

Металлсодержащие нанокompозиты на основе изотактического полипропилена

Metal-containing nanocomposites based on isotactic polypropylene

Н.И. КУРБАНОВА, Н.А. АЛИМИРЗОЕВА, З.Н. ГУСЕЙНОВА, Н.Я. ИЩЕНКО,
А.Т. АЛЫЕВ, Т.М. ГУЛИЕВА, С.К. РАГИМОВА

N.I. KURBANOVA, N.A. ALIMIRZOEVA, Z.N. HUSEYNOVA, N.Y. ISHENKO,
A.T. ALIYEV, T.M. GULIYEVA, S.K. RAGIMOVA

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, г. Сумгайыт
Institute of polymer materials of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Sumqayıt
ipoma@science.az

Исследовано влияние добавок металлсодержащих нанонаполнителей, включающих наночастицы оксида цинка, на особенности свойств нанокompозитов на основе изотактического полипропилена (ПП) методами рентгенофазового (РФА) и термогравитометрического (ТГА) анализов.

Выявлено улучшение прочностных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокompозитов.

Ключевые слова: изотактический полипропилен, металлсодержащие нанонаполнители, ПЭ-матрица, физико-механические свойства, РФА-ТГА-анализы

The effect of additives of metal-containing nanofillers, including zinc oxide nanoparticles, on the properties of nanocomposites based upon isotactic polypropylene (PP), using X-ray phase analysis (XPA) and thermogravimetric (TGA) analysis was studied.

The improvement of the strength and rheological indexes, as well as the thermooxidative stability of the nanocomposites obtained was revealed.

Keywords: isotactic polypropylene, metal-containing nanofillers, PE matrix, physical mechanical properties, XPA -TGA analyzes

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-23-25

Одним из наиболее перспективных направлений развития современной науки являются нанотехнологии – получение и использование материалов, имеющих в составе наночастицы (НЧ).

Развитие нанотехнологий открыло возможность проведения исследований в области композиционных наноматериалов и позволило в настоящее время перейти к созданию и использованию перспективных полимерных материалов для сенсоров, катализа, наноэлектроники и др. [1–3].

Известно, что для улучшения эксплуатационных характеристик пластмасс применяются наполнители в количестве 30–50 мас.%. Наполненные пластмассы применяются, главным образом, как конструкционный материал [4].

В современном мире различные виды полимерных композиционных материалов на основе нанонаполнителей (НН) активно вытесняют традиционные материалы [5]. Полимерные нанокompозиты могут быть получены методом *in situ*, т.е. путем полимеризации мономера в присутствии предварительно диспергируемого в реакционной среде нанонаполнителя [6]. Метод введения нанонаполнителя в расплав полимера является более предпочтительным. Этот метод наиболее удобен для применения в современной промышленности. Он позволяет получать нанокompозитные полимеры широкому кругу производителей, что делает этот метод перспективным и экономически выгодным [7].

Модификация полипропилена путем создания различных композиционных материалов позволяет значительно расширить области его применения. Наполненный полипропилен занимает одно из первых мест среди наполненных термопластов. В настоящее время все больше внимания уделяется разработке композитов с наноразмерными наполнителями. Такие композиционные материалы обладают более высокими показателями, чем композиционные материалы с микро- и макронаполнителями. Введение в полипропилен даже небольшого количества наноразмерного наполнителя может существенно изменить физические свойства, улучшить барьерные качества, повысить термостойкость, электропроводность и др. [8, 9].

Использование наночастиц металлов d-валентности (цинк, кобальт, никель и др.) в полимерах позволяет получать принципиально новые материалы, которые находят широкое применение в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [2, 9].

Цель работы – исследование влияния добавок металлсодержащих нанонаполнителей на особенности физико-механических, реологических, теплофизических и термических свойств композитов на основе изотактического ПП.

Экспериментальная часть

В работе использованы: изотактический ПП марки ТРPF79FB (Россия) с показателем текучести расплава 10–15 г/10 мин, температура размягчения по Вика (10 Н) не более 150°C.

В качестве НН использовали НЧ оксида цинка, стабилизированные на полимерной матрице полиэтилена высокого давления, полученные механо-химическим методом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5 мас.%, размер – 11–17 нм, степень кристалличности – 35–45% [10, 11]. Соотношение компонентов полимерных смесей (мас.ч.): ПП/НН = 100/(0,5, 1,0, 3,0).

Нанокompозитные полимерные материалы получены путем смешения ПП с цинксодержащим НН на лабораторных вальцах при температуре 160–165°C. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190°C в течение 15 мин и давлении 10 МПа.

Физико-механические показатели полученных композиций определяли на приборе РМИ-250, показатель текучести расплава (ПТР) определялся при $T = 200^\circ\text{C}$ и нагрузке 5 кг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных композиций проводен на приборе D2 Phaser фирмы Bruker (Германия).

Термостабильность исследуемых образцов термоэластопластов изучали на дериватографе марки Q-1500D фирмы MOM (Венгрия). Испытания проведены в атмосфере воздуха в динамическом режиме при нагреве образца 5 град./мин⁻¹ от 20 до 500°, навески 100 мг, чувствительности каналов ДТА-250 мкВ, ТГ-100, ДТГ-1 мВ.

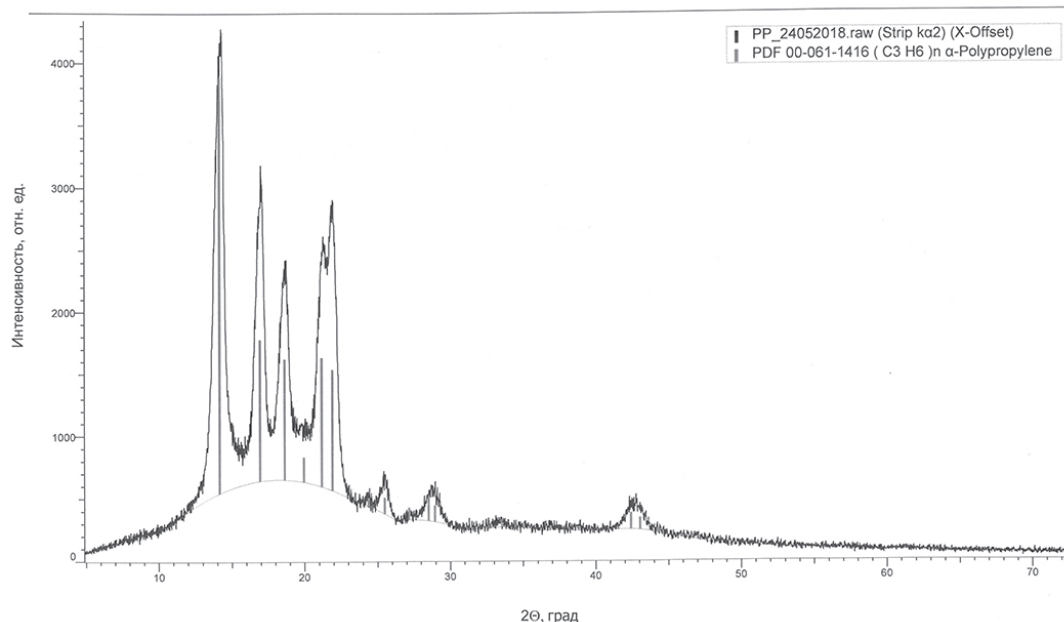


Рис. 1. Дифрактограмма полипропилена.

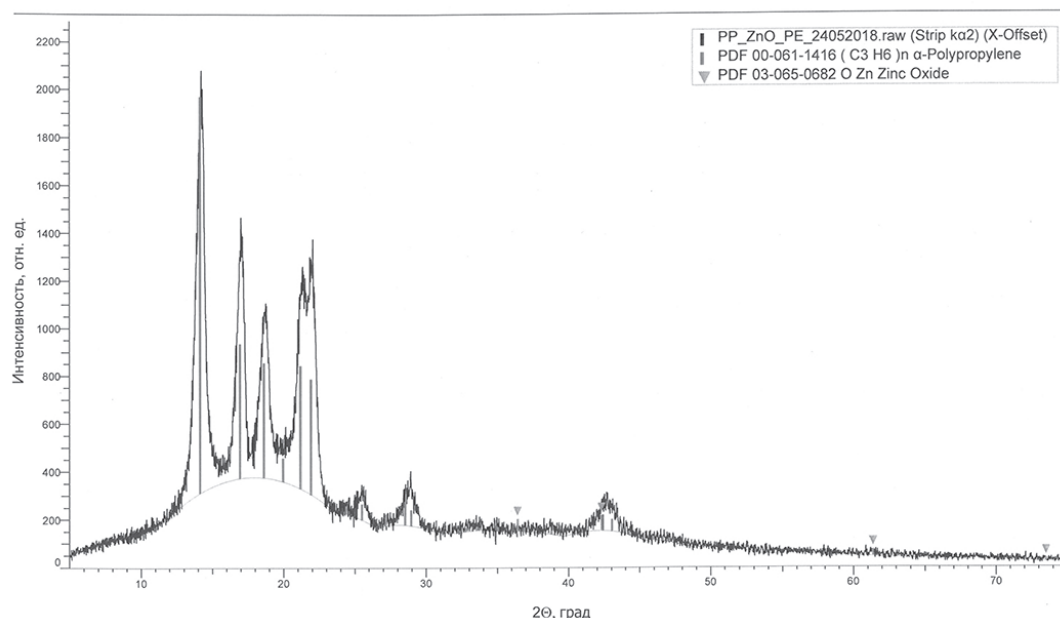


Рис. 2. Дифрактограмма полипропилена, содержащего наночастицы ZnO.

Результаты и их обсуждение

Получены нанокомпозитные полимерные материалы на основе ПП с металлосодержащими наночастицами. Исследованы состав и структура полученных нанокомпозитов.

Фазовый состав полученного нанокомпозита исследовали рентгеноструктурным анализом. Идентификация фаз проводилась по данным о межплоскостных расстояниях, с использованием картотеки ASTM. Показано, что в исследованных нанокомпозитах наблюдались отражения от плоскостей кристаллической решетки металлов, соответствующие по картотеке ASTM ряду d_{hkl} оксида цинка ZnO (рис. 1, 2).

Исследовано влияние добавок металлосодержащих нанонаполнителей на особенности физико-механических, реологических, теплофизических и термических свойств композитов на основе изотактического ПП. Физико-механические и реологические свойства полученных композитов представлены в таблице 1.

Как видно из данных табл. 1, введение в состав композиции 0,5–1,0 мас.ч. НН приводит к некоторому росту показателя прочности от 21,6 до 32,3 МПа. Увеличение концентрации НН более 1,0 мас.ч. ведет к снижению прочности композита (20,8 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Повышение концентрации НН приводит к снижению величины деформации при разрыве композита, что, по-видимому, связано с блокированием подвижности сегментов полимера наночастицами на наноразмере.

Таблица 1. Физико-механические свойства полученных композитов.

Композиция	Предел прочности, σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ_p , %	Теплостойкость по Вика, °С	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин
ПП	21,6	46	165	9,5
ПП/НН (0,5)	28,1	22	165	13,1
ПП/НН (1,0)	32,3	25	165	17,7
ПП/НН (3,0)	20,8	32	165	27,2

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПП нанонаполнителя приводит к сохранению показателя теплостойкости на уровне 145°С.

Исследование показателя текучести расплава (ПТР) показало, что увеличение содержания НН (1–3 мас.ч.) способствует увеличению ПТР до 17,7 (1 мас.ч.) и 27,2 г/10 мин (3 мас.ч.), что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее путем литья под давлением и экструзией.

Термостабильность исследуемых образцов на основе ПП, содержащих НН с НЧ оксида цинка, оценивалась по величине потери массы, энергии активации (E_a) распада термоокислительной деструкции, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой TG по методике [12], по температуре 10%-го (T_{10}), 20%-го (T_{20}) и 50%-го (T_{50}) распада исследуемых образцов,

а также по времени их полураспада – $\tau_{1/2}$. Полученные в результате дериватографических исследований данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Термические свойства полученных композитов.

Композиция	T_{50} , °C	$\tau_{1/2}$, мин	Температура плавления, °C	E_a , кДж/моль
ПП	340	64	145	122,49
ПП/НН(0,5)	360	68	145	170,23
ПП/НН(1,0)	370	71	145	175,53
ПП/НН(3,0)	360	69	145	173,12

Как видно из данных табл. 2, введение НН, содержащего НЧ оксида цинка, в состав композиции способствует повышению температуры полураспада образцов T_{50} на 20–30°C; время полураспада $\tau_{1/2}$ увеличивается от 64 до 71 мин., энергия активации (E_a) распада термоокислительной деструкции полученных нанокompозитов повышается от 122,49 до 175,53 кДж/моль.

Дериватографические исследования показали, что введение НН, содержащего НЧ оксида цинка, в состав композиции способствует улучшению термоокислительной стабильности полученных нанокompозитов.

Выводы

Исследовано влияние нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида цинка, на свойства композитов на основе изотактического ПП.

Дифрактограммы РФА подтверждают наличие наночастиц оксида цинка на матрице ПП.

Выявлено улучшение прочностных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокompозитов.

Показано, что нанокompозиты на основе ПП могут перерабатываться как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзии.

Литература

1. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты. Успехи химии, 2000, т. 6, № 1, с. 60–89.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
3. Третьяков А.О. Полимерные нанокompозиты – материалы XXI века. Оборудование и инструменты для профессионалов, 2003, № 2 (37), с. 18–20.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Совет. Энциклопедия. 1974, т. 2, с. 328.
5. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008, 352 с.
6. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А. и др. Структура и деформационное поведение нанокompозитов на основе полипропилена и модифицированных глин. Высокомолекул. соед., 2003, А, т. 45, № 11, с. 1885–1898.
7. Ковальчук А.А., Щеголихин А.Н., Дубникова И.Л. и др. Нанокompозиты полипропилен/многостенные углеродные нанотрубы: получение методом полимеризации in situ и свойства.// Пласт. массы. 2008. №5. с.27–30.
8. Систер В.С., Иванникова Е.А., Ломакин С.М. Сравнительный анализ термостабильности полимерных нанокompозитов на основе полипропилена.//Наноматериалы и нанотехноогии, 2012, №3, с.13–28.
9. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. International Journal of Materials and Product Technology, 2005, v. 23, no. 1–2, p. 2–25.
10. Kurbanova N.I., Alimirzoeva N.A., Guseinova Z.N., Nurullayeva D.R. Ecological method of preparation of metal-containing nanoparticles in polyethylene matrix 3st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. (ITWCCST 2017). Baku, Azerbaijan, 10–13 Sept. 2017. Abstract. p.98, Book of proceedings. pp. 24–26.
11. Kurbanova N.I., Kuliyeu A.M., Alimirzoeva N.A., Alinagiev E.Z., Ishenko N.Ya., Iskenderova E.G. Preparation of copper-containing nanoparticles in polyethylene matrix without use of solvents. 5th Internat. Caucasian Symposium on Polymer &. Advansed Materials. Georgia, Tbilisi 2017, 2–5 July. 2017. Abstract. p. 91.
12. Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие./Под общей ред. проф. В.К.Крыжановского. СПб.: Профессия, 2007. 240 с.