

Получение и исследование свойств композитов на основе полипропилена и полиэтилена высокого давления с металлсодержащими нанонаполнителями

Obtaining and study of properties of composites based on polypropylene and low density polyethylene with metal-containing nano-fillers

Н.И. КУРБАНОВА, Т.М. ГУЛИЕВА, Н.Я. ИЩЕНКО

N.I. KURBANOVA, T.M. GULIEVA, N.YA. ISHENKO

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait
kurbanova.nushaba@mail.ru

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов цинка, стабилизированные полимерной матрицей маленизированного полиэтилена высокого давления, полученные механо-химическим методом, на особенности структуры и свойств металлсодержащих нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и полиэтилена высокого давления методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенфазового (РФА) анализов.

Ключевые слова: изотактический полипропилен, полиэтилен высокого давления, металлсодержащие нанонаполнители, наночастицы оксидов цинка, термические свойства, ДТА и РФА анализы

The effect of nanofillers additives containing zinc oxide nanoparticles stabilized by a polymer matrix of maleinized low density polyethylene obtained by the mechanochemical method on the structure and properties of metal-containing nanocomposites based on isotactic polypropylene and low density polyethylene using differential thermal (DTA) and X-ray phase (XPA) analyzes.

Keywords: isotactic polypropylene; low density polyethylene; metal-containing nanofillers; zinc oxide nanoparticles; thermal properties; DTA and XRF analysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-12-14

Введение

Известно, что для направленного улучшения свойств полипропилена (ПП) широко применяется метод модификации, заключающийся в создании полимер-полимерных композиций [1].

Известно, что изотактический полипропилен (ПП) и полиэтилен высокого давления (ПЭ) – несмешивающиеся полиолефины. Для улучшения их совместимости необходимо наличие в их составе функциональных групп или введение в состав композиции нанонаполнителей, являющихся межфазной добавкой, способствующих улучшению как совместимости компонентов, так и эксплуатационных свойств полученных материалов [1–4].

Использование дисперсных нанонаполнителей позволяет управлять структурой и свойствами материалов за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наночастиц и «залечивания» дефектов структуры. [5, 6]

Развитию исследований о наноразмерных и кластерных металлсодержащих частицах в матрицах полимеров во многом способствовало создание металлополимерных композиционных материалов, обладающих специфическими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью, способностью экранировать ионизирующее излучение и др. [7–9].

Известно, что использование наночастиц металлов d-валентности (медь, 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. [10, 11]

Цель настоящей работы заключалась в получении и исследовании структуры и свойств композитов на основе ПП и ПЭ с металлсодержащими нанонаполнителями (НН), стабилизированных полимерной матрицей.

Экспериментальная часть

В работе использованы: изотактический ПП «Каплен» (Россия) марки 01 030 с молекулярной массой $\sim 2-3 \times 10^5$, индексом полидис-

персности 4,5, ПТР 2,3–3,6 г/10 мин.; ПЭ высокого давления марки 15803-020 (ПЭ), $\rho = 0,917-0,921$, ПТР 1,5–2,5 г/10 мин.

В качестве НН использовали наночастицы (НЧ) оксида цинка (ZnO), стабилизированные полимерной матрицей маленизированного полиэтилена высокого давления фирмы «Олента» (Россия), полученные механо-химическим методом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5 масс.%, размер $26 \pm 1,0$ нм, степень кристалличности 35–45% [12, 13]. Соотношение компонентов композиции (масс.%): ПП/ПЭ/НН = 50/50/(0,3; 0,5; 1,0).

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

Физико-механические показатели полученных композиций определяли на приборе РМИ-250.

Предел текучести расплава (ПТР) определен на капиллярном реометре марки CEASTMF50 фирмы INSTRON, при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

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

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

Результаты и их обсуждение

Получены нанокомпозитные полимерные материалы на основе ПП/ПЭ с цинксодержащим нанонаполнителем. Соотношение исходных компонентов (масс.%): ПП/ПЭ/НН = 50/50/(0,3; 0,5; 1,0).

Исследованы физико-механические, реологические, теплофизические и термические свойства полученных нанокомпозитов.

В таблице 1 представлены физико-механические и реологические показатели полученных композиционных материалов.

Таблица 1. Физико-механические и реологические показатели полученных нанокомпозитов.

Состав композиции (масс.% ПП/ПЭ/НН)	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	ПТР, г/10 мин
50/50/0	13,15	20	160	9,5
50/50/0,3	14,57	24	160	16,8
50/50/0,5	13,96	24	160	20,5
50/50/1,0	13,53	22	160	40,4

Как видно из данных табл.1, введение в состав композиции 0,3–0,5 масс.% НН приводит к увеличению показателя прочности от 13,15 до 14,57 МПа. Увеличение концентрации НН более 0,5 масс.% ведет к снижению прочности композита (13,53 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Введение в состав композиции 0,3–0,5 масс.% НН приводит к увеличению величины деформации при разрыве композита в 1,2 раза, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом, связанным с наличием цинксодержащих наночастиц в матрице МПЭ, содержащем малиновые группы, взаимное влияние которых способствует увеличению как величины деформации, так и показателя прочности.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПП/ПЭ нанонаполнителя практически не влияет на показатель теплостойкости.

В то же время, увеличение содержания нанонаполнителя (0,5–1,0 масс.%) способствует увеличению показателя текучести

расплава (ПТР) до 20,5 (0,5 масс.%) и 40,4 (1,0 масс.%) г/10 мин, что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее путем литья под давлением и экструзией.

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы РФА исходного ПП/ПЭ и ПП/ПЭ с цинксодержащим нанонаполнителем. Показаны рефлексы, соответствующие исходному ПП/ПЭ (рис. 1) и рефлексы, характерные для цинксодержащих наночастиц: d_{hkl} 2,47966; 2,13735; 1,51401; 1,28859 Å (рис. 2), что соответствует по карте ASTM ряду d_{hkl} оксида цинка. [d-Spacings (20) – 01-071-3645 (Fixed Slit Intensity) – Cu Kα1 1,54056 Å. Entry Date: 11/19/2008 Last Modification Date: 01/19/2011].

Термостабильность исследуемых образцов на основе ПЭ, содержащих НН с НЧ оксида цинка, оценивалась по величине потери массы, энергии активации (E_a) распада термоокислительной деградации, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой TG по методике [14], 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 дериватогрфических исследований данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Термические свойства исследуемых образцов нанокомпозитов.

Состав композиции (масс.% ПП/ПЭ/НН)	T_{10} , %	T_{20} , %	T_{50} , %	$\tau_{1/2}$, мин	E_a , кДж/моль
50/50/0	200	275	325	55,6	191,4
50/50/0,3	280	320	355	65	212,8
50/50/0,5	300	335	380	70	229,5
50/50/1,0	270	310	350	63	210,7

Commander Sample ID

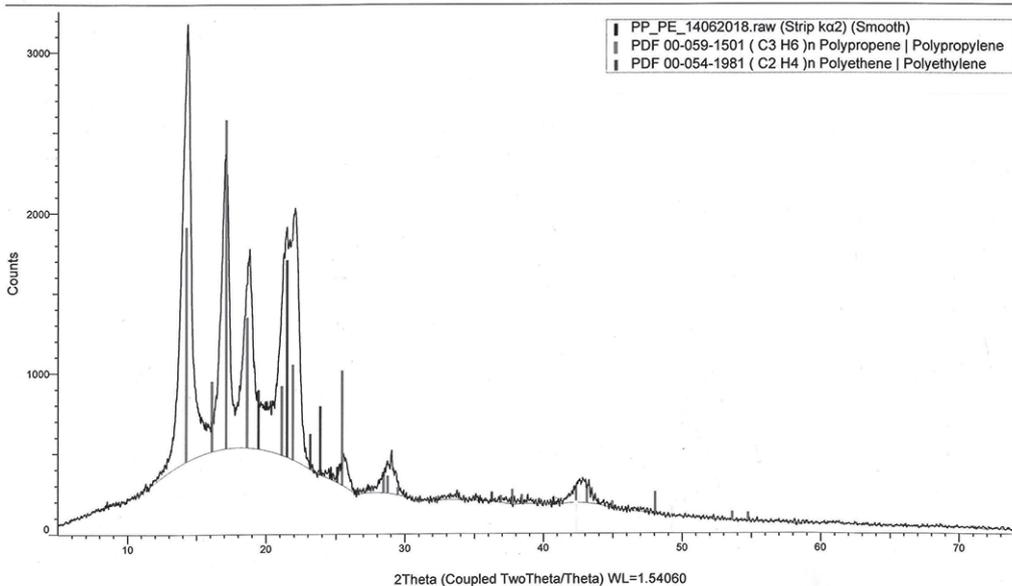


Рис. 1. Дифрактограмма исходного ПП/ПЭ.

Commander Sample ID

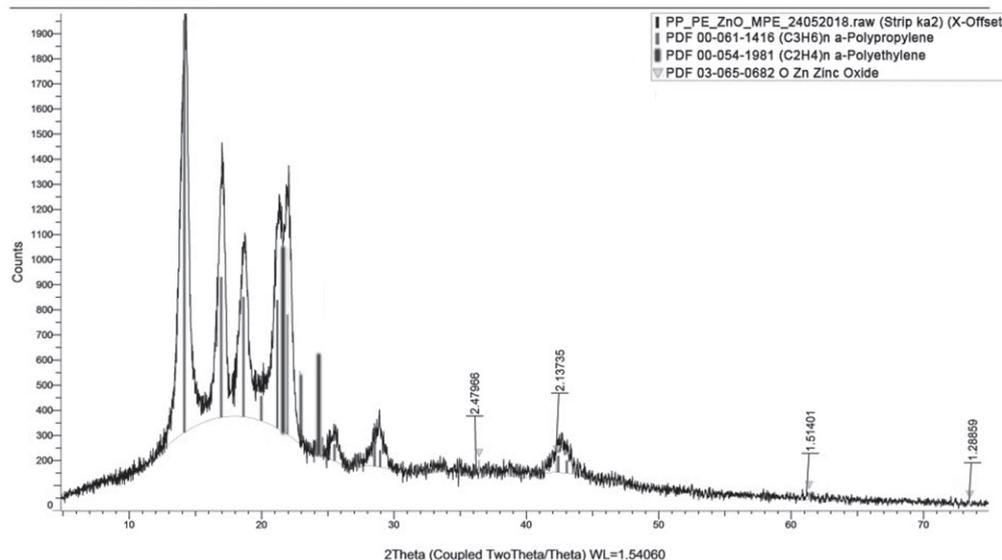


Рис. 2. Дифрактограмма ПП/ПЭ с цинксодержащим нанонаполнителем.

Показано, что введение НН, содержащего НЧ оксида меди, в состав композиции способствует повышению температуры полураспада образцов: T_{50} от 325 до 380°C; время полураспада $\tau_{1/2}$ увеличивается от 55,6 до 70 мин., энергия активации (E_a) распада термоокислительной деструкции полученных нанокомпозитов повышается от 191,4 до 229,5 кДж/моль.

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

Многочисленные экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и другим свойствам смесей полимер-полимер, полимер-наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [15].

На свойства полимерных композитов заметно влияет надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие С=О групп и разных разветвлений и т.п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела.

Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов ПП, ПЭ и МПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокомпозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелко-сферолитной структуры.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что небольшие количества нанонаполнителя (0,3–0,5 масс.%), вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей – искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелко-сферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими, реологическими и термическими свойствами полученного нанокомпозита [16, С. 80, 328].

Выводы

Исследовано влияние нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида цинка, стабилизированные матрицей малеинизированного полиэтилена МПЭ, полученные механо-химическим методом, на свойства композитов на основе ПП/ПЭ.

Дифрактограммы РФА подтверждают наличие наночастиц оксида цинка в составе композитов на основе ПП/ПЭ.

Выявлено улучшение прочностных, деформационных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом взаимодействия цинксодержащих наночастиц с малеиновыми группами МПЭ.

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

Показана перспективность использования в качестве добавки к ПП/ПЭ нанонаполнителя, содержащего НЧ оксида цинка, стабилизированные матрицей малеинизированного полиэтилена, полученные механо-химическим способом, что способствует созданию мелкокристаллической структуры композиции, в связи с чем улучшаются ее свойства и тем самым расширяются области применения полученного нанокомпозита.

Литература

1. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты. // Пласт. массы. 2012. №4. с. 32–38.
2. Новокошенов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и характеристики полимера. // Пласт. массы. 2009. №5. с. 7–10.
3. Кучменова Л.Х., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Шелгаев В.Н., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Исследование термических свойств полимер-полимерных композиций на основе ПП. // Пласт. массы. 2014. №7–8. с. 7–9.
4. Севастьянов Д.В., Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю. Самоармированные полимерные композиты – классификация, получение, механические свойства и применение (обзор). // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ» 2017. №4. с. 104–118.
5. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи химии, 2001, Т. 70, №3, с. 203–240.
6. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы. // Полимерные материалы, 2009, № 7, с.10–13.
7. Joseph H. Koo. Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications. New York: McGraw-Hill. Nanoscience and Technology Series, 2006, 289 p.
8. Третьяков А.О. Полимерные нанокомпозиты – материалы XXI века. // Оборудование и инструменты для профессионалов. 2003. №2(37). с. 18–20.
9. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008. 352 с.
10. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
11. 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.
12. Kurbanova N.I., Aliyev A.T., Guliyeva T.M., Ragimova C.K., Axmadbekova C.F., Ishenko N.Y., Nurullayeva D.R. Metal-containing nanoparticles in maleinized polyethylene matrix. //PolyChar 26 World Forum on Advanced Materials. Georgia, 2018, Tbilisi, p. 59.
13. Guliyeva T.M., Kurbanova N.I. Obtaining and study of the structure and properties of metal-containing nanoparticles in the matrix of maleinized polyethylene. // Genc tedqiqatchi. 2019, №4, с.34–39.
14. Практикум по химии и физике полимеров. /Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. 299 с.
15. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии, 2002, т.71, №1, с. 5–38.
16. Энциклопедия полимеров. М.: Совет. Энциклопедия. 1974, Т.2, с. 328.