**Изотермы кристаллизации нанокompозитов
на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов**
**Isotherms of crystallization of nanocomposites
on the basis of low density polyethylene and ash of domestic wastes**

*У.М. МАМЕДЛИ, А.А. ГАСАНОВА, Ф.А. МУСТАФАЕВА,
Р.Ш. ГАДЖИЕВА*, Р.В. КУРБАНОВА*, Н.Т. КАХРАМАНОВ*

*U.M. MAMMADLI, A.A. GASANOVA, F.A. MUSTAFAYEVA,
R.SH. GADZHIEV*, R.V. KURBANOVA*, N.T. KAKHRAMANOV*

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences

*Azerbaijan State Oil and Industrial University

najaf1946@rambler.ru

Методом dilatометрии исследовано влияние концентрации термозолы бытовых отходов на зависимость удельного объема от температуры нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности. Изучена кинетика кристаллизации в области фазового перехода первого рода. Установлен механизм кристаллизации в зависимости от концентрации наполнителя.

Ключевые слова: dilatометрия, удельный объем, фазовый переход, термозола, наночастица

The dilatometry method was used to study the effect of the concentration of domestic waste ash on the dependence of the specific volume of nanocomposites based on low density polyethylene on the temperature. The kinetics of crystallization in the first-order phase transition zone has been studied. The mechanism of crystallization depending on the filler concentration is established.

Keywords: dilatometry, specific volume, phase transition, thermosols, nanoparticle

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-49-51

Полиолефины находят все более широкое применение в различных областях техники и технологии. Удачное сочетание деформационно-прочностных и технологических характеристик, легкость, устойчивость к воздействию агрессивных жидкостей, высокая производительность оборудования по переработке пластмасс и т.д. в совокупности обеспечивают возможность получения на их основе различных типов конструкционных изделий [1–6]. Введение наполнителей, пластификаторов, смягчителей, стабилизаторов, создание полимер-полимерных смесей обеспечивают возможность получения полимерных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Наибольший интерес представляют исследования, направленные на получение композитных материалов на основе отходов производств. Такая постановка задачи позволяет решить одновременно экологическую задачу, связанную с утилизацией отходов, а также проблему улучшения качества композита и снижения его себестоимости за счет использования дешевых наполнителей.

В связи с этим значительный интерес представляют исследования по утилизации отходов производства по переработке бытовых отходов. В Баку ежедневно на предприятии по переработке бытовых отходов накапливается около 400–500 тонн термозолы, утилизация которых сегодня представляет весьма важную экологическую проблему.

Для получения более достоверной информации о процессах, происходящих в наполненных полимерных композитах, в данной работе основное внимание уделено исследованию их dilatометрических и реологических свойств.

Целью данной работы является проведение исследований по изучению влияния наночастиц золы на закономерности изменения удельного объема в зависимости от температуры, а также кинетики и механизма процесса кристаллизации в полимерных композитных материалах.

Экспериментальная часть

В качестве основного объекта исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и термозолу, полученную при термообработке бытовых отходов при 1000°C.

Наночастицы термозолы получали на аналитическом приборе А-11 при скорости вращения ротора 28000 об/мин. Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz (Германия), он составляет 34–115 нм.

ИК-спектральный анализ проводился на ИК-Фурье спектрометре ALPHA фирмы Blenker (Германия), кристалл ZnSe в диапазоне 600–4000 см⁻¹.

Полимерные композиты на основе ПЭНП и термозолы получали в процессе смешения на вальцах при температуре 160°C. После расплавления ПЭНП на вальцах в течение восьми минут по частям вводили термозолу.

Dilatометрические исследования проводили на приборе ИИРТ-1 при нагрузке 5,3 кг в температурном диапазоне от 180°C до комнатной температуры.

Показатель текучести расплава (ПТР) изучали на реометре марки INSTRON (Италия) на приборе MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 в температурном диапазоне 190°C при нагрузке 5 кг.

Результаты и их обсуждение

Наиболее полную информацию о некоторых физических состояниях полимеров представляется возможным получить по данным dilatометрических измерений, т.е. по зависимости удельного объема от температуры. Отсутствие систематических исследований в этой области не позволяет получить более полную информацию о структурных процессах, имеющих место в композите в зависимости от концентрации наполнителя, в особенности в области фазового перехода первого рода. Весьма ограничены исследования по изучению кинетики процесса кристаллизации в координатах

Аврами и механизма формирования кристаллических структур. Дилатометрические исследования нанокомпозитов позволяют установить не только влияние композиционных и структурных изменений на характер фазовых переходов, но и выявить возможные различия в самом механизме кристаллизации [7].

На рис. 1 приводятся дилатометрические кривые зависимости удельного объема образцов нанокомпозитов ПЭНП от температуры в зависимости от концентрации термозолы. Концентрацию термозолы в полимерной матрице варьировали в пределах 0–50% масс. Сопоставляя кривые на этом рисунке, можно заметить, что, независимо от концентрации термозолы, кристаллизация или фазовый переход первого рода происходит при одной и той же температуре 89–90°C. В ряде случаев при использовании наночастиц последние могут образовывать гетерогенные центры зародышеобразования, принимая тем самым участие в формировании кристаллических образований, а другая часть скапливается в межсферолитной области. Совершенно ясно, что процесс кристаллизации осуществляется за счет ориентации и упаковки макроцепей ПЭНП. Как видно из рис. 1, по мере увеличения концентрации термозолы от 0 до 50% масс. наблюдается закономерное уменьшение значения удельного объема нанокомпозитов. Последнее обстоятельство свидетельствует о возрастании плотности композитов с повышением содержания термозолы в составе композита. Введение наполнителя, конечно же, сказалось на изменении глубины кристаллизации образцов в области фазового перехода первого рода. Так, например, увеличение концентрации термозолы до 50% масс. сопровождается снижением перепада и глубины кристаллизации в области фазового перехода от 0,32 до 0,068 см³/г, т.е. примерно в 4,7 раза. Такое резкое снижение глубины кристаллизации, с одной стороны, связано с уменьшением доли полимерной матрицы, а с другой стороны, это можно интерпретировать как затруднение процесса кристаллизации в присутствии значительного количества частиц наполнителя. Связано это с тем, что определенная часть частиц наполнителя в процессе кристаллизации и роста сферолитов вытесняется в менее упорядоченные аморфные области. Эта область, как известно, характеризуется наличием множества проходных цепей, которые образуются в результате того, что длинные макроцепи ПЭНП одновременно участвуют в формировании нескольких близлежащих кристаллических формирований. И по мере накопления наночастиц в межсферолитных аморфных образованиях конформационная подвижность проходных цепей затрудняется, что определенным образом сказывается на ухудшении относительного удлинения композитов от 620 до 50–60%.

Рис. 1. Влияние концентрации термозолы на закономерность изменения удельного объема от температуры для нанокомпозитов на основе ПЭНП + термозола, % масс.: 1 – исх. ПЭНП; 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 50.

Для подтверждения вышеизложенного нами были проведены ИК-спектральные исследования нанокомпозитов, исходного ПЭНП и термозолы. По результатам ИК-спектрального анализа термозолы были установлены характерные полосы поглощения в области 874, 1034 и 1437 см⁻¹. После введения 40% масс. термозолы в состав ПЭНП в спектре нанокомпозита были обнаружены характерные полосы поглощения термозолы в области 873, 1050 см⁻¹. Полоса поглощения термозолы в области 1437 см⁻¹ перекрывается широкой

полосой поглощения ПЭНП в области 1463 см⁻¹. Полученные данные позволяют говорить о смещении полос поглощения 874→873 см⁻¹ и 1034→1050 см⁻¹. Смещение указанных полос поглощения свидетельствует о существовании сильных ван-дер-ваальсовых связей на границе раздела «полимерная матрица – поверхность наночастиц» термозолы. Это обстоятельство способствует протеканию ориентации макроцепей ПЭНП на поверхности наночастиц, сопровождающейся формированием в расплаве нанокомпозита гетерогенных центров зародышеобразования.

Метод дилатометрических измерений позволяет получить весьма важную информацию относительно температуры стеклования полимерных композитов. В процессе экстраполяции верхних и нижних ветвей дилатометрических кривых точка их пересечения характеризует температуру стеклования рассматриваемых композитов. Если для исходного ПЭНП температура стеклования равна 114°C, то после введения 5, 10, 20, 30, 40, 50% масс. термозолы температура стеклования соответственно изменяется следующим образом: 114, 115, 106, 106, 82, 52°C. Согласно полученным данным, при 50% масс. содержании термозолы температура стеклования композита изменяется в 2,2 раза. Таким образом, введение наполнителя способствует увеличению жесткости полимерной матрицы, что, естественно, сказывается на увеличении их температуры стеклования по температурной шкале.

Если обратить внимание на дилатометрические кривые, то можно установить, что при абсолютной температуре (-273°C) для каждого образца зафиксирован фактически занятый объем (V_3). Зная удельный объем при любой температуре и занятый объем образца, можно по разности ($V_1 - V_3$) определить свободный или незанятый объем (V_c) [8].

Рис. 2. Влияние концентрации термозолы на закономерность изменения свободного удельного объема от температуры для нанокомпозитов на основе ПЭНП + термозола, % масс.: 1 – исх. ПЭНП; 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 50.

На рис. 2 приводятся зависимость свободного удельного объема от температуры для исходного ПЭНП и его наполненных термозолой нанокомпозитов. Анализируя кривые на этом рисунке, можно установить, что с уменьшением температуры V_c в образцах снижается. В данном случае при температуре фазового перехода первого рода наблюдается резкий скачок в изменении V_c . Характерно, что с увеличением концентрации термозолы наблюдается закономерное снижение свободного удельного объема в области вязко-текучего и твердого состояний. Полученные данные свидетельствуют о том, что большая часть частиц наполнителя, скапливаясь в рыхлой аморфной области, способствует ее уплотнению и, соответственно, снижению в целом свободного объема образцов. Если обратить внимание на верхние ветви дилатометрических кривых, то можно заметить, что в области вязко-текучего состояния увеличение концентрации наполнителя в большей степени влияет на снижение свободного удельного объема, чем в области твердого состояния.

Снижение удельного объема и, соответственно, повышение плотности расплава нанокомпозитов связано с увеличением его эффективной вязкости. Очевидно, что необходимо было располагать данными относительно ПТР нанокомпозитов, которая предопределяет способность этих материалов к переработке методами литья под давлением и экструзии. В результате проведенных ис-

следований было установлено, что с увеличением концентрации термозолы в пределах 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50% масс. ПТР образцов соответственно изменялся в следующей последовательности – 8,1; 11,1; 7,4; 11,6; 11,8; 8,2; 6,4 г/10 мин. Полученные данные позволяют утверждать, что, вопреки ожиданиям, термозола не только не ухудшает ПТР образцов, а в некоторой степени, наоборот, способствует сохранению величины этого показателя на высоком уровне. На основании полученных данных можно считать, что высоконаполненные композиции ПЭНП + термозола могут легко перерабатываться методами литья под давлением и экструзии.

Известно, что результаты кинетических измерений процесса кристаллизации интерпретируются с помощью модели, разработанной Аврами для фазовых превращений в металлах. Ранее высказывалось мнение о применимости теории Аврами для изучения процесса кристаллизации в области фазового перехода первого рода в полимерных материалах [7, 8]. Согласно этой теории, процесс кристаллизации протекает в соответствии с выражением:

$$\varphi = e^{-K\tau^n} \quad (1)$$

где φ – часть полимера, еще не претерпевшая превращение в кристаллическую фазу; K – обобщенная константа зародышеобразования и роста кристаллов; n – постоянная, находится в пределах от 1 до 4. Ее значение зависит от природы процесса зародышеобразования и роста [9].

Если V_0 – начальный удельный объем полимера при $T_{кр}$, V_τ – удельный объем к моменту времени τ , V_∞ – конечный удельный объем полимера при данной температуре кристаллизации в области фазового перехода, то отношение $(V_0 - V_\tau)/(V_0 - V_\infty)$ есть часть полимера, претерпевшая превращение в кристаллическое состояние к моменту времени τ . В этом случае φ в уравнении (1) есть:

$$\varphi = 1 - (V_0 - V_\tau)/(V_0 - V_\infty) \quad (2)$$

Двойное логарифмирование уравнения Аврами дает:

$$\lg(-\ln \varphi) = \lg K + n \lg \tau \quad (3)$$

В соответствии с приведенным уравнением эта зависимость представляет собой прямую линию в координатах $\lg(-\ln \varphi)$ от $\lg \tau$. В результате экспериментальных измерений была установлена применимость теории Аврами к изучению процесса кристаллизации ПЭНП и его нанокомпозитов.

Рис. 3. Влияние концентрации термозолы на кинетические закономерности и механизм кристаллизации нанокомпозитов на основе ПЭНП, % масс.

На рис. 3 в координатах Аврами показано влияние концентрации термозолы на механизм кристаллизации нанокомпозитов ПЭНП. Анализируя зависимости, представленные на этом рисунке, можно заметить, что при относительно большой концентрации термозолы (свыше 30% масс.) механизм кристаллизации изменяется от пластинчатого типа роста кристаллов до линейного. Снижение значения n исходного ПЭНП от 1,54 до 0,75 при 40–50% масс. термозолы свидетельствует о сложных физических процессах, протекающих в нанокомпозитах. Отклонение от прямолинейной зависимости изотерм кристаллизации, по всей видимости, можно интерпретировать тем, что наночастицы в расплаве способствуют появлению дополнительных центров зародышеобразования. И чем больше центров кристаллизации и растущих кристаллов, тем больше возрастает вероятность их столкновений, способствующих, в конечном счете, замедлению роста кристаллических образований.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что использование метода dilatометрических измерений позволяет получить дополнительную информацию об особенностях кинетических параметров кристаллизации. Становится очевидным, что концентрация наполнителя оказывает существенное влияние на механизм кристаллизации нанокомпозитов на основе ПЭНП. В процессе исследования изотерм кристаллизации было установлено, что при концентрации термозолы свыше 30% масс. меняется механизм кристаллизации от пластинчатого до линейного типа роста кристаллических образований.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы. 2007. №10. С. 32–41.
3. Меттьюс Ф., Роллингс Р., Композитные материалы. Механизм и технологии, Изд. Техносфера, 2004, 406 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. 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.
6. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. // Высокомолекул.соед. 2006, т. 48, №8Б, с.1541–1544.
7. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М. Химическая модификация полимеров. Синтез, структура и свойства. Баку, Элм, 2005, 334 с.
8. Липатов Ю.С., Привалко В.П. О связи свободного объема с молекулярными параметрами линейных полимеров. // Высокомолек.соед., 1973, 15, №7А, с.1517–1522.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.Л.: Химия, 1966, с.147–152.