

Гибридные нанокомпозиты на основе полипропилена и клиноптилолита

Mehano-chemical synthesis and research hybrid nanocomposite on the basis of polypropylene and clinoptilolite

P.B. КУРБАНОВА², Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, А.М. МУЗАФАРОВ³, Н.С. КОСЕВА⁴,
Ю.Н. КАХРАМАНЛЫ², Н.А. ЧЕРНЯВСКАЯ³, У.М. МАМЕДЛИ¹

R.V. KURBANOVA², N.T. KAKHRAMANOV¹, A.M. MUZAFAROV³, N.C. KOSEVA⁴,
Y.N. GAHRAMANLY², N.A. CHERNJAVA SKAYA³, U.M. MAMMADLI¹

¹ Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт

² Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова РАН, Москва

⁴ Институт полимеров Академии Наук Болгарии, София

najaf1946@rambler.ru

Рассмотрено раздельное влияние аппрета – аминопропилтриэтиоксисилана – на физико-механические характеристики нанокомпозитов на основе полипропилена и клиноптилолита. Установлено, что введение аппрета улучшает свойства нанокомпозитов. Приводится сопоставительная оценка влияния размера частиц клиноптилолита на основные эксплуатационные характеристики полимерных материалов. Выявлены закономерности изменения свойств композитов в зависимости от концентрации наполнителя.

Ключевые слова: аппреты, модификация, межфазная область, нанокомпозит, клиноптилолит, полипропилен.

The separate influence of the coupling agent, aminopropyltriethoxysilane, on the physicomechanical characteristics of polypropylene- and clinoptilolite-based nanocomposites has been considered. It was established that the introduction of the coupling agent improves the properties of nanocomposites. A comparative assessment of the influence of clinoptilolite particle size on the key performance characteristics of polymeric materials is given. The regularities of changes in the properties of composites depending on the concentration of the filler are revealed.

Keywords: coupling agent, modification, interphase area, nanocomposite, clinoptilolite, polypropylene.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-32-34

Высокие физико-механические, технологические и эксплуатационные характеристики полиолефинов открыли большие возможности их широкого использования практически во всех областях техники. В результате массового производства конструкционных изделий на их основе они стали надежными заменителями цветных и черных металлов. Однако по мере ужесточения технических требований к качеству полимерных изделий все более остро стоит проблема улучшения их эксплуатационных характеристик. Поэтому проведение комплекса исследований в направлении модификации структуры и свойств полиолефинов путем введения в их состав минеральных или полимерных наполнителей, структурообразователей, аппретов, агентов смазки, светостабилизаторов, сшивающих агентов, антиприренов, пластификаторов и различных типов связующих соединений открывает новые возможности расширения областей их практического использования [1, 2].

Модификация полимеров минеральными наполнителями является одним из эффективных и доступных методов улучшения свойств полиолефинов. В литературе этой проблеме посвящено достаточно много работ. Но вместе с тем проблемам, связанным с совместимостью смешиваемых компонентов, уделено недостаточное внимание. Отсутствие систематических исследований по улучшению совместимости в системе «полимер-наполнитель» и противоречивые научные подходы к интерпретации установленных закономерностей не позволяют осуществить формирование единой цельной теории по установлению взаимосвязи структуры со свойствами композитных материалов. Полученные результаты по отдельным полимер-минеральным системам нельзя обобщать и рассматривать как классическую систему взаимосвязей, существующих между основными компонентами смеси.

Ясно, что неполярные полиолефины и полярные минеральные наполнители относятся в целом к несовместимым системам. Но это вовсе не означает, что если наполнители не смешиваются с по-

лиолефинами, то они не способны к созданию полимерных композитов с удовлетворительными свойствами. Различные наполнители в определенных пропорциях с полимерной матрицей способны в той или иной степени улучшить физико-механические свойства композитов. Вопрос стоит лишь в том, насколько они способны улучшить свойства композитных материалов при условии использования стандартного смесительного оборудования [3, 4].

Применение наноразмерных наполнителей показало новые возможности целенаправленного улучшения качественных характеристик полиолефиновых нанокомпозитов. Поэтому целью проводимых исследований являлось выявление влияния размера дисперсных частиц наполнителя на основные свойства полимерных композитных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали литьевую марку полипропилена (ПП) марки РР 1500Р, температура плавления 160°C, теплостойкость по Вика 148°C, модуль упругости при изгибе 1400 МПа, разрушающее напряжение 32,0 МПа, относительное удлинение 10%, показатель текучести расплава (ПТР) равен 6,71 г/10 мин при 190°C.

В качестве минерального наполнителя использовали клиноптилолит (КТЛ) Айдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Рентгенофазовый анализ клиноптилолита показал, что в его состав преимущественно входит: КТЛ – 70–75%, каолинит – 12%, калиумшпат – 3–5% и другие примеси.

Наночастицы КТЛ получали на аналитической мельнице А-11 с максимальной скоростью ротора 28 000 об./мин.

Размер наночастиц КТЛ определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz Германия, он составлял 10–105 нм. Мелкодисперсные частицы имели размеры в следующих интервалах: 10–105 нм, 150–670 нм, 600–1500 нм.

В качестве аппрета наночастиц КТЛ использовали аминопропилтриэтоксисилан (АПЭТОКС) марки АГМ-9, который широко используется в стекловолоконной и лакокрасочной промышленности. Он способствует улучшению адгезии различных полярных полимеров и покрытий к неорганическим субстратам.

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

Полимерные композиты на основе ПП и КТЛ получали в процессе смешения на вальцах при температуре 200°C.

Разрушающее напряжение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-1980.

Модуль упругости при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 4648-71.

Показатель текучести расплава (ПТР) композитов ПП определяли на приборе ИИРТ при температуре 190°C и нагрузке 5,0 кг.

Приготовление полимерного композита: 1,0–2,0% водный раствор аппрета (АПЭТОКС), подкисленный уксусной кислотой до pH = 3,5, перемешивали с дисперсными частицами КТЛ при температуре 50°C в течение 60 минут. Количество аппрета, вводимого в состав композита, подбирали таким образом, чтобы его концентрация составляла 0,5, 1,0 и 2,0 % от массы наполнителя. После чего раствор отфильтровывали и наполнитель, пропитанный аппретом, подвергали вакуумной сушке при температуре 75–80°C.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было установлено, что размер частиц наполнителя оказывает заметное влияние на основные физико-химические и физико-механические свойства полимерных композитов. При этом необходимо принимать во внимание, что сравнительно хорошими свойствами обладают композиты, в которых обеспечиваются максимально равномерное распределение компонентов смеси по всему объему полимерной матрицы и минимальная агломерация твердых частиц. Последнее обстоятельство способствует тому, что в граничных областях достигается максимально возможный адгезионный контакт под воздействием ванн-дер-ваальсовских сил, в особенности на участках макроцепей, содержащих в процессе термомеханической деструкции кислородсодержащие группы.

Накопленный большой экспериментальный материал в этом направлении позволяет нам утверждать, что «размерный фактор» частиц наполнителя, начиная с наноразмерного уровня до 1600 нм, оказывает заметное влияние на основные физико-механические свойства полимерных композитов.

Считается общепринятым, что наноразмерная область для частиц наполнителя формируется в пределах до 105 нм. С целью изучения селективного влияния размера частиц наполнителя на свойства полимерного композита необходимо было сперва исключить влияние других компонентов смеси, потому что для улучшения смачиваемости и совместимости наполнителя с полимерной матрицей обычно используют различные ингредиенты, поверхностно-активные вещества и аппреты, влияние которых существенным образом оказывается на повышении прочностных и других физико-химических показателей композитных материалов [5, 6].

В данном случае рассматривается влияние аппрета (АПЭТОКС) на основные показатели композитов на основе ПП и КТЛ. Для проведения последовательного и поэтапного исследования свойств композитов представлялось интересным вначале рассмотреть влияние размера частиц КТЛ на свойства композитов в отсутствие аппрета.

В таблице 1 представлены результаты исследования влияния концентрации и размера частиц КТЛ на основные физико-механические свойства ПП. Анализируя данные, представленные в этой таблице, можно установить, что с уменьшением размера частиц наполнителя наблюдается закономерный рост прочностных характеристик. При этом во всех случаях для относительно грубодисперсных наполнителей с размером частиц от 150 до 6000 нм наиболее высокие значения разрушающего напряжения наблюдаются у образцов с 10 % масс. содержанием КТЛ. При этом независимо от размера частиц КТЛ, модуль упругости при изгибе постоянно растет с увеличением концентрации наполнителя. Наилучшие результаты по разрушающему напряжению достигаются у нанокомпозитов ПП + 5 % КТЛ. Характерно, что если для грубодисперсных наполнителей максимальное значение разрушающего напряжения достигается при 10 % масс. концентрации КТЛ, то у нанокомпозитов – при 5 % масс. его содержании. Все это свидетельствует в пользу того, что чем меньше размер частиц наполнителя, тем меньшее его количество требуется для достижения максимальной прочности.

Есть основания полагать, что наночастицы еще в расплаве полимерной матрицы могут оказывать влияние на процесс формирования гетерогенных центров зародышебразования, которые в процессе охлаждения или кристаллизации образуют мелкосферолитные надмолекулярные образования, которые, как известно, напрямую способствуют получению нанокомпозитов с улучшенными прочностными свойствами [7].

Важным обстоятельством является также то, что, в противовес общепринятым представлениям, введение КТЛ в состав ПП сопровождается резким повышением ПТР образцов. Особенно существенный рост текучести расплава проявляется у образцов с наноразмерными частицами наполнителя. Для выяснения причин существенного роста ПТР композитов нами был проведен рентгенофазовый анализ КТЛ, который показал, что в составе КТЛ имеется около 12 % масс. каолинита или наноглины. Известно, что каолинит имеет слоистую структуру и характеризуется тем, что в результате смешения и термомеханического воздействия на расплав полимерного композита происходит интеркаляция макроцепей в межслоевое пространство с последующим распадом слоев, т.е. «эксфолиование» наноглины на более мелкие части [8, 9]. Есть основания полагать, что распад наноглины в составе КТЛ приводит соответственно к уменьшению размера агломератов и первичных ориентированных структур в расплаве, предопределяющих сравнительно высокую текучесть нанокомпозитов. Существует также мнение, что в межслоевом пространстве наноглины возможно наличие полярных жидкостей (глицерина), обменных катионов или анионов, или поверхностно-активных веществ, которые после распада слоевых структур на более мелкие способны мигрировать в полимерную матрицу в качестве смазки с последующим существенным улучшением скорости течения нанокомпозитов [8].

Таблица 1. Влияние концентрации и размера частиц КТЛ на основные физико-механические свойства полимерных композитов на основе ПП.

| №№ | Состав композита ПП+КТЛ, %масс | Разрушающее напряжение, МПа | Модуль упругости при изгибе, МПа | Размер частиц наполнителя, нм | ПТР г/10мин. |
|----|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------|
| 1 | ПП | 32,0 | 1400 | – | 6,71 |
| 2 | ПП + 5 | 33,6 | 1425 | 600–1500 | 10,99 |
| 3 | ПП + 10 | 34,8 | 1440 | 600–1500 | 11,43 |
| 4 | ПП + 15 | 32,2 | 1465 | 600–1500 | 10,90 |
| 5 | ПП + 20 | 27,9 | 1480 | 600–1500 | 9,35 |
| 6 | ПП + 5 | 34,2 | 1420 | 150–670 | 11,02 |
| 7 | ПП + 10 | 35,3 | 1460 | 150–670 | 12,55 |
| 8 | ПП + 15 | 34,0 | 1500 | 150–670 | 13,21 |
| 9 | ПП + 20 | 30,2 | 1535 | 150–670 | 10,75 |
| 10 | ПП + 5 | 38,1 | 1550 | 10–105 | 13,92 |
| 11 | ПП + 10 | 37,3 | 1575 | 10–105 | 14,72 |
| 12 | ПП + 15 | 36,2 | 1570 | 10–105 | 13,54 |
| 13 | ПП + 20 | 32,4 | 1570 | 10–105 | 11,03 |

Для улучшения совместимости полимерной основы с частицами наполнителя обычно применяют аппреты на основе кремний-органических соединений. Органосилианы вступают в реакцию с поверхностными гидроксильными группами частиц наполнителя с образованием стабильных ковалентных связей и стабильного монослоя на их поверхности. Они наиболее эффективны на поверхности наполнителей с высокой концентрацией реакционно-способных гидроксильных групп [5, 9, 10]. В частности, наибольшей реакционной способностью по отношению к силанам обладают кремнезем, силикаты, оксиды и гидроксиды. В результате образования водородной связи с группами OH силанола происходит его фиксация на поверхности наполнителя, не исключая возможности миграции. Ковалентная связь (силан-О-наполнитель) фактически закрепляет силан на поверхности наполнителя, способствуя формированию монослоя [5].

В связи с этим представлялось интересным рассмотреть влияние процесса аппретирования АПЭТОКС-ом поверхности вышеуказанных частиц КТЛ на физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПП. В таблице 2 приводятся результаты исследования влияния аппрета и наноразмерных частиц КТЛ на физико-механические свойства нанокомпозитов. Из со-поставительного анализа данных, представленных в таблицах 1 и 2, можно установить, что введение аппрета на поверхность наноразмерных частиц КТЛ приводит к заметному изменению физико-механических характеристик нанокомпозитов на основе ПП + КТЛ + АПЭТОКС. Введение аппрета в состав ненаполненного ПП приводит к некоторому снижению прочностных свойств. Это объясняется тем, что в смеси ПП + АПЭТОКС аппрет играет своеобразную роль пластификатора, снижающего прочностные характеристики. Однако, в присутствии КТЛ аппрет, наоборот, способствует усилиению прочностных свойств нанокомпозитов. При этом, концентрационная зависимость прочности проходит через максимум. Так, например, наиболее высокими прочностными свойствами (разрушающее напряжение – 43,9 МПа) характеризуются нанокомпозиты с 10 % масс. содержанием КТЛ и 1,0 % масс. – аппрета. При 2,0 % масс. содержании аппрета максимальное значение разрушающего напряжения, равное 40,8 МПа, сдвигается в область сравнительно высоких концентраций КТЛ (15%масс.). По-видимому, этот факт можно интерпретировать так, что для химического связывания больших количеств наполнителя с полимерной матрицей, соответственно, требуется более высокая концентрация аппрета. При этом, во всех случаях повышение концентрации КТЛ способствует постоянному и закономерному росту модуля упругости при изгибе.

Таблица 2. Влияние концентрации АПЭТОКС и размера частиц КТЛ с размером 10–105 нм на основные физико-механические свойства полимерных композитов на основе ПП.

| № № | Состав композита ПП+КТЛ +АПЭТОКС, % масс. | Разрушающее напряжение, МПа | Модуль упругости при изгибе, МПа | ПТР г/10мин. |
|--------|--|-----------------------------------|---|-----------------|
| 1 | ПП+0.5ап | 32,0 | 1390 | 6,89 |
| 2 | ПП+5КТЛ+0.5ап | 37,9 | 1580 | 8,15 |
| 3 | ПП+10КТЛ+0.5ап | 38,9 | 1610 | 8,92 |
| 4 | ПП+15КТЛ+0.5ап | 38,2 | 1665 | 8,03 |
| 5 | ПП+20КТЛ+0.5ап | 36,7 | 1685 | 7,76 |
| 6 | ПП+1ап | 31,3 | 1380 | 7,22 |
| 7 | ПП+5КТЛ+1ап | 37,8 | 1595 | 7,94 |
| 8 | ПП+10КТЛ+1ап | 43,9 | 1645 | 8,10 |
| 9 | ПП+15КТЛ+1ап | 42,7 | 1715 | 7,78 |
| 10 | ПП+20КТЛ+1ап | 39,8 | 1820 | 7,34 |
| 11 | ПП+2.0ап | 30,2 | 1365 | 7,57 |
| 12 | ПП+5КТЛ+2.0ап | 34,7 | 1525 | 8,13 |
| 13 | ПП+10КТЛ+2.0ап | 39,6 | 1630 | 8,06 |
| 14 | ПП+15КТЛ+2.0ап | 40,8 | 1740 | 7,62 |
| 15 | ПП+20КТЛ+2.0ап | 37,9 | 1835 | 7,11 |

Для удобства АПЭТОКС в таблице будет записан как ап.

Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что концентрация аппрета и наполнителя оказывает существенное влияние на ПТР образцов. Так, например, анализируя данные, представленные в таблицах 1 и 2, можно установить, что введение аппрета в состав нанокомпозита приводит к некоторому снижению их ПТР. Последнее обстоятельство имеет важное значение, так как свидетельствует о том, что аппреты способствуют повышению адгезии на границе раздела «полимер-аппрет-наполнитель». Это происходит в результате химического связывания неорганической компоненты аппрета (–Si–OH) с гидроксильными группами металлов на поверхности наночастиц КТЛ и физико-химического взаимодействия макроцепей ПП с органическими звенями АПЭТОКСа. Несмотря на это, величина ПТР для нанокомпозитов всегда остается выше, чем у ненаполненного ПП. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что разработанные аппретированные нанокомпозиты могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в различных областях техники и технологий.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что введение аппрета (АПЭТОКСа) в состав нанокомпозитов ПП+КТЛ благоприятно сказывается на улучшении их основных физико-механических характеристик. Становится очевидным, что наилучшими физико-механическими свойствами обладают композиты ПП с наноразмерными частицами наполнителя. Наличие в составе природного КТЛ наноглины способствует существенному улучшению реологических характеристик нанокомпозитов. Это происходит в результате интеркаляции макроцепей в коридоры межслоевого пространства с дальнейшим их экспандированием и вытеснением поверхностно-активных смазывающих веществ в полимерную матрицу, что положительно сказывается на реологии нанокомпозитов. Вместе с тем установлено, что АПЭТОКС способствует улучшению прочностных характеристик нанокомпозитов при сохранении на достаточно доведительном уровне реологических особенностей течения расплава. Результаты проведенных исследований позволяют считать, что аппретированные нанокомпозиты – гибридные полимер-неорганические материалы – представляют определенный практический интерес для получения на их основе высококачественных конструкционных изделий специального назначения.

Литература

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- Симонов-Емельянов И.Д. Основные характеристики наполнителей пластмасс, в сб.: Наполнители полимерных материалов, МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1983, с.147–157.
- Вишняков Л.Р., Петропольский В.С., Морозова В.Н. и др. Нанокомпозиты на полимерной основе. // Вестник инженерной академии Украины, 2013, №3–4, с.202–205.
- Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С. и др. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. // Пластические массы, 2016, №1–2, с.49–57.
- Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов. // Полимерные материалы, 2008, №3, с.4–14.
- Алиева Р.В., Азизов А.Г., Кахраманов Н.Т. и др. Металл-полимерные нанокомпозиты на основе различных полиолефиновых матриц. // Перспективные материалы, 2008, декабрь, вып.6, ч.2. с.207–212.
- Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецова А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов. // Нанотехника. 2006. № 3(7). с. 27–35.
- URL <http://www.mining-enc.ru/m/montmorillonit/>
- Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В. и др. Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных смешением в расплаве. // Пластические массы, 2013, №5, с.39–43.
- Кахраманов Н.Т., Курбанова Р.В., Кахраманлы Ю.Н. Состояние проблем получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров. // «Евразийский союз ученых», Москва, 2016, №6(27), с.112–118.