

Влияние добавки органоглины на физико-механические свойства композитов ПЭНП/ПБТ

Effect of organoclay additive on the physical and mechanical properties of LDPE/PBT composites

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.Х. МАЛАМАТОВ¹, А.Х. САЛАМОВ²

T.A. BORUKAEV¹, A.KH. MALAMATOV¹, A.KH. SALAMOV²

¹ Кавардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

² Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия

¹ Kabardino-Balkar state University named H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

² Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Проведена модификация органоглиной полимерных композитов полиэтилен низкой плотности/полибутилентерефталат (ПЭНП/ПБТ) и исследованы основные физико-механические свойства полученных материалов. Обнаружено, что органоглина оказывает существенное влияние на основные свойства полимерных композитов. Показано, что такие показатели, как огнестойкость, вязкость расплава, плотность, теплостойкость и деформационно-прочностные свойства композитов, содержащих органоглину, заметно отличаются от аналогичных параметров исходного материала. При этом изменение свойств обусловлено влиянием частиц органоглины на надмолекулярную структуру композитов ПЭНП/ПБТ.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, полибутилентерефталат, композит, модификация, органоглина, свойства

The modification of low-density polyethylene/polybutyleneterephthalate (LDPE/PBT) polymer composites with organoclay was carried out and the main physical and mechanical properties of the obtained materials were studied. It has been found that organoclay has a significant effect on the basic properties of polymer composites. It is shown that such indicators as fire resistance, melt viscosity, density, heat resistance and deformation-strength properties of composites containing organoclay differ noticeably from similar parameters of the parent material. In this case, the change in properties is due to the influence of organoclay particles on the supramolecular structure of composites LDPE/PBT.

Keywords: low density polyethylene, polybutyleneterephthalate, composite, modification, organoclay, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-31-34

Введение

Один из способов получения полимерных материалов с комплексом ценных свойств – применение при создании полимерных композитов различных промышленных полимеров [1]. Такой подход позволяет получать композитные материалы с определенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, которые могут отвечать современным требованиям промышленности [2]. При этом не всегда удается получить требуемые результаты, т.е. полимерные смеси не всегда превосходят по своим характеристикам исходные полимеры [3]. Причем, как известно, большинство полимеров являются термодинамически несовместимыми [4, 5], что приводит к определенным проблемам. В таких случаях на практике используют различные добавки – совместители, которые позволяют в определенной степени решить проблему совместимости. В итоге это приводит к получению композитов, которые характеризуются нужным комплексом свойств. Однако эти улучшения не всегда удовлетворяют требованиям современной техники. Проблему решают тем, что полимерные композитные материалы, получаемые на основе промышленных полимеров, дополнительно подвергают модификации посредством введения различных добавок [6]. Модифицирующие добавки позволяют направленно изменять основные эксплуатационные характеристики композитного материала. В этом плане одной из перспективных и эффективных модифицирующих добавок, которая нашла применение в полимерной промышленности, является органо-модифицированная глина [7]. При этом добавка органо-модифицированной глины в различные полиолефины и полиэфиры приводит к заметному

изменению огнестойких, реологических и деформационно-прочностных свойств полимеров [8]. Учитывая это, целью настоящей работы было исследование влияния добавки органо-модифицированной глины на свойства полимерных композитных материалов, полученных смешением полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полибутилентерефталата (ПБТ) и совместителя.

Экспериментальная часть

Полимерные композитные материалы получали с использованием промышленных полимеров – ПЭНП марки 15813-020 (ГОСТ 16337-77) и ПБТ марки В-0 (ТУ ВУ 700117487.170-2006). Последний представлял собой модифицированный полиэфирный термоэластопласт «Беласт». Для лучшего их совмещения в полимерные смеси вводили совместитель (Совм.) Compoline (СО/LL 05). Данный совместитель производится компанией Auserpolimeri (Италия) и представляет собой полиэтилен, модифицированный малеиновым ангидридом.

В качестве добавки в полимерные системы ПЭНП/ПБТ в работе использовали две марки органо-модифицированной глины – Dallite 43В и Dallite 67G (Италия).

Для получения композитных материалов смешением соответствующих компонентов в расплаве в работе использовали одношнековый экструдер, который имел отношение $L/D = 20$. При этом экструдирование смеси проводили при трехзонном нагреве с распределением температур по зонам 180, 230 и 210 °С в I, II и III зоне соответственно. В свою очередь, выбор композитов ПЭНП/ПБТ для модификации органоглиной осуществляли исходя из предварительных испытаний. Содержание органоглины в композитах ПЭНП/ПБТ варьировали от

1 до 3 масс.%. Полученные экструдаты композитов затем использовали для изготовления литьем под давлением соответствующих образцов, которые использовали для определения основных характеристик: огнестойкость, физико-механические свойства. При этом огнестойкость образцов оценивали по такому показателю, как продолжительность самостоятельного горения образца (ГОСТ 21207.83). Для этого изготовленные пластинки на основе полученных композитов размером 100×10×1 мм закрепляли в горизонтальном положении и поджигали с помощью газовой горелки, пламя которой было под углом 45±1°. Через 10 секунд горелку выключали и одновременно включали секундомер для измерения продолжительности самостоятельного горения пластинки.

Для измерения показателя текучести расплава (ПТР) композитов использовали пластометр ИИРТ-М с диаметром капилляра 2 мм. При этом использованная нагрузка составляла 2,16 кг, а температура измерения для ПЭНП – 190°C, для композитов – 230°C.

Теплостойкость композитов определяли по методу Вика согласно ГОСТ 15088-83 (СТ СЭВ 3760-82). Для испытаний использовали пластинки толщиной 3,0–6,4 мм с размером поверхности не менее 10 мм по длине стороны прямоугольника или диаметра круга.

Для оценки деформационно-прочностных свойств композитов использовали разрывную машину марки GT-2000 (ГОСТ 4648-71). Размеры образцов, методика подготовки и измерения соответствовали ГОСТ 11262-80.

Определение ударной вязкости по Изоду проводили с использованием установки Gotech Testin Machin GT-7016-A3, которая соответствует ГОСТ 19109-84 (ИСО 180-82). Образцы для испытаний (не менее десяти для каждого материала) представляли собой бруски с размерами 80×10×4 мм (ГОСТ 19109-84) с надрезом и без надреза. Тип надреза соответствовал ГОСТ 19109-84 (клиновидный надрез под углом в 45° глубиной 0,85±0,05мм).

Оценку твердости композитов проводили с помощью твёрдомера модели OS-2. При этом кончик индентора находился на расстоянии не менее 12 мм от края образца. К опорной поверхности прикладывали давление, достаточное для обеспечения надёжного контакта с образцом, и снимали показания индикаторного устройства через 15±1 сек. При необходимости можно провести мгновенное измерение. Для этого показание индикатора снимают в течение 1 сек после прижатия опорной поверхности к образцу. В этом случае записывается максимальное значение, которое покажет индикатор дюрومتра. Для точности измерения проводили пять измерений твёрдости в разных местах поверхности образца, но на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения, и определяли среднее значение.

Результаты и их обсуждение

Исследование продолжительности горения композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Глина показало, что введение глины в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к увеличению продолжительности горения образцов (табл. 1).

Таблица 1. Продолжительность горения композитов.

№ п/п	Образцы	Продолжительность горения, с
1	ПЭНП/ПБТ	112
2	53,5% ПЭНП + 33,5% ПБТ + 10% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	183
3	72% ПЭНП + 21% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	184
4	89% ПЭНП + 4% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 43B)	146
5	89,5% ПЭНП + 4,5% ПБТ + 5% Совм. + 1% Гл. (Dallite 43B)	140
6	78,5% ПЭНП + 13,5% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 67G)	139
7	79% ПЭНП + 14% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 67G)	135

Важно отметить различие процесса горения исходных и модифицированных композитов. В частности, в процессе горения образцов на основе исходных полимеров происходит

образование и капание расплава материала. В отличие от них, образцы композитов, содержащие органоглину, горят без образования капель расплава материала, и что немаловажно – количество выделяющегося дыма значительно меньше. Такое поведение композитов с органоглиной, очевидно, связано с образованием на поверхности материала коксовой корки, которая и изменяет процесс горения [9]. Так, коксовая корка будет препятствовать выходу горючих продуктов в газовую фазу и поступлению горючих газов в пламенную зону. В результате этого скорость распространения пламени снижается, что приводит к увеличению продолжительности горения материала.

Следует отметить, что введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит не только к изменению огнестойкости материала, но и к изменению основных физико-механических характеристик композитов (табл. 2–4). Так, исследование изменений поведения расплавов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показало увеличение вязкости образцов при введении глины. При этом значение теплостойкости композитов ниже, чем у исходного ПЭНП, и практически на уровне теплостойкости исходного ПБТ (табл. 2).

Таблица 2. ПТР и твердость композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	ПТР, г/10 мин	Теплостойкость по Вика, °С
1	ПЭНП	2,3*	116
2	ПБТ	25,3	94
3	53,5% ПЭНП + 33,5% ПБТ + 10% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	2,0	86
4	72% ПЭНП + 20% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	4,8	88
5	89% ПЭНП + 4% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 43B)	10,8	89
6	89,5% ПЭНП + 4,5% ПБТ + 5% Совм. + 1% Гл. (Dallite 43B)	8,9	78
7	78,5% ПЭНП + 13,5% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 67G)	9,4	84
8	79% ПЭНП + 14% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 67G)	13,2	94

*температура 190°C, нагрузка 2,16 кг.

Как видно из таблицы, значение ПТР композитов увеличивается с уменьшением содержания ПБТ и глины. Это обусловлено увеличением подвижности макромолекул, т.е. увеличение доли ПЭНП в композитах приводит к росту доли более подвижных макромолекул или участков цепи макромолекул в композитах [10]. Причем количества частиц наноглины недостаточно для торможения этой подвижности, наоборот, они при этих концентрациях склоны к более равномерному распределению в матрице, не создавая препятствий молекулярным движениям. Эти рассуждения косвенно подтверждают результаты исследований теплостойкости композитов (табл. 2). В частности, теплостойкость композитов ниже, чем аналогичные показатели исходных полимеров (табл. 2). При этом изменение содержания ПБТ в композитах так не сказывается, как концентрация глины. Видно, что при снижении содержания глины в композитах теплостойкость увеличивается незначительно.

В работе показано, что введение органоглины в композиты ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к изменению не только тепло-физических характеристик, но и к изменению физико-механических свойств материала. Так, при сравнении значений твердости композитов обнаружено, что композиты ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. заметно отличаются от исходных полимеров. При этом твердость композитов зависит не только от содержания органоглины, но и от содержания ПБТ в композитах (табл. 3).

Из таблицы 3 видно, что при уменьшении содержания ПБТ наблюдается снижение твердости материала. Причем не только уменьшение содержания ПБТ, но и снижение концентрации органоглины приводит к некоторому уменьшению твердости композитов. Такое снижение твердости композитов, очевидно, обусловлено увеличением доли менее плотной фазы – ПЭНП и возникающей структурной неоднородностью системы.

Таблица 3. Плотность и твердость композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	ρ , г/см ³	Твердость по Шору	
			1 с	15 с
1	ПЭНП	0,921	54	44
2	ПБТ	1,302	63	60
3	53,5% ПЭНП + 33,5% ПБТ + 10% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	0,981	66	53
4	72% ПЭНП + 20% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	1,033	64	49
5	89% ПЭНП + 4% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 43B)	0,940	45	35
6	89,5% ПЭНП + 4,5% ПБТ + 5% Совм. + 1% Гл. (Dallite 43B)	0,930	46	35
7	78,5% ПЭНП + 13,5% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 67G)	0,970	47	37
8	79% ПЭНП + 14% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 67G)	0,960	46	37

Следует заметить, что характер изменений плотности композитов схож с характером изменения твердости (табл. 3). Так, значение плотности композитов выше, чем аналогичный показатель исходного ПЭВП, но ниже плотности ПБТ. Такое значение показателей твердости и плотности образцов можно объяснить тем, что ПЭНП обладает меньшей вязкостью, и большая часть частиц органоглины в первую очередь концентрируется в фазе данного полимера в композитах. Концентрирование наполнителя – органоглины – в полиэтиленовой фазе в композитах обусловлено тем, что исходные полимеры обладают различной вязкостью, при их смешении большей сдвиговой деформации подвергается полимер с меньшей вязкостью – ПЭНП, что сопровождается увеличением его контакта с частицами наполнителя. В свою очередь, это приводит к улучшению смачиваемости частиц органоглины полимером и увеличению доли частиц добавки в полиолефиновой фазе. Такое неравномерное распределение частиц органоглины по полимерным составляющим композитов, очевидно, и приводит к заметному изменению надмолекулярной структуры полиолефиновой фазы, что отражается на морфологии материалов.

Исследование деформационно-прочностных характеристик композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показало, что механические свойства исходного композита заметно изменяются при введении органоглины. Причем заметные изменения наблюдали для всех составов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Сравнительная характеристика механических свойств полимерных композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. приведена в таблице 4. Из таблицы видно, что модуль упругости при изгибе композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. выше, чем аналогичный показатель исходных полимеров – ПЭНП и ПБТ. Увеличение значений модуля при изгибе связано с особенностями распределения частиц органоглины в смеси ПЭНП/ПБТ/Совм. Очевидно, частицы органоглины способствуют усилению межмолекулярных взаимодействий исходных полимеров, что приводит к формированию иной надмолекулярной структуры, т.е. более плотной упаковки макромолекулярных зацеплений [11]. В свою очередь, такие структурные изменения приводят к уменьшению времени до разрушения. Такое уменьшение времени до разрушения приведет и к снижению времени до протекания процессов релаксации, которые происходят в материале при нагружении. Так, чем меньше времени до протекания релаксационных процессов и меньше степень их завершенности, тем выше значения модуля упругости композитов [12]. При этом материал меньше будет подвергаться деформации.

Следует отметить, что модуль упругости композитов, найденный при растяжении, не всегда превосходит его значения для исходных полимеров. Причем модуль упругости композитов при растяжении заметно зависит от содержания ПБТ. В частности, уменьшение содержания ПБТ в композитах – ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. приводит к заметному снижению модуля упругости при растяжении. Это можно объяснить тем, что увеличение полиэтиленовой фазы в композитах приводит к снижению жесткости композитов, которая оказывает влияние на деформационное поведение материала.

Таблица 4. Механические свойства композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	$E_{и}$, МПа	$E_{р}$, МПа	$\sigma_{р}$, МПа	$\epsilon_{р}$, мм	$A_{р}$, кДж/м ²
2	ПБТ	85	27000	18	70,0	12,3
3	53,5% ПЭНП + 33,5% ПБТ + 10% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	345	318	12	10,0	8,9
4	72% ПЭНП + 20% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	267	232	14	39,0	12,9
5	78,5% ПЭНП + 13,5% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 67G)	182	160	12	73,3	н.р.
6	79% ПЭНП + 14% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 67G)	177	146	12	68,3	н.р.
7	89% ПЭНП + 4% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 43B)	133	119	12	88,1	н.р.

Как было сказано выше, увеличение полиолефиновой фазы в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. оказывает определенное влияние на распределение частиц органоглины. В частности, частицы органоглины, располагаясь в большей степени в полиолефиновой фазе композитов и изменяя ее структуру, определяют значения модуля упругости при изгибе. Однако существенных изменений в прочности при разрыве и деформации композитов не обнаружено (табл. 4). Данные показатели композитов остаются на уровне исходных полимеров. При этом нельзя не заметить характер изменения ударной вязкости композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Как видно из таблицы 4, композиты при содержании ПБТ меньше 15 масс.% практически не разрушаются, т.е. энергия разрушения данных композитов выше 120 кДж/м². Такое изменение ударной вязкости композитов можно объяснить их надмолекулярной структурой. В частности, при кристаллизации ПЭНП и ПБТ, которые имеют разные $T_{пл}$ и скорость кристаллизации, введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к тому, что частицы органоглины принимают активное участие в процессах формирования структуры и свойств межфазного слоя, который образуется при смешивании двух несоместимых полимеров – ПЭНП и ПБТ. Очевидно, частицы органоглины снижают свободный объем в межфазном слое, формируя менее дефектную структуру [13]. Это приводит к улучшению диссипативных возможностей композитных материалов. Результаты структурных изменений в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл., происходящих как внутри каждой фазы, так и в межфазном слое в целом, определяют основные физико-механические характеристики материала.

Заключение

Результаты исследования огнестойкости, реологических и деформационно-прочностных свойств композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показывают, что введение добавки органомодифицированной глины в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к улучшению ее основных физико-механических характеристик. В частности, наблюдается повышение огнестойкости и теплостойкости, а также улучшение технологических и деформационно-прочностных характеристик материала.

Литература

1. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Междун. журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №5 (часть 1). С. 245–256.
2. Ершов О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Междун. журнал прикладных и функциональных исследований. 2015. №4 (часть 1). С.14–18.
3. Чуков Н.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Микитаев А.К. Смеси полимеров на основе полипропилена // Российский хим. журнал. 2015. Т.59. №4. С. 114–125.

4. Полимерные смеси. Т.1: Систематика // Под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. Под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 618 с.
5. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: ЭЛМ, 2013 152 с.
6. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Повышение огнестойкости полибутилентерефталата (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 58–64.
7. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева М.Н., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. №3. С. 2–3.
8. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин // Электронный журнал «Исследовано в России». 2004/083 С. 912–922.
9. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилентерефталата и органомодифицированного монтмориллонита // Современные проблемы науки и образования. 2013. №3, URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=9316>.
10. Maiti S.N., Misra A. Poly(butylenterephthalate)/High Density Polyethylene Alloys. Mechanical Properties and Rheology // J. of Applied Polym. Sci. 1992. Vol.45. P. 1837–1847.
11. Bruggen E.P.A., Koster R.P., Picken S.J., Ragaert K. Influence of Processing Parameters and Composition on the Effective Compatibilization of Polypropylene–poly(ethyleneterephthalate) Blends // International Polymer Processing. 2016. Vol.31. №2. P. 179–187.
12. Диканова Н.С., Мацевич А.В., Коврига О.В., Аскадский А.А., Кравченко Т.П., Аристов В.М. Исследование релаксационных механических свойств нанокompозитов на основе ПЭНД // Пластические массы. 2017. №3–4. С. 14–18.
13. Шомахов А.В., Аль Хауляни Ясер Файсал Мохамед, Тхакахов Р.Б. Влияние природной органоглины («Нальчикин») на структуру и прочность смесей на основе кристаллизующихся полимеров // Computational nanotechnology. 2016. №3. С. 242–248.