

Исследование структуры и свойств наноструктурных полимерных смесей на основе полиэтилена и поливинилхлорида

Investigation of structure and properties of nanostructured polymer mixtures based on polyethylene and polyvinyl chloride

*Н.Ш. АШУРОВ, С.Ш. ШАХОБУТДИНОВ, Н.Д. КАРЕВА,
С.М. ЮГАЙ, А.А. АТАХАНОВ, С.Ш. РАШИДОВА
N.SH. ASHUROV, S.SH. SHANOBUTDINOV, N.D. KAREVA,
S.M. YUGAY, A.A. ATAKHANOV, S.SH. RASHIDOVA*

Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан
Institute of polymer chemistry and physics, Uzbekistan
a-atakhonov@yandex.ru

Методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической и атомно-силовой микроскопии исследованы структура, морфология, физико-механические свойства наноструктурных полимер-полимерных смесей на основе полиэтилена и поливинилхлорида. Изучено влияние способа получения и соотношения ПЭ/ПВХ на упруго-прочностные свойства. Найдено, что включение в состав композиции компатибилизатора (блок сополимера ПЭ с ПВХ) улучшает совместимость составляющих компонентов и свойства полученных композиций.

Ключевые слова: полимер-полимерные смеси, наноструктура, наночастицы, формирование, структура, упруго-прочностные свойства.

The structure, morphology, and physical and mechanical properties of nanostructured polymer-polymer mixtures based on polyethylene and polyvinyl chloride have been studied using IR-spectroscopy, X-ray diffraction analysis, optical and atomic force microscopy. The influence of the production method and the PE/PVC ratio on the elastic-strength properties of the composition is studied. It was found that the inclusion of a compatibilizer (block copolymer of PE with PVC) in the composition improves the compatibility of constituent components and the properties of the resulting compositions.

Keywords: polymer-polymer mixtures, nanostructure, nanoparticles, formation, structure, elastic properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-8-11

Полимерные материалы довольно широко используются в различных областях техники, в связи с чем к ним предъявляются все более высокие эксплуатационные требования. Получаемые в промышленности крупнотоннажные полимеры обладают уникальными физико-механическими свойствами, но, как показывает практика, они оказываются не всегда достаточными для решения многих вопросов по улучшению их конструкционных характеристик. Экономически нецелесообразно под каждые новые эксплуатационные требования осуществлять промышленный синтез различных типов полимеров, удовлетворяющих этим условиям. Поэтому на современном этапе стратегия создания полимерной композиции преимущественно направлена на совершенствование методов их модификации [1–3].

Смеси полиолефинов с термопластами очень интересны не только с научной точки зрения, но и также благодаря возможности их практического применения. Однако несмотря на то, что смешение полимеров является привлекательным с точки зрения получения новых материалов, большинство полимерных смесей являются несовместимыми. Это является причиной трудностей процессов переработки и ухудшения эксплуатационных свойств таких полимерных смесей.

Прямое смешение поливинилхлорида и полиолефинов приводит к формированию несовместимых смесей, которые обладают слабым комплексом свойств. В то же время совмещения компонентов можно достичь за счет введения в несовместимые бинарные системы третьего компонента, который легко взаимодействует химически с одной из фаз и физически взаимодействует с другой [1, 4, 5].

В литературе [6] достаточно подробно описаны механизмы разделения на фазы в смесях полимеров (образование и рост зародышей), пути регулирования кинетики разделения на фазы и соответствующие им фазовые морфологии. В результате фазового

разделения смеси могут характеризоваться различной морфологией – это и диспергирование одной фазы в матрице другой фазы, это и взаимопроникающие сетки и др., которые и определяют основные свойства смесей полимеров и области их применения.

Целью данной работы является исследование структуры, морфологии и физико-механических свойств наноструктурных полимер-полимерных смесей на основе полиэтилена (ПЭ) и поливинилхлорида (ПВХ) современными физическими методами исследований.

Экспериментальная часть

Объектами исследований явились полимер-полимерные смеси на основе полиэтилена и поливинилхлорида, при различном соотношении компонентов, полученные двумя способами.

1-й способ. Предварительно проводили малеинизацию ПЭ и аминирование ПВХ, затем их перемешивали и добавляли в количестве от 3 до 15 масс. % при получении полимер-полимерных смесей ПЭ/ПВХ. 2-й способ. Предварительно получили блок-сополимер ПЭ/ПВХ, который добавляли в качестве компатибилизатора в количестве от 3 до 15 масс. % при получении полимер-полимерных смесей ПЭ/ПВХ.

Исследованные образцы получены и представлены сотрудниками лаборатории наноконпозиционных материалов Института химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан.

Для выявления четкой структуры полимерной смеси на основе ПЭ/ПВХ было проведено травление образцов мета-ксилолом и циклогексанолом (для травления ПВХ)

Структурные исследования проводились методом атомно-силовой микроскопии сканирующим зондовым микроскопом Agilent 5500. В работе применялись кремниевые контилеверы жесткостью 9,5 Н/м с частотой 145 кГц. Максимальная область сканирования на АСМ по X, Y составляет – 25 г × 25 мкм, по Z – 1 мкм.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Specord 75 IR в области волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Рентгенографические исследования образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с монохроматизированным CuK_α-излучением при 22 кВ и силе тока 16 мА. Физико-механические исследования проводили на разрывной машине ZWISK.

Для оценки предела прочности и модуля упругости полученных полимерных смесей нами приготовлены образцы по ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 9550-81. Была получена зависимость напряжения от деформации, по которой определены физико-механические параметры.

Результаты и их обсуждение

Прямое смешение поливинилхлорида и полиолефинов приводит к формированию несовместимых смесей, которые обладают слабым комплексом свойств.

Высокие требования, предъявляемые к новым инженерным материалам, иногда со специфическими свойствами, привели к развитию различных методов модификации полимеров, а именно – в растворе, в процессе полимеризации или в расплаве.

В связи с этим прежде всего следует отметить способ функционализации несмешиваемых полимеров, который создает условия для формирования компатибилизатора непосредственно в процессе получения смеси – перспективный способ реакционного смешения полимеров при создании наноструктурных полимерных смесей.

Были исследованы исходные и функционализированные образцы полиэтилена и поливинилхлорида методом ИК-спектроскопии, а также изучен блок-сополимер, который является компатибилизатором при создании наноструктурных полимерных смесей.

На ИК-спектре исходного ПВХ (рис. 1) имеются характерные полосы поглощения на частотах колебаний 2980, 2920 и 2840 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям молекулярных групп C–H в CH₃, а при 1420 и 940 см⁻¹ соответствуют деформационным и маятниковым колебаниям групп –CH₂–. Полосу поглощения вблизи 1080 см⁻¹ можно связать с валентными колебаниями групп C–C [7]. ИК-спектр аминированного ПВХ существенно отличается от ИК-спектра исходного ПВХ. Поглощение в 1620 см⁻¹ соответствует колебаниям групп C=C основной молекулярной цепи ПВХ, при этом наблюдается уменьшение интенсивности поглощения в области валентных колебаний 580–800 см⁻¹ групп C–Cl [8], что свидетельствует об уменьшении этих групп в макромолекуле. Такой результат подтверждает, что в процессе аминирования ПВХ протекают процессы дехлорирования и образования сопряженной молекулярной структуры [9].

Из литературных данных [10] известно, что полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям групп –OH и –NH, совпадают и проявляются в области 3200–3600 см⁻¹. В спектрах интенсивность полосы поглощения в области 3200–3600 см⁻¹ увеличивается и наблюдается уширение из-за образования межмолекулярных водородных связей между гидроксильной группой молекулы воды и групп >N–H или –NH₂, которые образовались в результате модификации ПВХ аммиаком.

Появление новых полос поглощения при 1600 см⁻¹ и уширение полос поглощения в области 3300–3500 см⁻¹ свидетельствуют об образовании >N–H и –NH₂ групп в полимере.

В ИК-спектре блок сополимера ПЭ с ПВХ (рис.1д) можно наблюдать полосы поглощения обоих полимеров.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования исходного полиэтилена (рис. 1в) показали, что наблюдаются полосы поглощения при 2930 и 2850 см⁻¹, которые соответствуют асимметричному и симметричному валентным колебаниям CH₂ групп. При 1460 и 700 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения, соответствующие ножничным и маятниковым деформационным колебаниям CH₂ групп.

При функционализации ПЭ с малеиновым ангидридом появляются полосы поглощения ангидридных групп при 1850 и 1770 см⁻¹, которые соответствуют литературным данным.

Также был проведен структурный анализ исходных образцов ПЭ и ПВХ методами рентгеноструктурного анализа. Методом рентгеноструктурной дифрактометрии исследована фазовая и надмолекулярная структура ПЭ и ПВХ. В дифрактограммах полиэтилена наблюдаются все характерные рефлексы, которые лежат в области 2θ 15–30°, относящейся к орторомбической сингонии [11]. При функционализации степень кристалличности ПЭ уменьшается.

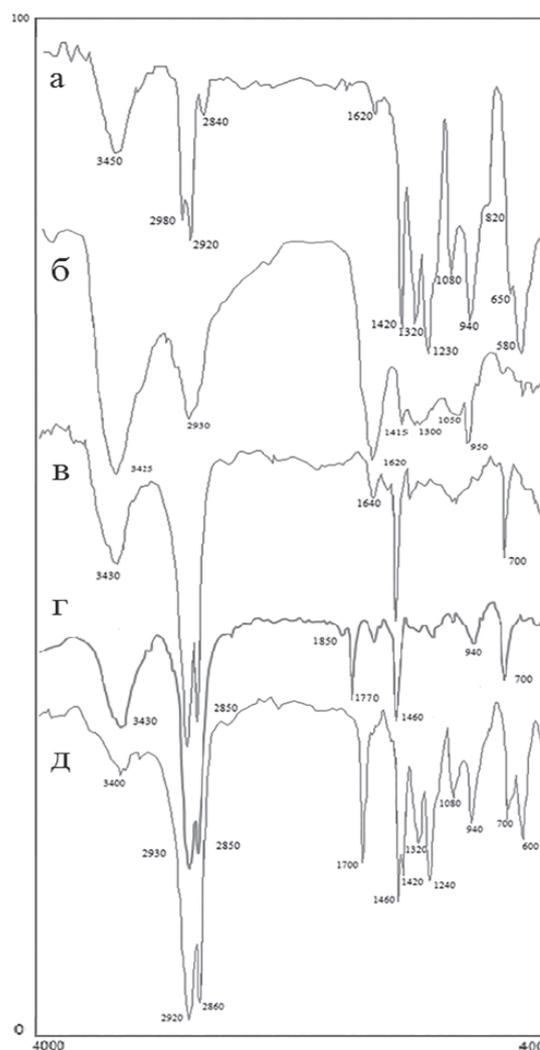


Рис. 1. ИК-спектр а) исходного ПВХ, б) аминированного ПВХ, в) исходного ПЭ, г) маленизированного ПЭ, д) блок-сополимера ПЭ с ПВХ.

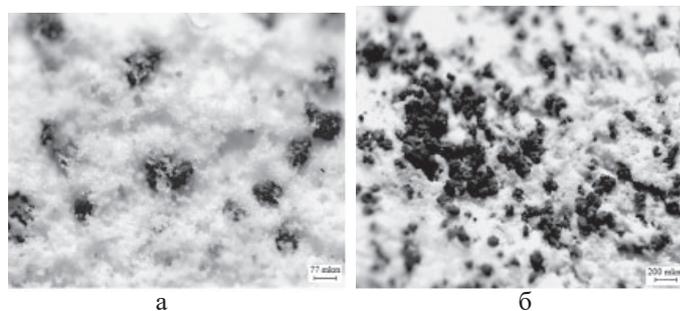


Рис. 2. Оптические снимки травленых образцов полимерных смесей, полученных первым способом (масштаб: а – 1×77 мкм, б – 1×200 мкм).

Как известно из литературных данных, на дифракционной кривой поливинилхлорида имеются два аморфных гало при углах рассеяния 24° и 40° и группа кристаллических пиков над ними [12]. Исследования показали, что в исходном ПВХ наблюдается аморфное гало с максимумом при 24°, но при этом кристаллические пики отсутствуют, что дает возможность судить об аморфности исходного ПВХ.

Получены результаты по проведению избирательного растворения полимерных смесей, полученных первым способом на основе маленизированного ПЭ низкой плотности и аминированного ПВХ.

Как видно из оптических микроскопических исследований наноструктурных полимерных смесей, полученных первым способом, при соотношении компонентов 71/20/9 (ПЭ:ПВХ:компатибилизатор) наблюдается рыхлая структура дисперсной фазы ПВХ белого цвета а также аминированная часть коричневого цвета (рис. 2 а, б).

При содержании аминированного ПВХ 12% от общего веса ПВХ (рис. 3а) и 45% (рис.3б) наблюдается неравномерное распределение дисперсной фазы в структуре полимерных смесей ПЭ/ПВХ.

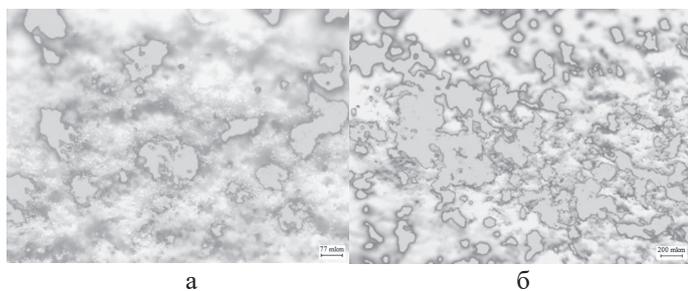


Рис. 3. Определенные соотношения аминированного ПВХ к общему весу ПВХ по оптическим снимкам фракционированных образцов (масштаб: а – 1×77 мкм, б – 1×200 мкм).

Для каждой фракции проведены ИК-спектроскопические исследования и выявлено, что на ИК-спектрах поверхности светло-серого цвета имеются характерные полосы поглощения при частотах колебаний 2980, 2920 и 2840 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям молекулярных групп С–Н в СН₃ группах, а полосы при 1420 и 940 см⁻¹ соответствуют деформационным и маятниковым колебаниям групп –СН₂–. Полоса поглощения вблизи 1080 см⁻¹ – валентным колебаниям групп С–С [6].

Полоса поглощения при 1620 см⁻¹, которая соответствует колебаниям NH₂ групп и С=С основной молекулярной цепи ПВХ, увеличивается по интенсивности и по ширине. Это показывает, что в макромолекуле ПВХ при аминировании происходит образование сопряженных связей, которые сильно влияют на эксплуатационные свойства полимера. Также наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний 580–800 см⁻¹ групп С–Cl [8–9].

По ИК-спектрам области светло-серого цвета был проведен количественный анализ в программном пакете MathCAD аминированного ПВХ по пикам хлора, СН и NH₂ групп. Показано, что степень модификации ПВХ с аминными группами составляет 60%.

Полученные полимерные смеси исследованы методом атомно-силовой микроскопии для определения критического количества compatibilizatora, использующегося для предотвращения коалесценции частиц дисперсной фазы ПВХ в ПЭ.

Как показали исследования, наблюдается двухфазная система, то есть в матрице ПЭ видно довольно однородное распределение частиц второго компонента в форме, близкой к сферической, размерами от 100 нм до нескольких микрон (рис. 4). После травления наблюдается также двухфазная композиция, где в матрице ПЭ видны углубления неправильной формы размерами от сотни нанометров до микронного уровня.

Как видно из полученных данных, при добавлении compatibilizatora размеры дисперсных частиц уменьшаются, и они имеют различную форму.

К механическим свойствам полимеров относится комплекс свойств, определяющих их механическое поведение при действии внешних сил. Принципиальные особенности полимерного состояния вещества определяют ряд характерных черт механических свойств полимеров – способность к большому обратимым деформациям (высокоэластическое физическое состояние) и релаксационный характер деформации, т.е. зависимость от времени воздействия, а также способность приобретать анизотропию свойств и сохранять её при прекращении воздействия (все химические волокна и пленки находятся в ориентированном состоянии и обладают

ярко выраженной анизотропией структуры и физико-механических свойств).

Для полученных полимерных смесей при различных соотношениях компонентов в присутствии compatibilizatora были оценены упруго-прочностные характеристики. Исследованы механические свойства полученных образцов ПЭ/ПВХ смесей и построена зависимость напряжение/деформация (рис. 5. а, б).

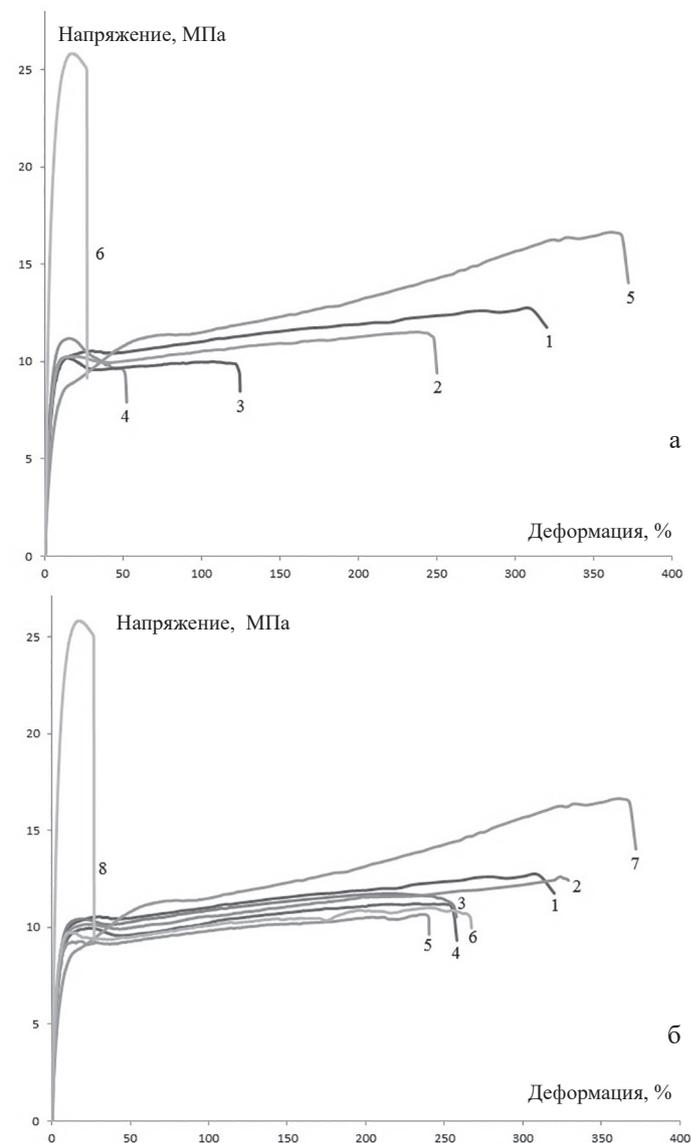


Рис. 5. Зависимость напряжения от деформации для полимерных смесей на основе ПЭ/ПВХ, полученные при соотношении компонентов а) 80/20, б) с различным содержанием compatibilizatora.

а) 1 – ПВХ + аминированный – 0%, 2 – ПВХ + аминированный – 3%, 3 – ПВХ + аминированный – 6%, 4 – ПВХ + аминированный – 9%, 5 – Полиэтилен – 100%, 6 – Поливинилхлорид – 100%.

б) 1 – Compatibilizator – 0%, 2 – Compatibilizator – 3%, 3 – Compatibilizator – 6%, 4 – Compatibilizator – 9%, 5 – Compatibilizator – 12%, 6 – Compatibilizator – 15%, 7 – Полиэтилен – 100%, 8 – Поливинилхлорид – 100%.

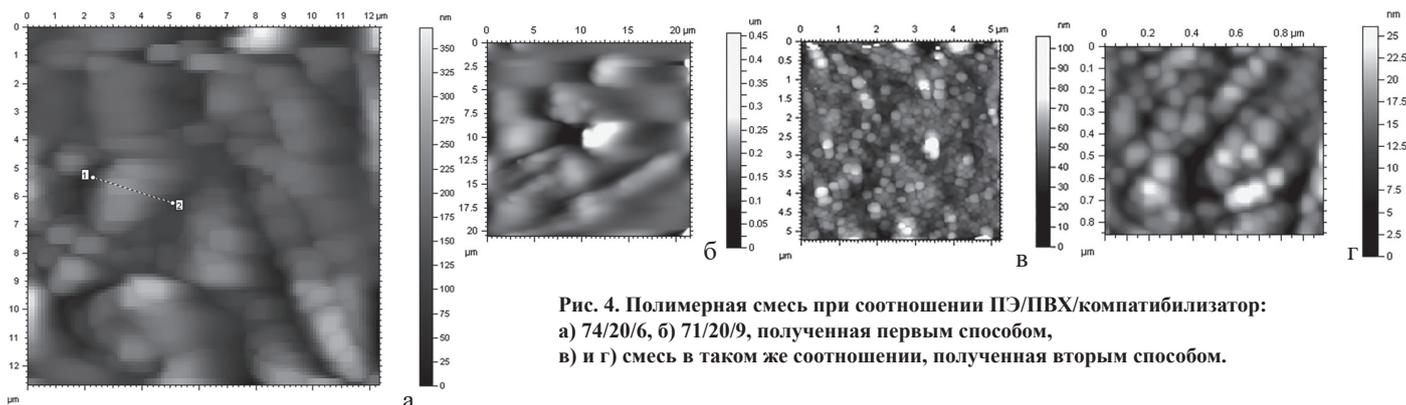


Рис. 4. Полимерная смесь при соотношении ПЭ/ПВХ/compatibilizator:

а) 74/20/6, б) 71/20/9, полученная первым способом, в) и г) смесь в таком же соотношении, полученная вторым способом.

Как видно из экспериментальных данных, критическое количество compatibilizatora для соотношений 80/20 – 9 масс. %.

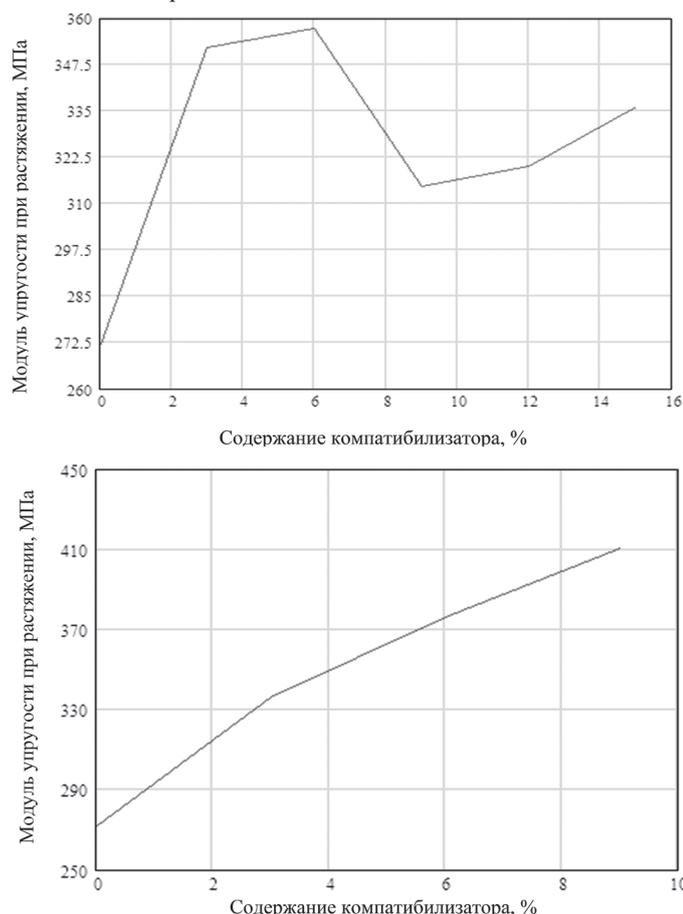


Рис. 6. Зависимость модуля упругости от содержания компатибилизатора для полимерных смесей на основе ПЭ/ПВХ при соотношении компонентов (80/20), полученных а) вторым способом б) первым способом.

Зависимость модуля упругости при растяжении от содержания компатибилизатора в полимерных смесях, полученных вторым способом, имеет максимальное значение при содержании компатибилизатора 6%, а при получении первым способом с увеличением содержания компатибилизатора увеличивается модуль упругости, то есть имеет монотонный характер (рис. 6 а,б).

В образцах, полученных вторым способом, при соотношении компонентов ПЭ/ПВХ 90/10 наблюдается увеличение модуля упругости с увеличением содержания компатибилизатора до 6%, при содержании компатибилизатора 12% имеет место резкое увеличение модуля упругости (рис. 6), которое может быть связано с распределением дисперсной фазы и критическим количеством компатибилизатора.

Заклучение

Проведен структурный анализ наноструктурных полимер-полимерных смесей на основе полиэтилена и поливинилхлорида методом ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической и атомно-силовой микроскопии.

Найдено, что включение в состав композиции компатибилизатора (блок сополимера ПЭ с ПВХ) улучшает совместимость составляющих компонентов и упруго-прочностные свойства.

Зависимость модуля упругости при растяжении от содержания компатибилизатора в полимерных смесях, полученных вторым способом, имеет максимальное значение при содержании компатибилизатора 6%, а при получении первым способом с увеличением содержания компатибилизатора увеличивается модуль упругости, то есть процесс имеет монотонный характер.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Основы создания композиционных материалов. // Учебное пособие. М.: МИХМ. 1986. 64 с.
2. Nwabunba L., Kyu-Hoboken T., Polyolefinblends. // JohnWiley&Sons Inc. New Jersey. USA: 2007. 667p. doi/book/10.1002/9780470199008.
3. Липатова Ю.С. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. // Киев: Наукова Думка. 1986. т. 2. 376 с.
4. Van-der-Wal A., Verheul A.J., Gaymans R.J. Polypropylenrubber blends // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 6057–6065.
5. Аскадский А.А. Один из возможных критериев совместимости. // Высокомолекул. соед. 1999. Т.41А. №12. С. 2185–2189.
6. Li Zhaohui, Xiaomin Zhang, Shigeru Tasaka, Norihiro Inagaki Межфазное натяжение и морфология реактивных полимерных смесей. Materials Letters. №48, (2001), pp. 81–88.
7. Y. Turhan Poly (vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – V. 49. – P. 1503–1513. doi/abs/10.1021/ie901384x.
8. J. Lu [et al.] Study on the Pressurized Hydrolysis Dechlorination of PVC // Energy & Fuels. – 2002. – V. 16, – P. 1251–1255. doi/10.1021/ef020048t
9. Zhubo Liu, A.V. Rogachev, Bing Zhou, M.A. Yarmolenko, A.A. Rogachev, D.L. Gorbachev, Xiaohong Jiang. Effects of Polyvinyl Chloride and Aluminum Trichloride on Structure and Property of Polyaniline Composite Films by Electron Beam Deposition // Polymer Engineering and Science. – 2013. – № 53(3). – P. 502–506. doi/abs/10.1002/pen.23274.
10. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии // М.: Химия, 1985. с. 42–48.
11. Вундерлих Б. Физика макромолекул. //Т. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1976. – 624 с.
12. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Ленинград: Химия, 1972. – 96 с.