

Физико-механические свойства металлополимерных систем на основе полипропилена

Physicomechanical properties of metal-polymer systems based on polypropylene

Н.Т. КАХРАМАНОВ, Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА

N.T. KAKHRAMANOV, KH.V. ALLAHVERDIYEVA

Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана, г. Сумгайыт

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit city

najaf1946@rambler.ru

Рассмотрено влияние концентрации наночастиц цветных металлов (алюминия и меди) на такие физико-механические свойства полипропилена, как разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении, предел прочности на изгиб, относительное удлинение, теплостойкость, показатель текучести расплава. Определены оптимальные концентрации наночастиц меди и алюминия, при которых достигаются сравнительно высокие значения прочностных показателей. Изучено влияние серной вулканизации на закономерность изменения прочностных свойств.

Ключевые слова: медь, алюминий, полипропилен, разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении, относительное удлинение, предел прочности на изгиб

The influence of the concentration of nanoparticles of non-ferrous metals (aluminum and copper) on such physicomechanical properties of polypropylene as ultimate tensile stress, tensile yield strength, bending strength, elongation at break, heat resistance, melt flow rate is considered. The optimal concentrations of copper and aluminum nanoparticles have been determined, at which relatively high values of strength indicators are achieved. The influence of sulfuric vulcanization on the regularity of changes in strength properties has been studied.

Keywords: copper, aluminum, polypropylene, ultimate tensile stress, tensile yield strength, elongation at break, bending strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-36-38

Полипропилен (ПП) относится к числу многотоннажных полиолефинов, благодаря ценному комплексу свойств широко используется для производства различных конструкционных изделий. Кроме того, способность к химической, механо-химической модификации и механическому смешению с различными типами наполнителей, полимеров, пластификаторов открывает перспективную возможность получения на его основе набора композитных материалов с заранее заданными структурой и свойствами [1–3]. Особое место уделяется получению металлополимерных композитных материалов на основе ПП и различных цветных металлов. Интерес к металлополимерным системам обусловлен, прежде всего, возможностью получения на их основе композитов, обладающих хорошими физико-механическими свойствами в сочетании с электропроводящими и антистатическими характеристиками, теплопроводностью и т.д. Однако простого механического смешения будет недостаточно для обеспечения желаемых свойств. Связано это с тем, что неполярные полиолефины плохо совмещаются с полярными компонентами смеси, что в определенной степени приводит к резкому ухудшению свойств. Для реализации проблемы технологической совместимости ПП с металлами представлялось интересным использовать компатабилизатор, представляющий собой химически модифицированный малеиновым ангидридом ПП (ППМА) [4–6]. Использование компатабилизатора, сочетающего в структуре макроцепи ПП боковые звенья малеинового ангидрида (МА), создает благоприятную возможность для обеспечения технологической совместимости смешиваемых компонентов смеси. Природа этого явления основана на том, что, согласно классическому подходу, «подобное растворяется в подобном», необходимо подбирать модификаторы, способные улучшить смешиваемость разнородных материалов.

Особый интерес вызывают композиты, полученные на основе полипропилена и нанодисперсных металлических наполнителей, которые, в зависимости от соотношения компонентов смеси, существенно влияют на процесс формирования их надмолекулярной структуры и конечных свойств [7–10].

В связи с этим в данной работе основное внимание акцентируется на исследовании влияния металлического наполнителя на структуру и свойства композитов на основе ПП.

Экспериментальная часть

ПП характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение – 33,0 МПа, прочность на изгиб – 35,0 МПа, относительное удлинение – 130%, теплостойкость по Вика – 160°C, температура плавления – 169°C, плотность – 903 кг/м³, кристалличность – 65%, ПТР равен 3,6 г/10 минут.

Компабилизатор (ППМА) – функционализированный малеиновым ангидридом (МА) полипропилен – Exxelor PO1020 для полипропилена. Степень прививки МА в составе ПП составляет 5,6% масс.

С целью модификации свойств вышеуказанных полиолефинов в их состав на горячих вальцах при температуре 180°C вводили вначале до 5,0% масс. ППМА, а затем в расплавленную полимерную смесь по частям добавляли наночастицы алюминия (Ал) или меди. Количество металла в составе ПЭВП варьировали в пределах 1, 3, 5, 10, 20, 30% масс.

Размер частиц металла определяли на приборе модели STA PT1600, Linseiz, Германия.

В качестве металлического наполнителя использовали алюминиевую пудру (Ал) с размером наночастиц 60–80 нм и медь с размером наночастиц 100 нм.

Теплостойкость определяли по методу Вика.

Разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении и относительное удлинение полиолефинов и их нанокомпозитов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80, прочность на изгиб – по ГОСТ 9550-81.

ПТР полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (Instron, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

Температуру плавления оценивали по данным дериватографического анализа системы Паулик, Паулик и Эрдей.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приводятся результаты исследования влияния наночастиц Ал на прочностные характеристики нанокомпозитов ПП. Сопоставительный анализ данных, приведенных в этой таблице, показывает, что введение наночастиц Ал в состав ПП приводит к определенному изменению свойств нанокомпозитов. Максимальное значение прочностных характеристик при растяжении образцов достигается при 5,0% масс. содержании Ал. Дальнейшее возрастание концентрации Ал приводит к резкому ухудшению свойств. При концентрации Ал 20% масс. и выше нанокомпозит становится хрупким и теряет способность к удлинению (образцы 8, 9). Сам факт равенства разрушающего напряжения с пределом текучести при растяжении подтверждает отсутствие у образцов относительного удлинения.

Максимальное значение предела прочности на изгиб наступает при 20% масс. содержании Ал. Надо отметить также и тот факт, что возрастание наночастиц в составе ПП сопровождается тенденцией к некоторому повышению теплостойкости образцов. Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что введение компатибилизатора (ППМА) в состав ПП в количестве 2,0% масс. сопровождается заметным улучшением свойств нанокомпозитов. В процессе смешения компонентов смеси механизм действия ППМА проявлялся в том, что в результате охлаждения образца линейные макроцепи ПП и компатибилизатора, не содержащие полярные группы МА, участвуют в процессе кристаллизации и формировании кристаллических структурных образований. Согласно общепринятым представлениям, сегменты макроцепи, содержащие звенья МА, в процессе роста кристаллов вытесняются в межсферолитные аморфные образования [11–13]. При введении наночастиц металла процесс роста кристаллических структур ПП сопровождался также вытеснением и наполнителей в межсферолитную область. Таким образом, межсферолитное пространство нанокомпозитов представляет собой смесь проходных цепей ПП, наночастиц металла и сегментов ПП, содержащих звенья МА. Иными словами, межсферолитное пространство в рассматриваемом случае представляет собой полярную полимерную область, содержащую наночастицы металла. Исходя из принципа «подобное растворяется в подобном», наночастицы Ал равномерно диспергируются в ограниченном межсферолитном пространстве. При избытке наночастиц подвижность «проходных цепей» в аморфном пространстве ухудшается, что определенным образом оказывается на снижении относительного удлинения нанокомпозитов, вплоть до их хрупкого разрушения (образцы 7, 8, 9, 15, 16).

Концентрация наночастиц Ал оказывает влияние и на ПТР нанокомпозитов. Так, например, было установлено, что с увеличением концентрации Ал в пределах 0, 1,0, 3,0, 5,0, 10, 15, 20, 30% масс. значение ПТР образцов изменяется в следующей последовательности: 3,6, 4,0, 3,1, 2,5, 1,3, 0,66, 0,12 г/10 минут. Полученные данные позволяют утверждать, что с увеличением концентрации наночастиц Ал наблюдается закономерное снижение текучести

расплава нанокомпозитов. Наряду с этим найдено, что температура плавления нанокомпозитов практически остается неизменной до 15% масс. содержания Ал и составляет 169°C. При более высокой концентрации наполнителя величина этого показателя повышается всего лишь на 1,0°C и составляет 170°C.

Представлялось интересным рассмотреть влияние серы на изменение физико-механических характеристик нанокомпозитов с 5,0 и 10% масс. содержанием Ал (образец 17, 18). Анализируя данные, приведенные в таблице 1, можно заметить, что в целом наблюдается некоторое улучшение свойств нанокомпозитов. Обусловлено это обстоятельство тем, что образование редкосетчатой структуры в данном случае стимулирует равномерное диспергирование наночастиц в межсферолитном пространстве. Повышение прочностных характеристик, теплостойкости нанокомпозитов и относительного удлинения в сравнении с аналогичными, но несшитыми нанокомпозитами (образцы 12, 13) является подтверждением самого факта формирования редкосетчатой пространственной структуры. Повышение прочностных свойств может быть напрямую связано со сшивкой и концентрированием сеточной структуры в межсферолитной области, сопровождающейся в конечном итоге упрочнением этих образцов. Как и следовало ожидать, в результате влияния серы в образцах с 5,0 и 10% масс. содержанием Ал установлено повышение температуры плавления от 169 до 171°C.

В таблице 2 приводятся результаты исследования физико-механических свойств нанокомпозитов на основе ПП и меди, концентрацию которой варьировали в интервале 1,0–30% масс. Важно было выявить закономерность изменения свойств нанокомпозитов и отличительные особенности этих изменений. Сопоставляя данные, приведенные в этой таблице, можно заметить, что с увеличением содержания меди наблюдается возрастание разрушающего напряжения и предела текучести при растяжении с максимумом при 5,0% масс. ее концентрации. Этот максимум достигается и в присутствии ППМА. Аналогичная зависимость была установлена нами и при исследовании нанокомпозитов ПП с Ал – содержание наполнителя 5,0% характеризует ту пороговую концентрацию наночастиц металла, при которой полимерный композит достигает своего предельного насыщения.

При 20 и 30% масс. содержании меди образцы 8 и 9 приобретают хрупкость, что сказывается на резком ухудшении прочностных характеристик нанокомпозитов. И в данном случае введение компатибилизатора ППМА приводит к заметному улучшению свойств нанокомпозитов. Совершенно очевидно, что эффект улучшения свойств достигается за счет хорошей смешиваемости и технологической совместимости металло-полимерных систем.

С целью частичной вулканизации смешиваемых компонентов смеси в качестве сивающего агента использовали серу. Анализируя приведенные в таблице 2 данные, можно установить, что после серной вулканизации свойства нанокомпозитов улучшаются. Выше были даны подробные интерпретации обнаруженным закономерностям, поэтому повторно не будем останавливаться

Таблица 1. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПП, ППМА и Ал.

№	Состав композита, %	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °C	Прочность на изгиб, МПа
1	ПП	34,9	33,0	130	160	35,0
2	ПП + 2ППМА	34,2	32,5	140	160	34,6
3	ПП + 1Ал	35,0	33,4	120	160	37,0
4	ПП + 3Ал	36,2	35,1	65	160	37,7
5	ПП + 5Ал	37,1	36,2	50	162	38,0
6	ПП + 10Ал	34,4	34,0	25	163	39,2
7	ПП + 15Ал	30,3	30,2	10	164	40,5
8	ПП + 20Ал	26,7	26,7	—	165	39,3
9	ПП + 30Ал	25,6	25,6	—	166	38,5
10	ПП + 2ППМА + 1Ал	35,7	34,0	125	160	38,6
11	ПП + 2ППМА + 3Ал	36,9	35,8	85	160	39,2
12	ПП + 2ППМА + 5Ал	38,4	37,7	70	160	40,4
13	ПП + 2ППМА + 10Ал	36,2	35,8	45	162	41,5
14	ПП + 2ППМА + 15Ал	32,6	32,1	25	163	43,2
15	ПП + 2ППМА + 20Ал	29,5	29,1	15	164	43,4
16	ПП + 2ППМА + 30Ал	27,8	27,8	10	165	40,0
17	ПП + 2ППМА + 5Ал + 5С	39,4	38,5	85	162	42,2
18	ПП + 2ППМА + 10Ал + 5С	37,5	37,0	60	164	43,3

С – сера, Ал – алюминий

Таблица 2. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПП, ПЭМА и меди.

№	Состав композита, %	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °C	Прочность на изгиб, МПа
1	ПП	34,9	33,0	130	160	35,0
2	ПП + 2ПЭМА	34,2	32,5	140	160	34,6
3	ПП + 1Cu	34,8	33,7	110	160	37,2
4	ПП + 3 Cu	36,0	34,8	60	160	38,0
5	ПП + 5 Cu	37,2	35,9	55	161	38,5
6	ПП + 10 Cu	35,1	34,6	20	162	39,4
7	ПП + 15 Cu	30,0	29,8	10	164	40,0
8	ПП + 20 Cu	26,2	26,2	—	164	39,1
9	ПП + 30 Cu	25,2	25,2	—	165	37,2
10	ПП + 2ППМА + 1 Cu	35,3	34,3	115	160	38,3
11	ПП + 2ППМА + 3 Cu	36,2	35,1	80	160	38,5
12	ПП + 2ППМА + 5 Cu	37,8	37,0	65	160	39,7
13	ПП + 2ППМА + 10 Cu	36,4	35,6	40	161	40,8
14	ПП + 2ППМА + 15 Cu	32,0	31,8	25	162	42,5
15	ПП + 2ППМА + 20 Cu	27,7	27,3	10	164	42,8
16	ПП + 2ППМА + 30 Cu	27,8	27,5	10	165	40,2
17	ПП + 2ППМА + 5 Cu + 5C	38,9	38,2	80	163	42,7
18	ПП + 2ППМА + 10 Cu + 5C	37,8	36,9	55	164	43,6

С – сера, Cu – медь.

на особенностях процесса редкосетчатой вулканизации. Следует, однако, отметить, что, как и в случае введения Ал, использование наночастиц меди также приводит к заметному снижению ПТР образцов. Так, например, если для исходного ПП значение ПТР равно 3,6 г/10 мин., то после вулканизации медьюсодержащих нанокомпозитов величина этого показателя в образцах с 5,0 и 10% масс. снижается соответственно до 2,9 и 1,8 г/10 мин. Полученные данные позволяют утверждать, что разработанные металлонаполненные композиты могут перерабатываться как экструзией, так и литьем под давлением.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что сравнительно высокими значениями прочностных характеристик обладают нанокомпозиты с 5,0% масс. содержанием меди и алюминия.

Использование компатибилизатора – ППМА – позволяет существенным образом улучшить комплекс физико-механических характеристик нанокомпозитов.

Серная вулканизация металлысодержащих полимерных систем в определенной степени снижает хрупкость нанокомпозитов, повышает прочностные и теплофизические свойства.

Литература

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
- Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, С. 32–41.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 232 с.
- Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера, //Материаловедение, 2019, №1, с. 3–9.
- Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы, 2015, №9–10, с. 29–36.
- Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mamadli U.M., Martinova Q.S. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. // American Scientific Journal, №4 (4), 2016, p. 60–65.
- Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Косева Н.С., Гаджиева Р.Ш. Физико-механические свойства композитов на основе везувиана и сополимера этилена с бутиленом. // Перспективные материалы, 2019, №3, с. 47–53.
- Kakhramanov N.T., Allakhverdieva Kh.V., Abdullin M.I., Mustafayeva F.A. Influence of the aluminum powder concentration on the mechanism and kinetic regularities of the crystallization of composites based on low density polyethylene.// Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol., 2020, V. 63, N2, p. 77–83.
- Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных //Материаловедение, 2018, №8, с. 23–28.
- Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах. // Пластические массы, 2014, №5–6, с. 7–9.
- Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель. //Материаловедение, 2019, №7, с. 19–22.
- Рудакова Т.А. Евтушенко Ю.М. Григорьев Ю.А. Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органомонтмориллонитом. //Все материалы. Энциклопедический справочник, 2018, №8, с.12–16.
- Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов, 2019, №3, с. 37–46.