

Механизм и кинетические закономерности кристаллизации нанокомпози́тов на основе бентонита и полимерных смесей рандом полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком

Mechanism and kinetic regularities of crystallization of nanocomposites based on bentonite and polymer mixtures of random polypropylene with butadiene nitrile rubber

Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.Г. ГУЛИЕВ, Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА, Г.Д. ГЕЙДАРОВА

N.T. KAKHRAMANOV, A.G. GULIYEV, KH.V. ALLAHVERDIYEVA, G.D. HEYDAROVA

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана, Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit city

najaf1946@rambler.ru

В работе приводятся результаты исследования дилатометрических свойств нанокомпози́тов термоэластопластов на основе смесей рандом полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука, компатибилизатора – сополимера полипропилена с малеиновым ангидридом. В качестве наполнителя использовали наноразмерные частицы бентонита. Концентрацию наночастиц бентонита варьировали в пределах 1,0–20% масс. Определены значения свободного и занятого удельного объемов нанокомпози́тов в зависимости от температуры и концентрации бентонита. Установлены механизм и кинетические закономерности процесса кристаллизации нанокомпози́тов.

Ключевые слова: нанокомпози́ты, кристаллизация, термоэластопласты, бентонит, компатибилизатор

The paper presents the results of a study of the dilatometric properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on mixtures of random polypropylene, nitrile butadiene rubber, a compatibilizer – copolymer of polypropylene with maleic anhydride. Nanosized bentonite particles were used as a filler. The concentration of bentonite nanoparticles was varied in the range of 1.0–20 wt %. The values of the free and occupied specific volumes of nanocomposites were determined depending on the temperature and concentration of bentonite. The mechanism and kinetic regularities of the crystallization process of nanocomposites are established.

Keywords: nanocomposites, crystallization, thermoplastic elastomers, bentonite, compatibilizer

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-48-50

По мере совершенствования техники и технологии промышленного производства в таких отраслях промышленности, как машиностроение, электроника, судостроение, военная и космическая техника, авиация и т.д., все больше внимания стало уделяться разработке и использованию новых высококачественных полимерных конструкционных материалов. Потребность в таких полимерных материалах обусловлена, прежде всего, тем, что они отвечают высоким технико-экономическим и эксплуатационным требованиям, что не всегда представляется возможным достигнуть в изделиях на основе цветных и черных металлов [1, 2]. Преимущество пластмассовых изделий заключается в устойчивости к действию агрессивных сред, высоких физико-механических свойствах, легкости, низкой стоимости, высокой производительности оборудования по производству пластмассовых конструкционных изделий [3, 4]. Проблема заключается не только в экономии цветных и черных металлов, но и в замене резино-технических изделий на пластмассовые. И в данном случае необходимость проведения исследований в этом направлении связана с низкой производительностью оборудования по производству резино-технических изделий и невозможностью их вторичной переработки в ряде случаев [5, 6]. В связи с этим наибольший интерес представляют термоэластопласты (ТЭП), которые обладают свойствами резин, но перерабатываются на высокопроизводительном оборудовании для переработки пластмасс [2, 5, 6].

В данной работе целью проводимых исследований являлось изучение механизма и закономерностей кристаллизации нанокомпози́тов ТЭП на основе неполярного рандом полипропилена (РПП) и полярного бутадиен-нитрильного каучука (СКН). Дилатометрические исследования по оценке кинетических закономерностей процесса являются информативным методом оценки процесса кристаллизации полимерных материалов, что имеет

немаловажное значение при подборе оптимальных условий охлаждения изделий в пресс-форме.

Экспериментальная часть

Рандом полипропилен (РПП) или термопластичный статистический сополимер этилена с пропиленом экструзионной марки RP2400 характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение – 28,5 МПа, относительное удлинение – 600%, ПТР = 1,78 г/10 мин., плотность – 0,904 г/см³, температура плавления – 146°C.

СКН-40 – бутадиен-нитрильный каучук с 40% масс. содержанием нитрила акриловой кислоты.

Бентонит – представляет собой смесь природных алюмосиликатных минералов, основу которых составляет монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (60–70%). В результате естественного замещения атомов кремния в кристаллической решетке бентонитов магнием, железом или ионами других металлов в их составе содержится сапонит – $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{MgO}]4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нонтронит – $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{Fe}_2\text{O}_3]4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, бейделит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и пирофиллит – $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. В бентонитах присутствуют каолинит и другие минералы.

Наночастицы бентонита получали на аналитической мельнице А-11 с максимальной скоростью вращения ротора 28000 об/мин.

Размер наночастиц бентонита определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz, Германия, он составлял 80–100 нм.

Компатибилизатор марки Exxelior PO1200 представляет собой сополимер полипропилена с малеиновым ангидридом (ППМА). Предназначен для использования в качестве связующего агента с целью улучшения взаимной совместимости разнополярных полимерных материалов. ППМА также обеспечивает возможность усиления адгезионного взаимодействия с неорганическими наполнителями.

Компатибилизатор в промышленных условиях получают в процессе реакционной экструзии путем привитой сополимеризации полипропилена с малеиновым ангидридом. Концентрация МА в компатибилизаторе составляет 3,0–5,0% масс.

Смешение компонентов смеси осуществляли на вальцах при температуре 170°C. Сначала расплавляли РПП, затем вводили 3,0% масс. ППМА, далее вводили крошки СКН-40 и тщательно перемешивали в течение 7–8 минут. После смешения полимерных компонентов в смесь вводили наночастицы бентонита.

Дилатометрические исследования проводили на приборе ИИРТ-1 при нагрузке 5,3 кг и в температурном диапазоне от 210°C до комнатной температуры.

Результаты и их обсуждение

Исследования по разработке нанокompозитов ТЭП на основе разнopolярных полимеров и, как правило, несовместимых полимерных смесей всегда привлекали внимание ученых и специалистов. Связано это с тем, что именно такие полимерные смеси позволяют получать материалы, сочетающие в себе свойства совершенно различных по своей природе полимеров [6]. Но проблема заключается в том, что при их смешении компоненты плохо взаимно диспергируются и способны к расслаиванию, что естественным образом приводит к резкому ухудшению их основных физико-механических свойств. Использование компатибилизаторов позволяет в значительной степени улучшить смешиваемость и технологическую совместимость компонентов смеси [6, 7]. Это обстоятельство открывает перспективную возможность получения нанокompозитов на основе ТЭП, что делает их еще более востребованными для производства высококачественных конструкционных изделий.

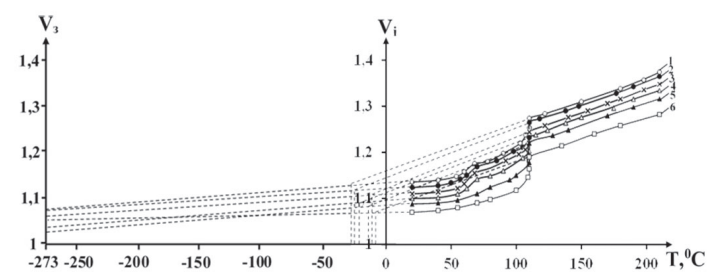


Рис. 1. Влияние концентрации бентонита на закономерность кристаллизации нанокompозитов на основе РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА (1); 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 10; 6 – 20% масс. бентонита.

На рис. 1 приведены закономерности кристаллизации нанокompозитов на основе РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА с различным содержанием наноразмерных частиц бентонита. Анализируя кривые на этом рисунке, можно установить, что в процессе ступенчатого охлаждения происходит закономерное снижение удельного объема нанокompозитов. Если для исходной композиции характерно появление «горба» в температурной области 50–80°C, то по мере увеличения степени наполнения размеры «горба» уменьшаются, вплоть до полного исчезновения при содержании бентонита 20% масс. Это обстоятельство можно объяснить тем, что, во-первых, по мере увеличения доли бентонита в составе нанокompозита наблюдается снижение доли каучукового компонента в смеси. Во-вторых, введение наноразмерных частиц бентонита способствует дополнительному формированию гетерогенных центров зародышеобразования. Таким образом, образуются два центра зародышеобразования: гомогенный и гетерогенный. Если гомогенные центры образуются в основном за счет взаимной ориентации сегментов макроцепей, то гетерогенные центры зародышеобразования – это результат ориентации макроцепей на развитой поверхности частиц бентонита. Устойчивость гетерогенных центров зародышеобразования к термофлуктуационному распаду значительно выше, чем у гомогенных [7, 8]. По-видимому, это обстоятельство связано с появлением на поверхности наночастиц адгезионных сил с участием полярных групп макроцепи полимерной матрицы и неорганического субстрата (бентонита). Если обратить внимание на дилатометрические кривые, приведенные на рис. 1, то можно заметить, что для всех образцов характерно скачкообразное изменение удельного объема в области фазового перехода первого рода при 110°C. И если для нанокompозитов с содержанием бентонита 1,0–5,0% масс. дилатометрические кривые близки друг к другу,

то при более высоких концентрациях бентонита эти зависимости изменяются при более низких значениях удельного объема. Последнее обстоятельство свидетельствует о возрастании плотности нанокompозитов с ростом содержания бентонита.

Метод дилатометрических измерений позволяет произвести приближенную оценку фазового перехода второго рода, характеризующую температуру стеклования нанокompозитов по месту пересечения верхней и нижней ветвей дилатометрической кривой. Так, например, если для исходной полимерной композиции (РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА) величина этого показателя равна –25°C, то для нанокompозитов с содержанием бентонита 1,0–20% масс. она изменяется в пределах от –7,0 до –22°C. Самое низкое значение температуры стеклования (–7,0°C) приходится на долю нанокompозита с содержанием бентонита 20% масс.

Согласно графическим данным, приведенным на рис. 1, можно в результате экстраполяции нижней ветви дилатометрической кривой к температуре абсолютного нуля (–273°C) определить «занятый удельный объем» (V_3). Это такое состояние надмолекулярной структуры, когда в полимерном объеме отсутствует свободный объем «дырки». Если из удельного объема при определенной температуре отнять занятый объем, то можно определить «свободный» удельный объем (V_c).

Для всесторонней интерпретации обнаруженных закономерностей представлялось интересным исследовать температурную зависимость «свободного» удельного объема, которая представлена на рис. 2. Из сопоставительного анализа кривых на этом рисунке можно заметить, что по мере снижения температуры наблюдается закономерное уменьшение свободного удельного объема нанокompозитов. В области фазового перехода первого рода при 110°C также наблюдается скачкообразное изменение свободного удельного объема. Полученные данные позволяют утверждать, что процесс кристаллизации и роста кристаллических образований приводит к уплотнению материала и, как следствие, уменьшению свободного удельного объема. Анализируя кривые на рис. 2, можно заметить, что с ростом концентрации наночастиц бентонита происходит снижение свободного удельного объема. Особенно отчетливо это можно обнаружить у образцов с содержанием бентонита 20% масс. Результаты исследований подтверждают сам факт того, что наночастицы бентонита в процессе охлаждения и кристаллизации нанокompозитов встраиваются преимущественно в аморфную область, где по известным причинам содержание свободного объема во много раз больше, чем в кристаллической фазе.

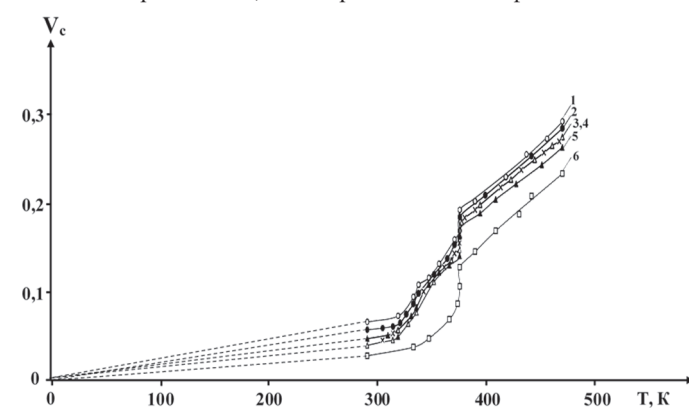


Рис. 2. Температурная зависимость свободного удельного объема нанокompозитов на основе РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА (1) и бентонита, % масс.: 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 10; 6 – 20.

Исследование механизма и кинетических закономерностей процесса кристаллизации нанокompозитов представляет определенный научный и практический интерес. Объясняется это тем, что рассмотрение кинетики процесса кристаллизации в координатах Авраами позволяет сделать предположительную оценку скорости охлаждения полимерного изделия в пресс-форме. Последнее обстоятельство позволяет осуществить оптимальный выбор условий для охлаждения изделия в пресс-форме литейной машины или калибрующей насадке экструзионного агрегата. Скорость охлаждения пластмассового изделия в пресс-форме влияет на механизм формирования кристаллических образований и, в конечном счете, на основные эксплуатационные характеристики.

В области фазового перехода первого рода изучение кинетики процесса кристаллизации проводили согласно модели Колмогорова-Авраами, которая неоднократно подтверждалась применимостью этой теории для композитных материалов [9, 10]. На основании этой модели процесс кристаллизации протекает в соответствии с выражением:

$$\varphi = e^{-Kt^n}, \quad (1)$$

где φ – характеризует часть полимера, которая еще не претерпела превращение в кристаллическую фазу; K – обобщенная константа зародышеобразования и роста кристаллических образований; n – несет информацию о механизме процесса кристаллизации (величина этого показателя изменяется в пределах 1–4 и зависит от формы растущих кристаллов [9]).

Двойное логарифмирование уравнения Колмогорова-Авраами позволяет получить следующее выражение:

$$\lg(-\ln\varphi) = \lg K + n \lg t \quad (2)$$

Анализируя это уравнение, можно заметить, что двойное логарифмирование позволяет получить зависимость, представляющую собой прямую линию в координатах $\lg(-\ln\varphi)$ от $\lg t$. В результате обработки полученных экспериментальных данных было доказано, что эта зависимость может быть применима для изучения механизма кристаллизации нанокомпозитов на основе термоэластопластов.

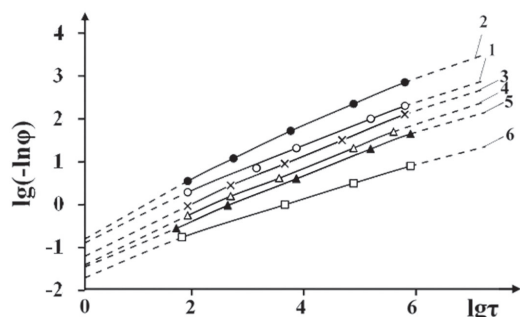


Рис. 3. Кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов термоэластопластов на основе РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА (I) в зависимости от содержания бентонита, % масс. 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 10; 6 – 20.

Так, например, на рис. 3 представлены кинетические закономерности нанокомпозитов в зависимости от содержания наночастиц бентонита. Как видно из этого рисунка, введение бентонита в состав термоэластопласта РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА приводит к незначительному уменьшению скорости процесса кристаллизации, что можно установить по наклону кинетических кривых. Сравнительно ощутимое влияние на скорость процесса кристаллизации отмечается при введении 20% масс. бентонита. Ранее нами было показано, что концентрация наполнителя оказывает сильное влияние на снижение скорости кристаллизации термопластичных полиолефинов. И это можно было объяснить тем, что в процессе роста кристаллов в кристаллических полиолефинах частицы наполнителя вытесняются преимущественно в межферолитную область, оказывая заметное влияние на снижение скорости кристаллизации. В данном случае в качестве объекта исследования используется термоэластопласт с 40% масс. содержанием каучукового компонента – СКН-40, в котором, согласно рис. 3(1), изначально скорость кристаллизации мала. Большое содержание каучукового компонента в ТЭП увеличивает степень аморфности композиции. Поэтому дополнительное введение бентонита в меньшей степени влияет на снижение скорости кристаллизации нанокомпозитов на основе ТЭП. Так, например, если для исходной полимерной матрицы РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА значение n равно 0,53, то после введения 1,0–10% масс. бентонита значение n изменяется незначительно и становится равным 0,50. При введении 20% масс. бентонита значение n становится равным 0,46. Когда значение n изменяется в пределах 0,46–0,53, это соответствует росту стержневидных кристаллических образований из мгновенно образующихся зародышей кристаллизации.

Сам факт снижения скорости кристаллизации нанокомпозитов ТЭП в определенной степени будет влиять на процесс охлаждения изделия в пресс-форме. Есть основание полагать, что низкая скорость кристаллизации рассматриваемых нанокомпозитов будет способствовать увеличению времени выдержки под давлением и тем самым некоторому снижению производительности оборудования по переработке пластмасс. Обычно в таких случаях используют многоместные пресс-формы, в результате чего представляется возможность в определенной мере компенсировать временные затраты на формирование одного изделия.

Таким образом, можно прийти к выводу, что метод dilatометрических исследований позволяет с высокой точностью зафиксировать температуру фазового перехода первого и второго рода и определить приближенные значения температуры стеклования нанокомпозитов.

Найдены значения занятого и свободного удельного объемов нанокомпозитов. По уравнению Колмогорова-Авраами исследованы кинетические закономерности нанокомпозитов ТЭП в зависимости от содержания бентонита, установлен механизм кристаллизации, согласно которому значение $n = 0,46–0,53$, что соответствует формированию стержневидных кристаллических образований при непрерывном образовании гомогенных и гетерогенных центров зародышеобразования.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 2009. 240 с.
2. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства / С.И. Вольфсон // – М.: Наука, 2004. – 170 с.
3. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, с. 32–41.
4. Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалиев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р. Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена, // Вестник Казанского технологического университета, 2016, т. 19, №17, с. 39–43.
5. Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Панфилова О.А., Вахитов И.И., Дементьев А.Д. Способы получения термопластичных вулканизатов на основе смеси каучуков и полипропилена // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. Т.18, №14, с. 90–92.
6. Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Осипчик В.С. Динамически вулканизованные эластопласты на основе технологически совместимого рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука. // Пластические массы, 2019, №11–12, с. 30–33.
7. Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера. // Материаловедение, 2019, №1, с. 3–5.
8. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей ПЭ и металлоценового этилен-пропиленового сополимера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с.12–16.
9. Кахраманов Н.Т., Гасанова А.А., Мамедли У.М. Кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов на основе термозолы бытовых отходов и полиэтилена высокой плотности. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019, №10, с.14–20.
10. Липатов Ю.С., Привалко В.П. О связи свободного объема с молекулярными параметрами линейных полимеров. // Высокомолек.соед., 1973, 15, №7А, с.1517–1522.