Свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимера этилена с гексеном

Properties nanocomposites on the basis of vezuvian and the copolymer of ethylene with hexene

*Н.Т. КАХРАМАНОВ, И.В. БАЙРАМОВА, У.М. МАМЕДЛИ,
А.Д. ИСМАЙЛЗАДЕ, В.С. ОСИПЧИК*

N.T. KAKHRAMANOV, I.V. BAYRAMOVA, U.M. MAMMADLI, A.D. ISMAILZADE, V.S. OSIPCHIK

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan Academy of Sciences of Azerbaijan

*Институт геологии и геофизики Национальной АН Азербайджана
*Institute of Geology and Geophysics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan

najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния концентрации и размера частиц природного минерала Азербайджана – везувиана на основные физико-механические свойства композитов на основе сополимера этилена с гексеном. При сравнении установлено, что лучшими реологическими и деформационно-прочностными свойствами обладают нанокompозиты. Показано совместное влияние везувиана и структурообразователя диоксида алюминия на качественные характеристики нанокompозитов.

Ключевые слова: композиты, сополимер этилена с гексеном, диоксид алюминия, вязкость, текучесть расплава

Findings of investigation of influence of concentration and particle size of a connatural mineral of Azerbaijan - vezuvian on the basic physical-mechanical properties of composites on the basis of a copolymer of ethylene with hexene are resulted. It is positioned that is comparative the best rheological and deformationally- of strength properties possess nanocomposites. It is shown, joint influence vezuvian and an amendment of dioxide of aluminium on qualitative characteristics nanocomposites.

Keywords: composites, copolymer of ethylene with hexane, dioxide of aluminium, viscosity, fluidity of a melt.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-36-39

Полиолефины относятся к числу многотоннажных промышленных полимеров, которые находят широкое применение практически во всех областях техники. Как правило, основными критериями оценки качества полимерных материалов являются высокие прочностные свойства, относительное удлинение, модуль упругости при изгибе, теплостойкость, удовлетворительная для переработки текучесть расплава и т.д. Совершенно ясно, что все эти качественные характеристики невозможно воспроизвести в одном полимерном материале в процессе их промышленного синтеза. Разрабатываются различные технологические решения, направленные на получение сополимеров этилена с α -олефинами под общим названием – линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), в результате чего представляется возможным в определенной степени улучшить эксплуатационные свойства сополимеров [1–5]. Однако и этого оказывается недостаточно для удовлетворения все возрастающей потребности ряда отраслей промышленности в новых высококачественных полимерных материалах. Поэтому первостепенное значение стали приобретать исследования, направленные на решение конкретных задач по улучшению того или иного свойства полимерного материала непосредственно в процессе его механо-химической модификации. Использование различных модификаторов, пластификаторов, аппретов, смешение полимера с полимером, введение минеральных наполнителей позволили в значительной степени решить ряд проблем по улучшению качества полиолефинов [6, 7]. Особый интерес представляют исследования по изучению влияния наполнителя наноразмерного уровня на свойства полиолефинов [8]. Несмотря на достигнутые успехи в этой области, до сих пор остаются открытыми и не до конца изученными проблемы, связанные с исследованием процессов на границе раздела наполнитель-полимерная матрица. Отсутствуют систематические исследования по совместному влиянию структурообразователей и наночастиц на комплекс свойств нанокompозитов, полученных в процессе механо-химической модификации в режиме расплава. Преимущество механо-химического

синтеза заключается не только в простоте технологии получения нанокompозитов или в существенном снижении энергозатрат и себестоимости конечных материалов, но и в возможности получения сравнительно новых типов полимерных материалов с заранее заданными свойствами [9].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось исследование совместного влияния природного наполнителя и структурообразователя на основные физико-механические характеристики нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали ЛПЭНП, представляющий собой сополимер этилена с гексеном (СЭГ) марки РЕ6438R.

РЕ6438R характеризуется следующими свойствами: плотность 0,932 г/см³, разрушающее напряжение 37,4 МПа, относительное удлинение 810%, модуль упругости при изгибе 712 МПа, температура плавления 127°C, теплостойкость по Вика – 115°C, показатель текучести расплава (ПТР) – 5,1 г/10 мин., степень кристалличности – 75%.

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. Встречается везувиан в виде плотных или лучистых агрегатов. В данном случае в качестве наполнителя используется Везувиан Кедобекского месторождения Азербайджана следующего состава:

Диоксид титана (TiO₂) – это бесцветное твердое кристаллическое вещество. Несмотря на бесцветность, в больших количествах диоксид титана чрезвычайно эффективный белый пигмент, который широко применяется в различных областях, в том числе и при производстве изделий из полимеров.

Везувиан вводили в расплав СЭГ на вальцах при температуре 170°C. Для исследования физико-механических свойств полимерных композитов их подвергали прессованию при температуре 190°C. Из прессованных пластин вырубали образцы для определения разрушающего напряжения, относительного удлинения и модуля упругости при изгибе наполненных композитов.

Температуру плавления определяли на дериватографе Паулик, Паулик и Эрдеи, а теплостойкость по методу Вика.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Модуль упругости при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 9550-81.

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

Результаты и их обсуждение

Рассматриваемый сополимер этилена с гексеном (СЭГ) на самом деле является одним из разновидностей линейного полиэтилена низкой плотности ЛПЭНП, который успешно применяется для получения преимущественно таких экструзионных изделий, как пленки и трубы. Благодаря сочетанию ценного комплекса свойств этот полимер находит широкое применение для получения не только экструзионных, но и литьевых конструкционных изделий. Поэтому при разработке нанокompозитного материала на его основе мы, прежде всего, исходили из того, чтобы, помимо улучшения прочностных характеристик, он сохранял бы свою основную технологическую особенность – удовлетворительную текучесть расплава, необходимую для переработки методами экструзии и литья под давлением. В процессе механо-химического синтеза и исследования полимерных нанокompозитов одним из важных моментов являлось установление закономерности изменения свойств в зависимости от типа и концентрации наполнителя. Проведение исследований в таком направлении позволяет осуществить всесторонний анализ закономерности изменения свойств и тем самым максимально приблизиться к выбору оптимальных условий для их механо-химической модификации.

В данном случае в качестве объекта исследования нами был выбран природный минерал везувиан, который, как будет показано ниже, относится к числу перспективных наполнителей полиолефинов. В качестве структурообразователя использовали двуокись титана (TiO₂). Выбор рассматриваемых компонентов смеси основывался на необходимости выявления их селективного влияния на свойства полиолефинов и совместного воздействия на комплекс важнейших характеристик нанокompозитов. Использование наночастиц в качестве наполнителя открывает возможность глубже понять те процессы, которые проходят на границе раздела микрофаз. Межфазное взаимодействие в граничных областях полимер-минерал является ответственным за формирование основных физико-механических свойств нанокompозитов [10].

В таблице 1 приводится зависимость разрушающего напряжения, модуля упругости на изгиб, относительного удлинения и ПТР нанокompозитов от концентрации везувиана. Как видно из этой таблицы, увеличение концентрации наночастиц везувиана (размер наночастиц – 17–110 нм) в составе СЭГ до 2,0% масс. сопровождается повышением разрушающего напряжения от 37,4 до 39,3 МПа. Максимальное значение разрушающего напряжения достигается при 5,0% масс. содержании наночастиц везувиана и составляет 41,5 МПа. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя свыше 5,0% масс. приводит к закономерному снижению разрушающего напряжения. При этом модуль упругости при изгибе постоянно увеличивается с повышением концентрации везувиана.

Согласно данным, приведенным в таблице 1, даже введение в состав СЭГ 2,0% масс. везувиана приводит к незначительному повышению относительного удлинения. Иными словами, при минимальной концентрации везувиана в составе СЭГ (2,0% масс.), последний, подобно структурообразователю, способствует улучшению одновременно прочности и относительного удлинения нанокompозита. Структурообразующий эффект выражается в образовании еще в расплаве композита гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе охлаждения становятся гетерогенными центрами кристаллизации, способствующими формированию мелкосферолитных образований. В этом случае достигается значительное улучшение деформационно-прочностных характеристик композитного материала. По мере увеличения концентрации наполнителя свыше 2,0% масс. наблюдается закономерное снижение относительного удлинения нанокompозитов. Интерпретируется это тем, что в композите процесс кристаллизации и роста сферолитов сопровождается вытеснением определенной части наполнителя, не участвующей в образовании гетерогенных центров зародышеобразования, в межсферолитную аморфную область. Эта область, как известно, характеризуется «проходными» цепями макроцепей, которые принимают одновременное участие в процессе формирования множества сферолитных структурных образований [11]. Полагаем, что по мере вытеснения частиц наполнителя в аморфную область, их концентрация там достигает такого предела, при котором происходит блокирование конформационной подвижности проходных цепей, способствующее снижению относительное удлинение нанокompозита. И чем больше частиц наполнителя концентрируется в межсферолитном пространстве, тем ощутимее становится их влияние на величину относительного удлинения образцов, вплоть до их хрупкого разрушения [12].

Отличительная особенность нанокompозитов заключается в том, что в сравнении с обычными мелкодисперсными наполнителями введение соизмеримых с агломератами макроцепей наночастиц, оказывает несколько иное влияние на процесс формирования их структуры и свойств. Улучшение свойств нанокompозитов при небольшом содержании наночастиц (до 5% масс.) интерпретируется тем, что они взаимодействуют между собой и с матрицей иначе, чем крупные частицы. Расстояние, на котором происходит это взаимодействие, соизмеримо с размером самих частиц. По-видимому, чем меньше размер частиц наполнителя, тем сильнее под влиянием ван-дер-ваальсовских сил протекает процесс ориентации макроцепей полимерной матрицы на ее развитой поверхности. Именно эта особенность наночастиц открывает перспективные возможности варьирования структурой и свойствами композитных материалов, получаемых на их основе [13].

Наиболее важным обстоятельством является то, что с введением везувиана наблюдается существенный рост ПТР нанокompозитов в 1,2–2,6 раза по отношению к исходному СЭГ. Следует особо выделить, что с увеличением концентрации наполнителя до 20% масс. величина этого показателя постоянно повышается до 13,2 г/10 мин. Только при 30% масс. содержания везувиана величина ПТР несколько снижается до 11,3 г/10 мин. И все равно – величина ПТР остается намного выше, чем у исходной полимерной матрицы. Что касается значения ПТР, то наблюдается некоторое возрастание величины этого показателя с ростом концентрации наполнителя. Такое увеличение ПТР противоречит общепринятым представлениям, согласно которым с увеличением концентрации наполнителя, как правило, вязкость расплава возрастает, а текучесть расплава снижается. Складывается такое впечатление, что везувиан ведет себя не только как природный минеральный наполнитель, но и как агент смазки.

Таблица 1. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭГ и везувиана (размер наночастиц – 17–110 нм).

№№	Состав композита, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	ПТР, г/10 мин.
1	СЭГ	37,4	810	712	5,1
2	СЭГ + 2% vz	39,3	820	718	6,4
3	СЭГ + 5% vz	41,5	650	732	8,5
4	СЭГ + 10% vz	37,6	210	756	9,7
5	СЭГ + 15% vz	35,1	105	794	11,1
6	СЭГ + 20% vz	33,5	75	823	13,2
7	СЭГ + 30% vz	31,0	35	844	10,6

vezuvian – vz

Рентгенфазовый анализ структуры и состава везувиана показал, что в нём содержится 9,3% масс. каолинита или наноглины, для которой характерна слоистая структура. Согласно имеющимся литературным данным в межслоевом пространстве наноглины могут содержаться полярные обменные жидкости, глицерин или поверхностно активные вещества, которые в процессе переработки на вальцах могут мигрировать в полимерную матрицу с последующим улучшением текучести расплава. Механизм этого процесса заключается в том, что в процессе смешения и термомеханического воздействия на расплав нанокompозита макроцепи полимерной матрицы интеркалируют в межслоевое пространство наноглины, в результате чего происходит их разрушение (экзофолирование) на еще более мелкие частицы, с последующим выделением вышеуказанных жидкостей в дисперсную фазу [7, 13].

Для подтверждения этого предположения образцы везувиана в отдельности промывали в горячей воде (при 80–90°C) в течение трёх часов и после сушки вновь вводили в состав СЭГ в количестве 10% масс. После отмытки в горячей воде концентрация наноглины в составе везувиана уменьшилась до 3,6% масс., а ПТР нанокompозита снизился соответственно от 9,7 до 4,5 г/10 мин. Полученные данные полностью подтверждают вышеотмеченное мнение о том, что основным фактором, влияющим на увеличение текучести расплава нанокompозитов, является наноглина, содержащаяся в составе везувиана.

В условиях промышленного производства нанокompозитов на основе СЭГ и везувиана могут возникнуть проблемы, связанные с необходимостью установления влияния размера частиц наполнителя на их основные эксплуатационные свойства. И потом, необходимо располагать данными, подтверждающими качественное

преимущество нанокompозитов в сравнении с обычными дисперсно наполненными полимерными системами. В связи с этим нами был проведен комплекс исследований по изучению влияния размера частиц везувиана на физико-механические свойства композитов на основе СЭГ, результаты которых сведены в таблицу 2. В качестве объекта исследования использовали везувиан со следующим размером частиц: 350–840 нм, 1420–2000 нм, 2210–4430 нм. Как видно из таблицы 2, в зависимости от размера частиц наполнителя композиты на основе СЭГ + везувиан претерпевают довольно ощутимые изменения. Из сопоставительного анализа полученных данных можно установить, что с увеличением размера частиц везувиана наблюдается общая тенденция к снижению их деформационно-прочностных характеристик.

В отличие от нанокompозитов, максимальные значения разрушающего напряжения достигаются при 10% масс. наполнении везувиана. Причем с увеличением концентрации везувиана влияние размера его частиц на свойства становится еще более заметным. Есть основание полагать, что введение грубодисперсных частиц везувиана в состав полимерной матрицы будет способствовать разрыхлению кристаллической структуры СЭГ и тем самым ухудшению их деформационно-прочностных свойств. В сравнении с нанокompозитами повышение концентрации наполнителя сопровождается существенным снижением относительного удлинения композитов.

Известно, что TiO_2 относится к числу структурообразователей пластических масс, введение которых в состав полимерной матрицы сопровождается некоторым улучшением их деформационно-прочностных характеристик [14]. Это обстоятельство интерпретируется так, что TiO_2 проявляет свойства структурообразователя, способ-

Таблица 2. Влияние концентрации и размера частиц везувиана на физико-механические свойства композитов на основе СЭГ.

№№	Состав композита, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	ПТР, г/10мин.
1	<u>СЭГ + 2% vz</u>				
	350–840 нм	38,3	500	700	6,5
	1420–2000 нм	37,0	480	712	5,8
	2210–4430 нм	35,5	430	696	5,8
2	<u>СЭГ + 5% vz</u>				
	350–840 нм	39,0	335	724	8,5
	1420–2000 нм	37,6	280	711	7,9
	2210–4430 нм	36,3	255	705	7,0
3	<u>СЭГ + 10% vz</u>				
	350–840 нм	39,5	170	750	9,7
	1420–2000 нм	38,4	155	746	9,1
	2210–4430 нм	37,7	125	731	8,3
4	<u>СЭГ + 20% vz</u>				
	350–840 нм	33,3	40	813	12,4
	1420–2000 нм	32,6	35	802	11,8
	2210–4430 нм	29,8	35	788	10,5
5	<u>СЭГ + 30% vz</u>				
	350–840 нм	23,4	20	827	10,1
	1420–2000 нм	22,8	20	830	10,2
	2210–4430 нм	22,8	10	798	9,4

Таблица 3. Влияние концентрации TiO_2 на физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭГ+ 5%масс. везувиан

№№	Концентрация TiO_2 в составе нанокompозита, % масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	ПТР, г/10мин.
1	0	41,5	650	732	8,5
2	0,2	41,7	650	738	8,2
3	0,4	42,1	650	745	8,8
4	0,6	42,3	680	760	8,1
5	0,8	43,1	700	795	8,3
6	1,0	43,1	700	800	7,8
7	1,2	43,0	690	800	8,0

ствуя тем самым формированию мелкосферолитной структуры, которая, как известно, благоприятно сказывается на снижении дефектности в кристаллических областях полимерной матрицы. В связи с этим представлялось интересным изучить совместное влияние TiO_2 и везувиана на физико-механические свойства композитного материала на основе СЭГ. Для этого в таблице 3 приводятся результаты исследования влияния концентрации TiO_2 на свойства нанокомпозитных материалов полученных на основе СЭГ + 5% масс. везувиана. Анализируя данные, представленные в этой таблице, можно установить, что с повышением концентрации TiO_2 до 1,2 %масс. наблюдается изменение свойств образцов по определенной закономерности. В частности, установлено, что с увеличением концентрации TiO_2 до 0,8% масс. наблюдается заметное улучшение прочностных характеристик и относительного удлинения нанокомпозитов от 650 до 700%. ПТР образцов практически не претерпевает изменений. При концентрации TiO_2 свыше 0,8% масс. свойства практически не изменяются. Следовательно, введение TiO_2 свыше 0,8% масс. нецелесообразно, так как уже не приводит к какому-либо заметному улучшению рассматриваемых свойств. Поэтому на основании полученных экспериментальных данных полагали, что оптимальные результаты в составе нанокомпозита достигаются при содержании TiO_2 равном 0,8% масс.

Таким образом, с учетом вышеизложенного можно констатировать, что использование природного минерала Азербайджана – везувиана в качестве наполнителя полиолефинов, в частности сополимера этилена с гексеном, открывает перспективную возможность получения на их основе нанокомпозитов с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками. Относительно высокое значение ПТР нанокомпозитов позволяет осуществлять их переработку методами литья под давлением и экструзии для получения высококачественных тонкостенных конструкционных изделий.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 304с.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. «Химия и физика полимеров». М.: ВШ, 1988, 312 с.
4. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение (обзор). // Пластические массы. 2016, №1–2, с.49–57.
5. Осипчик В.С., Нестеренкова А.И. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена.// Пластические массы. 2007. №6. с. 44–46.
6. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. // Высокомолекул.соед.2006, т.48, №8Б, с.1541–1544.
7. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы. 2007. №10. с.32–41.
8. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Серхачева Н.С. и др. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности. // Пластические массы, 2013, с.27–32.
9. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов // Нанотехника. 2006. № 3(7). с. 27–35.
10. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Мамедли У.М. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе блок-сополимера пропилена этиленом.// Журнал «Химические Проблемы», 2017, (15), №2, с.167–173.
11. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. //Высокомолекул.соед.2006, т.48, №8Б, с.1541–1544.
12. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. и др. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. // Пластические массы, 2013, №10, С.6–8.
13. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Осипчик В.С. Реологические свойства композитных материалов на основе рандом полипропилена и везувиана. // Перспективные материалы. Москва. 2017, №4, с.35–47.
14. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Osipchik V.S., Kahramanly J.N. The role of structurants in the process of formation of structure and properties of polymer composites based on random polypropylene and mineral fillers. // Azerbaijan Chemical Journal, 2017, №1, p.44–49.