

Кинетические закономерности кристаллизации нанокompозитов на основе полипропилена и термозолы бытовых отходов

Kinetic regularities of crystallization of nanocomposites based on polypropylene and municipal waste ash

Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, А.А. ГАСАНОВА¹, Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА¹, О.М. ГУЛИЕВА²

N.T. KAKHRAMANOV¹, A.A. GASANOVA¹, KH.V. ALLAHVERDIYEVA¹, O.M. GULIEVA²

¹ Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджана, г. Сумгайыт

² Азербайджанский медицинский университет, г. Баку

¹ Institute of Polymeric Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Sumgayit

² Azerbaijan Medical University, Baku

najaf1946@rambler.ru

Исследовано влияние содержания термозолы переработки бытового мусора в полипропилене на зависимость удельного объема от температуры, температуру стеклования, изменение «свободного» и «занятого» удельного объема и механизм кристаллизации нанокompозитов на их основе.

Ключевые слова: dilatometрия, кристаллизация, нанокompозит, фазовый переход первого рода, термозола, полипропилен

The influence of the content of ash from the processing of municipal waste in polypropylene on the dependence of the specific volume on temperature, the glass transition temperature, the change in the “free” and “occupied” specific volumes, and the mechanism of crystallization of nanocomposites based on them have been studied.

Keywords: dilatometry, crystallization, nanocomposite, first-order phase transition, municipal waste ash, polypropylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-30-32

Полиолефины находят широкое применение в различных областях техники и технологии промышленного производства. Обусловлено это обстоятельство тем, что полиолефины обладают высокими физико-механическими, теплофизическими свойствами и отличаются легкостью переработки методами литья под давлением, экструзии, вакуум-пневмоформования, прессования и т.д. [1–3]. В совокупности все эти особенности свойств полиолефинов открыли широкую перспективу их практического использования в качестве конструкционного материала. Вместе с тем, значительное внимание уделяется проблемам, связанным со снижением себестоимости полиолефинов путем использования дешевых наполнителей – отходов производств. Последние годы мы не раз показывали, что зола бытовых отходов, получаемая на Балаханском мусороперерабатывающем заводе г. Баку, содержит ряд микроэлементов, способствующих улучшению свойств полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полипропилена (ПП) [4]. Однако несмотря на это, в литературе недостаточное внимание уделяется изучению вопросов, связанных с исследованием процесса кристаллизации нанокompозитов в зависимости от содержания различных производственных отходов. С практической точки зрения исследование кинетических закономерностей процесса кристаллизации наполненных полиолефинов является важным при подборе режима охлаждения композитов [5, 6].

В связи с этим целью данной работы является исследование влияния содержания золы на процесс кристаллизации и механизм формирования кристаллических структурных единиц.

Экспериментальная часть

Изотактический полипропилен марки HP500M (SOCAR–POLYMER) – разрушающее напряжение 33,0 МПа, относительное удлинение 30%, теплостойкость по Вика 160°C, температура плавления 169°C, плотность 903 кг/м³, кристалличность 65%, показатель текучести расплава 3,6 г/10 мин.

Компатибилизатор (ППМА) – функционализированный малеиновым ангидридом (МА) полипропилен марки Ehxellog PO1020 для введения в состав наполненных композитов ПП. Степень прививки МА в составе ПП составляет 5,6% масс., ПТР равен 8,6 г/10 мин. В дальнейшем функционализированный полипропилен будет показан как ПП*.

В качестве наполнителя использовали термозолу (ТЗ), полученную при 1200°C в термopечи Балаханского мусороперерабатывающего завода г. Баку [8].

Минералогический состав ТЗ, в процентах: кварц – 7,0, кальцит – 54, ангидриды – 15, иллит – 7,0, NaCl – 4,0, Ca(PO₄)_{5,64} (CO₃)_{0,66} (OH)₃ – 10, Fe₂O₃ – 3,0.

Химический состав золы ТЗ, в процентах: Na₂O – 0,42, MgO – 0,78, Al₂O₃ – 12,43, SiO₂ – 25,37, P₂O₅ – 2,07, SO₃ – 6,77, K₂O – 1,24, CaO – 41,23, TiO₂ – 0,66, MnO – 0,14, Fe₂O₃ – 5,2, Cr – 1,92.

Размер частиц ТЗ определяли на лазерном дифракционном анализаторе модели Mastersizer-3000 (Malvern), он составлял 75–110 нм. В основе метода лежит измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Диапазон определения размера частиц 0,01–3000 мкм.

Наночастицы термозолы получали на аналитическом приборе А-11 при скорости вращения ротора 30000 об/мин.

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

Нанокompозиты на основе ПП и термозолы получали путем смешения на вальцах при температуре 190°C. После расплавления ПП на вальцах в течение 8 мин термозолу вводили по частям. На основе полученного полимерного композита прессовали пластины толщиной 2 мм при температуре 190°C. Выдержка под давлением 90 МПа осуществлялась в процессе охлаждения от 190 до 50°C.

Результаты и их обсуждение

Следует принять во внимание, что ПП относится к числу неполярных полимеров, и поэтому отсутствие необходимой совместимости с полярными наночастицами ТЗ не приводит к улучшению свойств. В связи с этим в данной работе используется функционализированный полипропилен (ПП*).

На рис. 1 приведены результаты исследования закономерности изменения удельного объема от температуры нанокompозитов на основе ПП* и ТЗ в режиме ступенчатого охлаждения от 210°C до комнатной температуры. Анализируя dilatометрические кривые на этом рисунке, можно заметить, что с увеличением содержания наполнителя в составе ПП* наблюдается общая тенденция к

снижению удельного объема или же возрастанию плотности нанокомпозитов. Введение 5,0% масс. содержания ТЗ в состав ПП* лишь незначительно сказывается на характере изменения кривых. Как видно из рис. 1, введение 10% масс. ТЗ и более в состав ПП* приводит к существенному снижению удельного объема. Последнее обстоятельство свидетельствует о заметном повышении плотности нанокомпозитов в межсферолитном пространстве. В нанокомпозитах, содержащих 0–20% масс. ТЗ, скачок температуры кристаллизации или фазовый переход первого рода происходит при 159°C. При содержании ТЗ в ПП* в пределах 30–40% масс. фазовый переход снижается до 154°C. Такое снижение температуры фазового перехода можно интерпретировать тем, что при высоких концентрациях ТЗ в составе ПП* проявляются стерические факторы, затрудняющие процесс кристаллизации нанокомпозитов. Рост содержания ТЗ аналогичным образом влияет на процесс кристаллизации нанокомпозитов в температурной области, лежащей ниже фазового перехода первого рода.

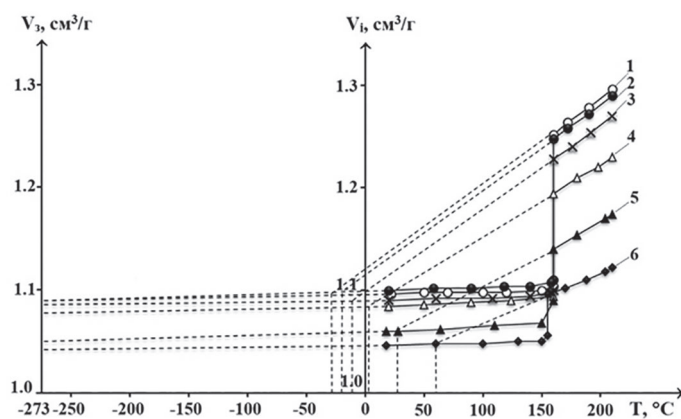


Рис. 1. Влияние концентрации термозолы на dilatометрические кривые зависимости удельного объема от температуры нанокомпозитов на основе ПП*, в %масс.: • – исходный ПП*; ▲ – ПП*+3,0; ■ – ПП*+5,0; × – ПП*+10; ○ – ПП*+20; △ – ПП*+30; □ – ПП*+40.

Метод dilatометрических исследований позволяет получить приближенную информацию и о температуре стеклования нанокомпозитов. Так, например, с увеличением содержания ТЗ в пределах: 0, 5, 10, 20, 30, 40% масс. наблюдается закономерное повышение температуры стеклования в нанокомпозитах в следующей последовательности: -22, -15, -10, 2, 28, 60°C. Из полученных данных следует, что с увеличением содержания термозолы в составе ПП* происходит закономерное повышение температуры стеклования нанокомпозитов. Это обстоятельство свидетельствует о том, что по мере наполнения полимерной матрицы ТЗ наблюдается увеличение хрупкости образцов.

Экстраполируя dilatометрические кривые на рис. 1 к абсолютной температуре (-273°C), можно определить занятый объем. Занятый объем при -273°C характеризует то состояние, когда в композите отсутствует «свободный» удельный объем. При увеличении содержания термозолы в порядке: 0, 5, 10, 20, 30, 40% масс. занятый объем изменяется в следующей последовательности: 1,092, 1,091, 1,086, 1,078, 1,049 и 1,045 см³/г. Из полученных данных следует, что с увеличением содержания термозолы занятый объем снижается. Интерпретируется это обстоятельство тем, что по мере роста концентрации термозолы, доля полимерной матрицы в нанокомпозите соответственно уменьшается, в результате чего снижается и занятый объем.

В процессе анализа структуры и свойств композитных материалов наибольший интерес представляет проведение исследований по изменению свободного удельного объема от содержания наполнителя. Свободный удельный объем (V_c) определяется из соотношения: $V_i - V_z$, где V_i – это удельный объем при данной температуре, а V_z – занятый объем. На рис. 2 приводятся кривые зависимости свободного удельного объема от температуры нанокомпозитов с различным содержанием ТЗ. Анализируя кривые на этом рисунке, можно установить, что по мере снижения температуры опыта наблюдается закономерное снижение величины свободного объема. При температуре фазового перехода первого рода наблюдается резкий скачок в уменьшении свободного объема.

Есть основание полагать, что с ростом содержания ТЗ свободный объем в полимерной матрице заполняется частицами наполнителя. В полимерной матрице свободный объем преимущественно содержится в межсферолитном аморфном пространстве. Исходя из этого, можно полагать, что в процессе кристаллизации и роста кристаллических образований частицы наполнителя выталкиваются в межсферолитное пространство, способствуя повышению плотности этого объема. Известно, что макроцепи полимеров могут принимать одновременное участие в формировании нескольких кристаллических образований, в результате которого в межсферолитной области образуются «проходные цепи», которые играют важную роль в процессе деформирования полимерной матрицы. Если кристалличность ПП* составляет 65%, то остальные 35% характеризуют степень аморфности нанокомпозитов. Поэтому, когда мы вводим в состав ПП* 30% масс. ТЗ, то это значит, что в межсферолитном пространстве содержание наполнителя будет гораздо выше. По-видимому, накапливаясь в узком межсферолитном пространстве, наночастицы ТЗ будут блокировать подвижность проходных цепей. И чем больше содержание наполнителя в композите, тем в большей степени будут создаваться условия для ограничения подвижности проходных цепей.

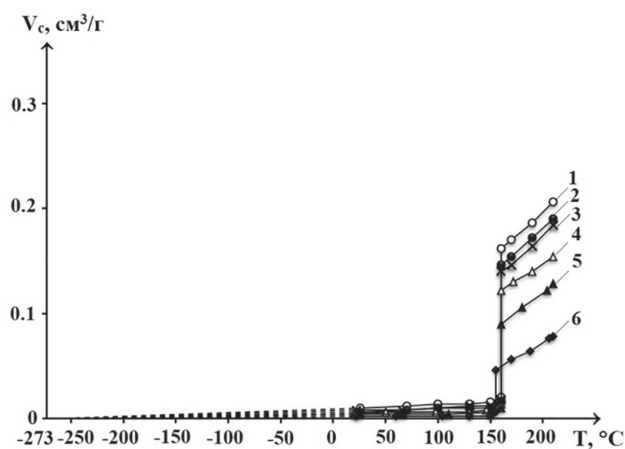


Рис. 2. Влияние концентрации ТЗ на зависимость свободного удельного объема от температуры (K) для нанокомпозитов на основе ПП*+ТЗ, в %масс.: ■ (1) – ПП*, □ (2) – 0,5; △ (3) – 1,0; ▲ (4) – 5,0; × (5) – 10; ● (6) – 20; ○ (7) – 30.

Исследование кинетических закономерностей процесса кристаллизации в области фазового перехода первого рода осуществляется на основании модели Авраами, которая неоднократно подтверждала применимость этой теории для полимерных материалов [14, 15]. Согласно этой теории, процесс кристаллизации протекает в соответствии с выражением:

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

где ϕ – часть полимера, еще не претерпевшая превращение в кристаллическую фазу; K – обобщенная константа зародышеобразования и роста кристаллов; n – постоянная, находится в пределах от 1–4 и зависит от механизма зародышеобразования и формы растущих кристаллов [14, 15].

Двойное логарифмирование уравнения Авраами позволяет получить следующее выражение:

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

Эта зависимость представляет собой прямую линию в двойных логарифмических координатах $\lg(-\ln\phi)$ от $\lg t$. На основании проведенных исследований была доказана применимость этой теории для изучения механизма кристаллизации рассматриваемых нанокомпозитов.

На рис. 3 приводится кинетическая закономерность кристаллизации нанокомпозитов ПП* с ТЗ при температуре фазового перехода первого рода. Как видно из этого рисунка, с увеличением содержания ТЗ в составе ПП* угол наклона кривых уменьшается, что свидетельствует о снижении скорости кристаллизации полимерной матрицы. В соответствии с уравнением Авраами, графически были определены значения константы зародышеобразования (K) и установлен механизм кристаллизации нанокомпозитов по тангенсу угла наклона кривых к оси абсцисс. Для исходного ПП* и

нанокмпозитов с 5,0% масс. содержанием ТЗ значение n соответственно равно 3,0 и 2,6, что соответствует трехмерному росту сферических кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации. При содержании 10–20% масс. наполнителя $n = 2,2–1,8$, что соответствует пластинчатому двухмерному росту. Образцы, содержащие 30–40% масс. ТЗ, характеризуются низкими значениями $n = 1,3–0,8$, что соответствует линейному одномерному росту кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации.

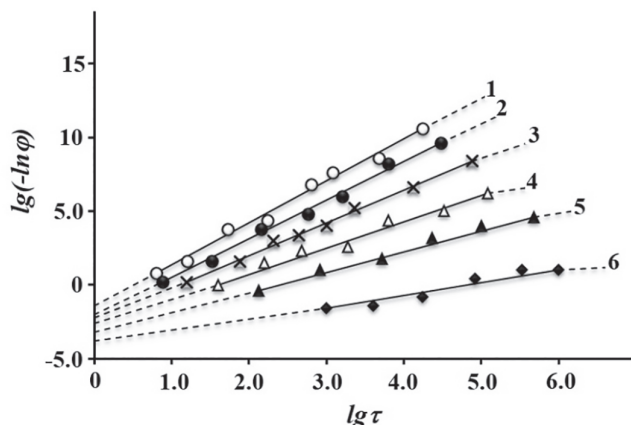


Рис. 3. Влияние концентрации ТЗ на кинетическую закономерность и механизм кристаллизации композитов на основе ПП в области фазового перехода первого рода, в % масс.: 1 – исходный ПП; 2 – 5,0; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 40.

Подставляя значения K и n каждого нанокмпозита в уравнение Авраами, можно получить следующие уравнения:

$$\lg(-\ln \phi) = -0,15 + 3,0 \lg \tau - \text{исходный ПП}$$

$$\lg(-\ln \phi) = -0,20 + 2,6 \lg \tau - \text{ПП* + 5,0\% масс. ТЗ}$$

$$\lg(-\ln \phi) = -0,23 + 2,2 \lg \tau - \text{ПП* + 10\% масс. ТЗ}$$

$$\lg(-\ln \phi) = -0,26 + 1,8 \lg \tau - \text{ПП* + 20\% масс. ТЗ}$$

$$\lg(-\ln \phi) = -0,32 + 1,3 \lg \tau - \text{ПП* + 30\% масс. ТЗ}$$

$$\lg(-\ln \phi) = -0,39 + 0,8 \lg \tau - \text{ПП* + 40\% масс. ТЗ}$$

Задаваясь временем кристаллизации, можно по представленным уравнениям определить долю незакристаллизовавшегося материала (ϕ) в нанокмпозите. Полученные результаты исследования будут полезными для специалистов при оценке приблизительного режима охлаждения изделия в процессе переработки полимеров методом литья под давлением и экструзии.

Выводы

Введение наночастиц ТЗ в состав ПП* способствует существенному изменению зависимости удельного объема от температуры. По мере увеличения содержания ТЗ в составе ПП* наблюдается общая тенденция к снижению значения удельного объема.

Если у исходного ПП* и нанокмпозитов с 5,0 до 20% масс. содержанием ТЗ фазовый переход первого рода происходит при 159°C, то у нанокмпозитов с большим содержанием наполнителя (30–40% масс) этот переход происходит при температуре 154°C.

При изучении кинетических закономерностей и механизма процесса кристаллизации при температуре фазового перехода первого рода значение постоянной (n) уменьшается с увеличением концентрации термозолы, влияя тем самым на механизм роста кристаллических образований. Для исходного ПП* и нанокмпозита с 5,0% масс. содержанием механизм роста кристаллов соответствует трехмерному росту сферических кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации. В то же время, для образцов с 10–40% масс. содержанием ТЗ механизм роста кристаллов меняется от пластинчатого двухмерного до линейного одномерного при непрерывном образовании центров кристаллизации.

Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 2009. 240 с.
2. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. Пластические массы, 2016, №1–2, с. 49–57.
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. Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mammadli U.M., Martinova Q.S. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. // American Scientific Journal, №4 (4), 2016, p. 60–65.
5. Yin, C.-L. Effect of compounding procedure on morphology and crystallization behavior of isotactic polypropylene/high-density polyethylene/carbon black ternary composites. Polym. Adv. Technol., 2012, Vol. 23, pp. 1112–1120.
6. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Тринева В.В. и др. Активность наноструктур и появление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах. // Химическая физика и мезоскопия, 2010, т. 10, №4, С.448–460.
7. Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Композиционные материалы на основе полипропилена и модифицированного Na^+ – монтмориллонита N,N-диаллиламиноизогексановой кислоты. Пластические массы, 2018, №9–10, с. 55–59.
8. Məmmədli Ü.M., Həsənova A.Ə., Qəhrəmanov N.T., Qəhrəmanlı Y.N., İsenko N.Y. Aşağısıxlıqlı polietilen əsasında dib külü ilə doldurulmuş nanokompozitlərin fiziki-mexaniki xassələrinin tədqiqi. // “Elmi məcmuələr”, Milli Aviasiya Akademiyası, 2018, №2, s.68–73.
9. Иванов В.Б., Солина Е.В. Влияние температуры на фотодеструкцию окрашенных полимеров // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2018, №9, с. 2–7.
10. Нвабунма Д., Кю Т. Композиты на основе полиолефинов. СПб: Научные основы и технологии, 2014, 744 с.
11. Yin, C.-L. Effect of compounding procedure on morphology and crystallization behavior of isotactic polypropylene/high-density polyethylene/carbon black ternary composites / C.-L. Yin, Z.-Y. Liu, Y.-J. Gao, M.-B. Yang // Polym. Adv. Technol. – 2012. – V. 23. – P. 1112–1120.
12. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов. // Нанотехника. 2006. №3(7). С. 27–35.
13. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanokompozites and the effective clay particle//Polymer. – 2004. – v. 45. – №2. – p.487–506.
14. Липатов Ю.С., Привалко В.П. О связи свободного объема с молекулярными параметрами линейных полимеров. //Высокомолек. соед., 1973, 15, №7А, с.1517–1522.
15. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Осипчик В.С. Влияние технологических параметров литья под давлением на физико-механические свойства динамических эластопластов на основе полиолефинов.// Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019, №1, с. 14–20.