

Влияние модифицированного акриламидом Na^+ -монтмориллонита на структуру и свойства полипропилена

Influence of Na^+ -montmorillonite modified with acrylamide on the structure and properties of polypropylene

М.Б. БЕГИЕВА, Д.Б. АМШОКОВА, Л.Р. ПАШТОВА, Р.Ч. БАЖЕВА, А.М. ХАРАЕВ

M.B. BEGIEVA, D.B. AMSHOKOVA, L.R. PASHTOVA, R.CH. BAZHEVA, A.M. KHARAEV

Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М.Бербекова

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

bsk@kbsu.ru

Получен монтмориллонит натриевой формы из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика). Оработана методика модифицирования монтмориллонита натриевой формы с использованием акриламида. Структура органоглины подтверждена ИК-спектроскопией. Композиты на основе полипропилена и модифицированного монтмориллонита получены смешением в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы Jiangsu Xinda Science&Technology. Структура полученных композитов исследована с помощью рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Приведены результаты испытаний полученных композитов – показатель текучести расплава, ударная вязкость по Изоду, модули упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве, по которым оценивались физико-механические свойства. Показано, что по сравнению с ненаполненным полипропиленом у полимерных композитов с 3 мас.% органоглины повышаются: ударная вязкость на 31,61% (без надреза) и на 12,8% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе на 8,3%; модуль упругости при растяжении на 10,3%. При наполнении полипропилена 5 мас.% органоглины у композитов повышаются: ударная вязкость на 12,60% (без надреза) и на 10,52% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе и растяжении сохраняются как в предыдущем случае. Дальнейшее увеличение содержания органоглины до 7 мас.% приводит к некоторому уменьшению механических показателей. Акриламид можно использовать в качестве модификатора органоглины, он является легко доступным и дешевым, применяется в многотоннажном производстве. Полученные композиты можно использовать в качестве конструкционных материалов.

Ключевые слова: акриламид, композит, полипропилен, модифицированный Na^+ - монтмориллонит

Sodium form montmorillonite was obtained from natural clay from the Gerpegezh deposit (Kabardino-Balkarian Republic, Russia). A procedure has been developed for modifying the sodium form of montmorillonite using acrylamide. The structure of the organoclay was confirmed by IR spectroscopy. Composites based on polypropylene and modified montmorillonite are obtained by melt mixing on a twin-screw extruder from JiangsuXindaScience & Technology. The structure of the obtained composites was investigated using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy.

The results of testing the obtained composites, which were used to evaluate the physical and mechanical properties, are presented: the melt flow index, impact strength according to Izod, modulus of elasticity, ultimate strength and elongation at break. Compared to unfilled polypropylene, polymer composites with 3 wt.% organoclay are shown to increase: impact strength by 31.61% (without notch) and 12.8% (with notch of 5 mm); modulus of elasticity in bending by 8.3%; tensile modulus by 10.3%. When polypropylene is filled with 5 wt.% organoclay, the composites show increased: impact strength by 12.60% (without notch) and by 10.52% (with an notch of 5 mm); the modulus of elasticity in bending and tension are the same as in the previous case. A further increase in the content of organoclay to 7 wt.% leads to a slight decrease in mechanical properties. Acrylamide can be used as a modifier of organic clay; it is easily accessible and cheap, used in large-scale production. The resulting composites can be used as structural materials.

Keywords: acrylamide, composite, polypropylene, modified Na^+ -montmorillonite

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-26-29

Введение

Ранее в работах [1–12] было показано, что для формирования интеркалированной и эксфолированной структур органоглины необходимо использовать катионогенный модификатор с не менее чем 16–18 группами CH_2 в основной жирно-алифатической цепи [13] при оптимальной концентрации 25–75 масс.% от катионной обменной емкости (КОЕ) глины.

Подобные структуры органоглины позволяют решить проблему совместимости органических и неорганических составляющих, что является весьма актуальной проблемой для получения новых полимерных нанокомпозитных материалов с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами по сравнению с полимерным аналогом.

При этом удалось достичь повышения модуля упругости ПЭ на 50%, предела прочности на 20% и возрастания барьерных свойств

нанокомпозитов [6, 7]. Авторами [14, 15] отмечено, что использование слоистого наполнителя в качестве антипирена уменьшает на 30–50% скорость тепловыделения при горении нанокомпозитов относительно ненаполненного полиолефина.

Адсорбция ПАВ способствует повышению гидрофобности глины, тем самым улучшает проникновение макромолекул полимера в межплоскостные пространства, однако такие ПАВ являются достаточно дорогостоящими модификаторами.

Авторами [16] были использованы в качестве модификатора Na^+ -формы монтмориллонита диаллильные производные аминокислот. Было показано, что при наполнении ПП 3 мас.% органоглины ударная вязкость повышается на 793,3%, модуль упругости при изгибе – на 115,75%, модуль упругости при растяжении – на 133,11%. В случае наполнения ППС 5 мас.% органоглины ударная вязкость повышается на 686,88%, модуль упругости при изгибе

– на 151,25%, модуль упругости при растяжении – на 127,56%. В случае наполнения ППС 7 мас.% органоглины наблюдается некоторое уменьшение механических показателей – ударная вязкость увеличивается лишь на 556,63%, модуль упругости при изгибе – на 149,88%, модуль упругости при растяжении – на 130,00% по сравнению с полимерным аналогом, при этом наблюдается уменьшение скорости распространения пламени на 74–79% [17].

В настоящее время подбор модификатора глины, легко доступного и дешевого, который можно было бы применять в многотоннажном производстве, является весьма актуальной проблемой.

Анализ литературных данных показывает, что особенности получения композитов на основе Na⁺-монтмориллонита и акриламида на основе полипропилена ранее не изучались.

В связи с этим целью нашей работы являлось получение модифицированного монтмориллонита натриевой формы из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика) с использованием акриламида, структурно отличающегося от ранее исследованных видов четвертичных аммониевых оснований, и изучение влияния наночастиц слоистых силикатов на свойства и структуру композитов на основе полипропилена.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на гомополимере полипропилена марки PPG 1035-08 (далее ПП), товарное наименование – Ставролен, с индексом показателя текучести расплава (ПТР) = 3 г/10 мин.

В качестве модификатора использовали акриламид (CH₂=CH-CONH₂) (2-пропенамид, амид акриловой кислоты) (AA) – MM = 71,08, T_{пл} = 84±5 [18].

Активированную Na⁺-форму монтмориллонита (Na⁺-MMT) готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика) по методике [19], катионообменная емкость глины 95 мг-экв/100г глины. Наличие катионов Ca²⁺ контролировали по полосам поглощения в ИК-спектрах, характерным для кальцита.

Модифицированный Na⁺-MMT-AA получали адсорбцией на Na⁺-MMT 30%-ного водного раствора AA.

Композиты получали добавлением 3–7 мас.% модифицированной органоглины в полимер ППС. Готовились сухие смеси компонентов, затем производилось смешение в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы Jiangsu Xinda Science&Technology с диаметром шнека 20 мм при температуре 210–230°C и скоростью вращения шнека 120–150 об/мин. Затем экструдаты гранулировались и использовались для изготовления соответствующих образцов для исследований.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Politest компании Ray-Ran при температуре материального цилиндра 230–240°C, температуре формы 100°C и давлении запаривания 8 бар.

Физико-механические испытания проводили по следующим методикам: показатель текучести расплава (ПТР) – по ГОСТ 11645-73; ударная вязкость по Изоду – по ГОСТ 19109-84; модули упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами – согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, при температуре 293 К и скорости деформации ~ 2×10⁻³ с⁻¹.

Измерения микротвердости НВ по Шору (шкала D) выполнены согласно ГОСТ 24 621-91 на твердомере модели Hildebrand) после 1 с (максимальная величина НВ) и 15 с (величина НВ после релаксации напряжения) пребывания образца под нагрузкой. Выполнено не менее пяти измерений микротвердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти замеров. Образцы для измерения НВ имели цилиндрическую форму с диаметром 40 мм и высотой 5 мм.

ИК-спектры регистрировались на спектофотометре Spekord M-82 в области 4000–400 см⁻¹. Тонко измельченный образец полимера смешивали с порошком KBr и прессовали под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95%. Навески во всех случаях были одними и теми же, что позволяло сравнивать результаты спектральных исследований.

Структуру полученных композитов исследовали методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на компактном порошковом дифрактометре D2 PHASER и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Vega 3 TESCAN с рентгеновским детектором для микроанализа X-MAX OXFORD.

Результаты и их обсуждение

Акриламид (AA) – легко доступный и дешевый мономер, применяемый в многотоннажном производстве. Характерные валентные колебания AA фиксируются для первичных амидов N–H, связанных водородными связями: антисимметричные 3352 см⁻¹, симметричные 3198 см⁻¹; перекрывание валентного колебания C=O и первой амидной полосы: 1679 см⁻¹; деформационное колебание N–H (вторая амидная полоса): 1617 см⁻¹; валентное колебание C–N: 1432 см⁻¹; широкая полоса деформационного внеплоскостного колебания N–H: 700–600 см⁻¹ вторичных и третичных амидов. Первичные и вторичные амиды часто ассоциированы. Вследствие этого в твердом состоянии первая амидная полоса может быть смещена на 30–40 см⁻¹ в низкочастотную сторону (рис. 1а).

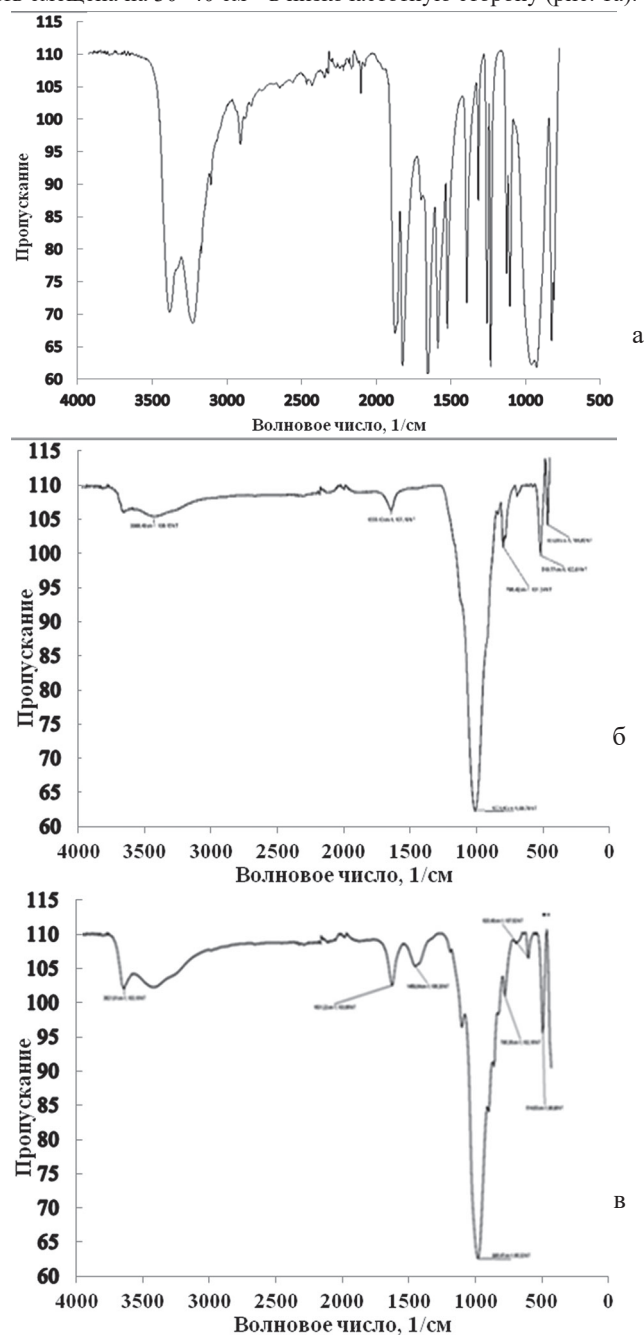


Рис. 1. ИК-спектр AA (а); Na⁺-MMT(б); модифицированной органоглины Na⁺-MMT-AA (в).

На ИК-спектре Na⁺-MMT присутствуют характерные полосы поглощения 3635 и 3400 см⁻¹ свободной и ассоциированной формы Si–OH, 1635 см⁻¹ (деформационные колебания адсорбированных молекул H₂O), широкая полоса поглощения в области 970–1100 см⁻¹,

относящаяся к группам Si–OH и фрагментам Si–O–Si. Практически отсутствуют полосы поглощения в области 1374–1453 см⁻¹, характерные для карбонатной группы (рис. 1б).

На ИК-спектре модифицированной органоглины Na⁺–ММТ–АА (рис. 1в) наблюдается некоторое смещение характерных полос поглощения для свободной и ассоциированной формы Si–OH, широкой полосы поглощения, относящейся к группам Si–OH и фрагментам Si–O–Si. Появляется интенсивная полоса поглощения в области 1453–1460 см⁻¹, характерная для валентных колебаний Н–N группы.

Наличие полярной CONH₂ концевой группы в молекуле АА способствует проникновению в межслоевое пространство слоистого силиката. На это же указывает практически полное исчезновение полосы 2230–2240 см⁻¹ от аммонийного катиона, который сменил неорганический катион из Na⁺–ММТ, и практически полное исчезновение полосы 2840 см⁻¹, характерные для валентного колебания алифатических С–Н групп (рис. 1а). Достаточно интенсивная полоса поглощения в области 3450 см⁻¹ вызвана присутствием остаточной влаги, ОН-группам Na⁺–ММТ и ОН-группам силиката соответствует полоса поглощения при 3626 см⁻¹. При этом характерные валентные колебания для первичного амида N–H, связанные водородными связями – антисимметричные 3352 см⁻¹, симметричные 3198 см⁻¹ – исчезают. По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения можно предположить, что заряд на атоме азота АА частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной ОН-группы, которая содержится в Na⁺–ММТ, в силу чего органо-глина приобретает гидрофобные свойства [20].

Эти предположения были подтверждены методами РСА. На рис. 2 представлены дифрактограммы композита с 3 мас.% органоглины, Na⁺–ММТ, содержащего АА, и чистого ППС.

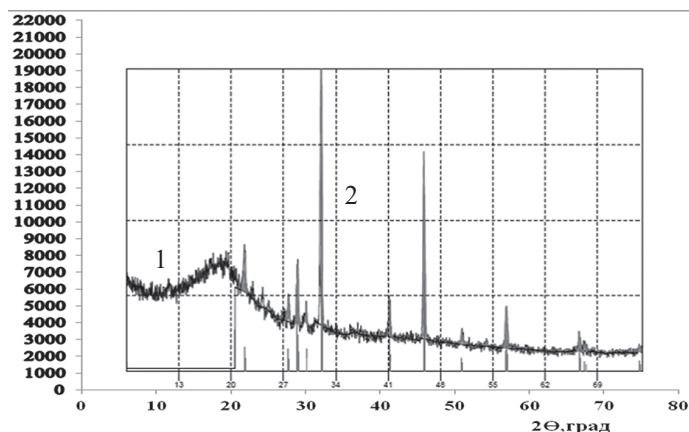


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные для чистого ППС (1) и композита с 3 мас.% органоглины Na⁺–ММТ, содержащего АА (2).

Из рис. 2 (2) видно, что для композита ППС с 3 мас.% органоглины свойственно формирование интеркалированной структуры $2\theta = 22,53^\circ$ ($d_{001} = 4,63$), $2\theta = 28,31^\circ$ ($d_{001} = 3,51$), $2\theta = 29,65^\circ$ ($d_{001} = 3,34$).

Таблица 1. Механические свойства композитов.

Состав	ПТР, г/10 мин	Твердость по Шору, D 1/15 с	Ударная вязкость по Изоду, Дж/м ² (без надр.разр.)/(с надр.разр.)	Модуль упругости при изгибе, МПа	Модуль упругости при растяжении МПа, (1/10) мм/мин	Предел текучести, МПа	Удлинение ε , %	Разрывная прочность, МПа
ПП пром.	3	69/63	4000	800	900/1050	28,5	550	28,5
ПП (экструз.)	4,9	69/65	46500 /2953	950	1100	29,5	550	29,3
ППС (экструз. дважды)	4,73	69/64	26248/2553	1014	1058/1131	29,3	414	29,3
ПП (экструз. дважды) + 3% органоглины	3,73	67/62	34546/2880	1099	1092/1197	28,9	24,7	29
ПП (экструз. дважды) + 5% органоглины	3,19	66/62	330931/2687	1148	1140/1250	29,2	22,17	29,2
ПП (экструз. дважды) + 7% органоглины	2,19	64/58	30780/2626	1193	1148/1232	29,2	24	29,3

* – данные, полученные без надреза с энергией маятника 5,5 Дж/м²

** – данные, полученные с надрезом с энергией маятника 5,5 Дж/м²

Результаты РСА подтверждаются снимками СЭМ (рис. 3).

Сравнивая представленные снимки, можно заметить, что частицы глины гомогенно распределены в полимерной матрице в виде маленьких тактоид (рис. 3б). Расстояние между слоями глины в нанокompозите увеличилось на 2,3А° по сравнению с монтмориллонитом. Эти данные дополнительно свидетельствуют об образовании интеркалированной структуры композита.

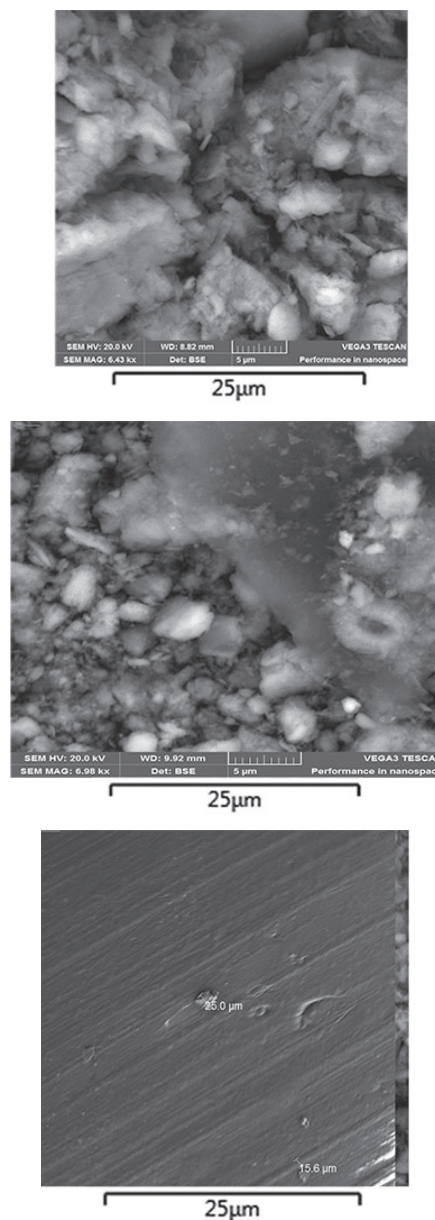


Рис. 3. Снимки СЭМ: а – Na⁺–ММТ; б – Na⁺–ММТ+ АА; в – композит ППС с 5 мас.% органоглины.

Эффективность модифицирования композита оценивалась по изменению физико-механических свойств (табл. 1).

При наполнении ПП 3 мас.% органоглины повышаются: ударная вязкость – на 31,61% без надреза и на 12,8% с надрезом в 5 мм; модуль упругости при изгибе – на 8,3%; модуль упругости при растяжении – на 10,3%. В случае наполнения ПП 5 мас.% органоглины повышаются: ударная вязкость – на 12,60% без надреза и на 10,52% с надрезом в 5 мм; модуль упругости при изгибе и растяжении сохраняются как в предыдущем случае. Дальнейшее увеличение содержания органоглины до 7 мас.% приводит к некоторому уменьшению механических показателей. Интеркалированная структура, формирующаяся в композите, предполагает изменение конформации молекулярных цепей полипропилена, что приводит к более плотной упаковке межфазных областей по сравнению с объемной полимерной матрицей, поэтому во всех случаях относительное удлинение уменьшается.

В заключение нужно отметить, что полученные композиты можно использовать в качестве конструкционных материалов. Наиболее оптимальным является добавление 3–5 мас.% модифицированной органоглины в полипропилен. Акриламид можно использовать в качестве эффективного модификатора органоглины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-18063).

Литература

1. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi U., Kamigaito O. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 983.
2. Kuppa V., Manias E. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 2171.
3. Yao K.J., Song M., Hourston D.J., Luo D.Z. // Polym. 2002. V. 43. P. 1017.
4. Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Delong H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 2661.
5. Lee D.C., Jang L.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. P. 1117.
6. Ашуров Н.Р., Садыков Ш.Г., Долгов В.В. // Высокомолек.соед., Серия А. 2012. Т. 47. №9. С. 1403–1408.
7. Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королев Ю.М., Ребров А.В., Fischer H.R., Разумовская И.В. // Высокомолек.соед. Серия А, 2003, Т. 45, №11, С. 1874–1884.
8. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. // Пласт.массы, 2004, №12, С. 45–50.
9. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. // Пласт.массы, 2005, №4, С. 36–43.
10. Борисов В.А., Беданов А.Ю., Кармоков А.М., Микитаев А.К., Микитаев М.А., Тураев Э.Р. // Пласт. массы. 2007, №5, С. 30–33.
11. Бахов Ф.Н. Дис...канд.хим.наук. М.: ИНХС РАН, 2007.
12. Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Пахомов С.И., Лигидов М.Х., Микитаев А.К. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2012. Т. 24, №5, С. 86–88.
13. Xie W., Gao Z., Pan W., Vaia R., Hunter D. Singh *Thermochimica acta*, 2001. P.339–350.
14. Пекарь С.С., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // Научное издание. 2011. Т. 12, №10, С. 79–81.
15. Мурзаканова М.А., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // Современные проблемы науки и образования, 2013, №3, С.48
16. Бегиева М.Б., Кучмезова Ф.Ю., Мамхегов Р.М., Лигидов М.Х., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // Пласт. массы, 2014, № 9–10, С. 31–35.
17. Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А. // Материалы X-й международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», г. Нальчик, 2014, С.22–27.
18. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник // г. Москва. 1978. 392 с.
19. Патент США №6050509. 2001. Clareym, Edwards J., Tzipursre S.J., Beal G.W., Eisenhour D.D. Pat. 6050509 USA. 2001.
20. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные данные. // г. Москва, 2012. 54 с.