 30%.

Общеизвестно также, что введение наполнителя в состав полимеров приводит к закономерному ухудшению текучести расплава. Однако, при исследовании индекса расплава вышеуказанных наполненных композитов были получены несколько неожиданные результаты. Так, например, из таблицы 1 можно установить, что введение везувиана в состав практически всех полиолефинов приводит к резкому возрастанию ПТР композитов. Достаточно отметить, что введение в состав ПЭВП везувиана в количестве 20% масс. приводит к увеличению ПТР в 2.7 раза, БЭП в 27 раз, а СЭБ в 13 раз. Только при введении везувиана в состав РЭП наблюдается весьма незначительные колебания ПТР в сторону увеличения. Есть основание полагать, что в рассматриваемом случае высокая скорость течения расплава наполненных композитов может быть связана с особой формой взаимодействия, образовавшейся в результате ориентированной укладки макроцепей на поверхности частиц минерального наполнителя. В случае с композитами на основе РЭП отсутствие существенного улучшения ПТР можно обосновать только со структурой ее макроцепи и сравнительно высокой вязкостью расплава. Статистическое распределение боковых метильных

групп в составе макроцепи РЭП, по-видимому, приводит к затруднению ориентированной укладки макроцепей на поверхности частиц наполнителя, ухудшению адгезии в граничных областях. Это обстоятельство, собственно, может быть одной из главных причин отсутствия существенных изменений с ПТР наполненных композитов на основе РЭП.

Складывалось такое впечатление, что везувиан в композитах на основе ПЭВП, СЭБ и БЭП ведет себя не только как наполнитель, но и как агент смазки. Другое предположение сводилось к возможному разложению везувиана в расплаве полимера с выделением продуктов, способствующих улучшению текучести расплава композита. Однако, в ходе ТГА анализа везувиана было установлено, что вплоть до 700°C потеря массы практически не происходит. Оставалось предположить, что улучшение реологических характеристик наполненных композитов может быть связано с наличием в составе везувиана 9.3% мас. nano-глины, который, как известно, характеризуется слоистой структурой. Для подтверждения этой версии исходный минерал везувиан подвергали промывке от nano-глины в течение 3-х часов при температуре кипения воды. Промытый в воде везувиан использовали для повторного получения композитов на основе полиолефинов. Так, например, было установлено, что после отмывки везувиана в воде ПТР композитов на основе СЭБ+10% масс. везувиана снизился от 44.2 до 27.4 г/10 мин. Кроме того, после отмывки в водной среде концентрация nano-глины в составе везувиана по данным рентгенфазового анализа снизилась от 9.7 до 4.6% масс. Эти обстоятельства однозначно свидетельствуют в пользу того, что высокую текучесть наполненным композитам создает nano-глина, содержащаяся в составе природного минерала – везувиана. Аналогичный эффект был достигнут на полимерных композитах, полученных на основе всех рассматриваемых образцов полиолефинов.

В процессе исследования полимерных композитов очень важно было выявить структурообразующие способности самих наполнителей. Одним из таких факторов предопределяющих процесс структурообразования в расплаве наполненных композитов является изменение температуры их начала кристаллизации из расплава, которые оценивали по данным дилатометрических исследований. Как видно из таблицы 1, введение везувиана в состав полимерной матрицы приводит к возрастанию температуры начала кристаллиза-

Таблица 1. Влияние концентрации везувиана на относительное удлинение и ПТР модифицированных анилином композитов на основе полиолефинов.

№№	Состав полимерной композиции (полиолефин + везувиан)	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10мин.	Температура начала кристаллизации, °С
1.	ПЭВП	30	28.5	128
2.	ПЭВП+5%	22	34.6	131
3.	ПЭВП+10%	22	50.2	132
4.	ПЭВП+20%	18	84.0	132
5.	ПЭВП+30%	10	78.5	132
6.	РЭП	600	0.36	141
7.	РЭП+5%	435	0.87	141
8.	РЭП+10%	65	0.93	142
9.	РЭП+20%	75	0.48	142
10.	РЭП+30%	55	0.23	142
11.	БЭП	200	0.61	158
12.	БЭП+5%	150	4.92	159
13.	БЭП +10%	85	15.2	164
14.	БЭП +20%	55	16.3	164
15.	БЭП +30%	30	17.0	164
16.	СЭБ	900	5.6	133
17.	СЭБ+5%	525	36.3	136
18.	СЭБ +10%	240	44.2	137
19.	СЭБ +20%	95	73.8	137
20.	СЭБ +30%	65	54.3	137

Таблица 2. Влияние структурообразователя и концентрации везувиана на свойства модифицированных анилином композитов на основе полиолефинов.

№№	Состав полимерной композиции (полиолефин + везувиан)	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10мин.	Температура начала кристаллизации, °С
1	ПЭВП+10% вэ.*	23.0	20	50.2	132
2	ПЭВП + 10% вэ. + 1.0% ализарин	24.8	55	56.4	134
3	РЭП + 10% вэ.	31.5	65	0.93	142
4	РЭП + 10% вэ. + 1.0% ализарин	33.3	95	1.05	143
5	БЭП + 10% вэ.	26.5	85	15.2	164
6	БЭП + 10% вэ. + 1.0 ализарин	28.4	125	19.4	166
7	СЭБ + 10% вэ.	27.1	240	44.2	137
8	СЭБ + 10% вэ. + 1.0% ализарин	29.0	295	50.1	139

*вэ – везувиан

ции композитов. Все это однозначно свидетельствует о протекании ориентационных процессов на поверхности частиц наполнителя и формировании гетерогенных центров кристаллизации. В основном это увеличение температуры кристаллизации происходит при введении 5–10 % мас. везувиана. Дальнейшее увеличение концентрации везувиана уже не приводит к каким-либо существенным изменениям величины этого показателя.

Для расширенного анализа минерально-полимерной структуры наполненных везувианом композитов, представлялось интересным рассмотреть одновременное влияние частиц наполнителя и структурообразователя на процессы, связанные с изменением их основных свойств. В этой связи хотелось бы отметить, что в литературе весьма незначительное внимание уделяется использованию структурообразователей в полимерных композитах, содержащих минеральный наполнитель. В ряде случаев это можно интерпретировать сложностью изучения структурных параметров наполненных композитов с участием структурообразователей и выявлением ее роли в изменении свойств [4, 14]. Однако, как показали результаты наших исследований устранить сложности с идентификацией структуры и свойств композитов возможно в процессе сопоставительного анализа свойств. В данном случае в качестве структурообразователя использовали ализарин.

В таблице 2 приводятся результаты исследования влияния ализарина на разрушающее напряжение, относительное удлинение, ПТР и температуру начала кристаллизации полимерных композитов на основе полиолефинов.

Как видно из этой таблицы 2, в результате введения 1 % мас. ализарина в состав модифицированных анилином полимерных композитов наблюдается некоторое улучшение вышеуказанных свойств. Нами было показано, что дополнительное использование ализарина, как наиболее эффективного структурообразователя полиолефинов, способствует улучшению свойств композитных материалов. В данном случае наполнитель и ализарин способствуют повышению ПТР, температуры начала кристаллизации расплава композита, относительного удлинения, разрушающего напряжения, что позволяет утверждать о возможном синергическом эффекте. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в таблице 2, можно заметить, что ализарин, благодаря своей структурообразующей активности, способствует улучшению текучести структурных агрегатов, образовавшихся в результате ориентации макроцепей полиолефина на поверхности твердых частиц органической (ализарина) и неорганической (везувиана) природы. Улучшение прочности и относительного удлинения полимерных композитов в данном случае возможно только за счет формирования мелкосферолитной надмолекулярной структуры и соответственно снижения дефектности в кристаллических областях полиолефина [15].

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что введение природного минерального на-

полнителя – везувиана и структурообразователя – ализарина в состав полимерной матрицы безусловным образом отражается на улучшении ее основных эксплуатационных характеристик. Очевидным и неожиданным фактом является то обстоятельство, что введение даже больших концентраций везувиана не только не ухудшает ПТР полимерных композитов на его основе, а наоборот улучшает величину этого показателя. С одной стороны, эта технологическая особенность рассматриваемых наполненных композитов открывает перспективную возможность получения на их основе высоконаполненных конструкционных материалов для переработки методами экструзии и литья под давлением. С другой стороны, представляется возможным обеспечить значительное снижение себестоимости полимерного композита за счет использования дешевого природного минерального наполнителя. Полученные результаты исследований позволяют утверждать о необходимости проведения дальнейших всесторонних исследований по изучению реологических характеристик полимерных композитов. Подробный анализ технологических особенностей переработки композитов методами экструзии и литья под давлением откроет перспективную возможность практическому применению природного минерала – везувиана Кедобекского месторождения Азербайджана в полимерной промышленности.

Литература

1. Полимерные смеси, часть-1, (под ред. Д. Пола, С.Ньюмена) Мир, Москва, 1981, 550с.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров, Химия, Москва, 1980, 312с.
3. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н.. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе. //Успехи химии, 70 (1), 2001, С.72-84.
4. Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш., Гулиев А.М., Кахраманлы Ю.Н. Влияние различных ингредиентов на свойства полимерных смесей на основе полиамида и полиуретана. //Пластические массы, 2013, №12, С.9-13.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки полимерных композиционных материалов дисперсной структуры. //Пластические массы, 2005, №1, с.11-16.
6. Чалая Н.М. Новое в производстве и применении добавок для модификации полимерных материалов. //Пластические массы, 2010, №5, с.3-6.
7. Д. Мэнсон, Л.Сперлинг Полимерные смеси и композиты. М.:Химия., 1979, 313с.
8. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение (обзор). //Пластические массы, Москва, 2016, №1-2, с.49-57.
9. Осипчик В.С., Нестеренкова А.И. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена. // Пластмассы, 2007, №6, С. 44-46.
10. Чвалун С. Н., Новокшенова Л. А., Коробко А. П. и др. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2008, т. LII, № 5, С.51-57.

11. Буният-заде А.А., Кахраманов Н.Т., Щаринский Е.А. Исследование селективного влияния длины привитых цепей на процесс изотермической кристаллизации несовместимых бикомпонентных систем на основе ПЭВП и акрилонитрила. // Высокомолекул. соедин., 1981г., т.23(А), №5, с.1017-1021.
12. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. Новые подходы к созданию гибридных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям. // Успехи химии, 2013 г., 82(4), 303-392.
13. Мак-Юан Д.М.К., В кн. Рентгеновские методы изучения структуры глинистых материалов (под ред. Брауна), Москва, 1965, 177с.

14. Салахов И.И., Бореко Н.П., Батыршин А.З. и др. Влияние нуклеатора на основе кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты на теплофизические и физико-механические свойства полипропилена. // Пластические массы, 2012, №12, с.9-12.
15. Kakhramanov N.T., Arzumano N.B. The problematic questions of mechanochemical synthesis of polymer compositions during their processing. // Международный Научный Институт "Educatio", г.Новосибирск, Ежемесячный научный журнал, 2015, №3(10), с.147-148.

УДК 678.05

Изучение влияние факторов окружающей среды на свойства полимерных композитов на основе полимолочной кислоты

С.И. МИШКИН¹, Н.Н. ТИХОНОВ², А.А. ЕВДОКИМОВ¹

¹ ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
mishkin007@yandex.ru

Целью работы является оптимизация содержания крупнотоннажного полимера и модификаторов в полимолочной кислоте, при котором материал не теряет способности разлагаться при воздействии факторов окружающей среды (УФ излучения, влаги, микроорганизмов почвы).

Ключевые слова: полимолочная кислота, полиэтилен высокой плотности, дивинилстирольный термоэластопласт, ультрафиолетовое излучение, гидролитическое разложение, разложение в почве, смеси полимеров, физико-механические свойства

The aim of this work is the identification of polyethylene and modifier in polylactic acid, in which the material will not lose the ability to decompose when exposed to environmental factors (UV radiation, moisture, soil microorganisms).

Keywords: polylactic acid, high density polyethylene, thermoplastic divinylstyrolny ultraviolet radiation, hydrolytic decomposition, decomposition in soil, a mixture of polymers, physical-mechanical properties

Введение

На сегодняшний день трудно представить область жизнедеятельности человека, где не используются полимерные материалы. Однако, полимеры и их остатки долгое время сохраняются в окружающей среде, нанося значительный экологический вред. В связи с этим, особую актуальность приобретает разработка современных биоразлагаемых полимерных материалов с применением возобновляемого сырья [1, 2, 3, 4].

Полимолочная кислота (ПМК) является в настоящее время одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров. Это обусловлено тем, что производство ПМК возможно как синтетическим способом, так и ферментативным брожением сырья биологического происхождения (кукурузы, сула зерна, и т.д.). Полимолочная кислота разлагается в условиях компостирования, а также усваивается микроорганизмами морской воды, поэтому создание композиций на её основе и дальнейшая их переработка в изделия позволит сократить потребление невозобновляемых природных ресурсов, а также значительно улучшить экологическую обстановку в мире. Однако, относительно высокая стоимость материала делает в настоящее время его применение в России в качестве упаковки экономически невыгодным [4].

Поэтому представляет интерес создание биоразлагаемых полимерных материалов для производства упаковки со сниженной себестоимостью и улучшенными технологическими

и эксплуатационными свойствами на основе крупнотоннажных полимеров и полимолочной кислоты.

Ранее было установлено [5, 6], что наилучшие результаты при совмещении с полимолочной кислотой показал полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) [7].

Для улучшения свойств исследуемых полимерных композитов был использован метод структурной модификации ПМК. В качестве модификатора исследуемой системы был выбран дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ) [8, 9].

Сравнительный анализ результатов исследования модифицированных композитов и необходимость минимизации их себестоимости для получения экономически доступных материалов показали, что добавление ДСТ в количестве 5 мас.% в смесь 70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП являлся оптимальным.

На основании проведенных исследований для смешения компонентов в расплаве при получении биодеструктурируемых композитов было рекомендовано использовать как более эффективные двухшнековые смесители.

Экспериментальная часть

На ранних этапах работы было показано [10, 11], что введение в полимолочную кислоту 0,5 мас.% низкомолекулярного маленизированного полибутадиена (ПБН-М) стабилизирует ПМК при переработке. Однако, добавление в разработанную композицию (70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5 мас.% ДСТ) оптимального количества ПБН-М не оказало