

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНОГЛИН

Ибрагимов Ж.К., Яхшиликков К.У.

Джизакский политехнический институт, г.Джизак ул. Ислам Каримов дом 4.

Аннотация: Проведены исследования по выявлению условий формирования нанокompозитов на основе изотактического полипропилена (ПП), малеинизированного ПП (ППМА) и их смесей с модифицированным монтмориллонитом (ММТ Cloisite 20A). Выявлены условия формирования эксфолированных и интеркалированных нанокompозитов в зависимости от концентрации Cloisite 20A и соотношения составов ПП/ППМА. Обнаружено усиление по модулю упругости для эксфолированных нанокompозитов более чем на 40 % при сохранении относительного удлинения при разрушении.

Ключевые слова: изотактический полипропилен, малеинизированный полипропилен, монтмориллонит Cloisite 20A, эксфолированные и интеркалированные нанокompозиты, модуль упругости, относительное удлинение при разрушении.

Abstract: Investigations are presented to identify the conditions of formation nanocomposites based on isotactic polypropylene (PP), maleinized PP (PPMA) and their mixtures with modified montmorillonite, Cloisite 20A (MMT Cloisite 20A). The conditions for the formation of exfoliated and intercalated nanocomposites were determined depending on the Cloisite 20A concentration and the PP/PPMA composition ratio. An increase in the modulus of elasticity for exfoliated nanocomposites by more than 40% was found while maintaining the relative elongation at break.

Keywords: isotactic polypropylene, maleinized polypropylene, Cloisite 20A montmorillonite, exfoliated and intercalated nanocomposites, elastic modulus, elongation at break.

Благодаря химической стойкости, высокой деформативности, хорошей перерабатываемости полипропилены находят широкое применение в различных сферах производства [1-4]. В тоже время низкая термическая

стабильность, средние показатели по модулю упругости, горючесть, ограничивают возможности их применения в качестве конструкционных материалов [5-7]. Некоторые перечисленные недостатки легко устранимы при введении дисперсных неорганических наполнителей, как каолин, карбонат кальция, кварцевый песок, волластонит, рубленые стеклянные и углеродные волокна и др. Однако, для усиления ряда упруго - прочностных характеристик, требуются высокие уровни наполнения в ущерб деформационным свойствам.

В качестве исходного материала были использованы полипропиленовые (ПП) гранулы J-150, полученные с участием катализатора Sigler-Natt в газохимическом комплексе СП «Uz-Kor Gaz», Республика Каракалпакстан, со следующими свойствами: показатель текучести расплава (ПТР) 8 -12 г/10 минут; $\rho_{(ам)}=0,85$ г/см³; $\rho_{(кр)}=0,95$ г/см³; $\rho_{(среднее)}=0,90$ г/см³. Для улучшения совместимости ПП с ММТ использовали ПП, модифицированный малеиновым ангидридом (ППМА), содержание малеинового ангидрида 0,25%. Для получения нанокомпозитов ПП и Cloisite 20A сушили в вакуумной печи при 70° С в течение 3 часов до полного удаления влаги. Композиты получали на пластографе Брабендера (Plasticorder Brabender OHG DUISBURG (Германия)) в течение 15 минут, при 50 об/мин и температуре 180 ± 5 °С.

Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли CuK_α -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 8 mA, 14 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 2 до 30°. Расстояние между слоями $d_{[001]}$ определялась по закону Вульфа-Брегга: $2d\sin\theta = n\lambda$.

Физико – механические исследования. Диаграммы растяжения образцов определяли на универсальной испытательной машине Instron 3366 (USA) в режиме одноосного растяжения с установленной скоростью деформирования в соответствии с требованиями, ASTM D638-99 «Стандартный метод испытаний для прочностных свойств пластиков».

Для анализа использовали не менее пяти образцов исследуемого материала, выполненных в виде двухсторонних лопаток толщиной 2 мм. Скорость деформации образцов составляла 50 мм/мин.

Рассмотрим сначала структурообразование на составах композиций ППМА с Cloisite 20A 97/3, 95/5, 93/7 % вес. соответственно.

В общем случае структура таких композиции представляет собой неоднородную морфологию, помимо частично интеркалированных и эксфолированных образований в составе композита присутствуют первичные частицы алюмосиликата не претерпевшие изменений. Дифрактограммы рентгеновских лучей на исследованных образцах представлены на рис 1. Как видно в дифракционном спектре модифицированного монтмориллонита Cloisite 20A наблюдается рефлекс [001] при $2\theta=3,6^\circ$, соответствующий межплоскостному расстоянию $d_{[001]}=2,3\text{нм.}$, тогда как для исходного немодифицированного Na ММТ рефлекс наблюдается при 7° с $d_{[001]}=1,26\text{ нм.}$ Введение в полярную полимерную матрицу частиц Cloisite 20A, ввиду специфических взаимодействия малеиновых групп ППМА с гидрофильной поверхностью алюмосиликата и модификатором (четвертичная аммонийная соль), способствуют диффузии макромолекул ПП в межслоевое пространство, которая завершается дальнейшим расширением последнего, вплоть до эксфолиации частиц до индивидуальных слоев. Способствуют этому процессу сдвиговые поля в камере смешения компонентов в расплаве ПП. Расширение межслоевого пространства в частицах алюмосиликата фиксируются смещением рефлекса в сторону малых углов 2θ , а для эксфолированных структур этот рефлекс практически отсутствует. Этому случаю соответствует композиция ППМА с 3% вес. содержанием алюмосиликата, т.е. формируется полностью эксфолированный нанокомпозит. Увеличение содержания наполнителя в пределах 5-7% вес приводит уже к формированию интеркалированных (смещение рефлекса к малым углам 2θ) и эксфолированных (существенное снижение интенсивности рефлекса) структур. Увеличение концентрации неминуемо приводит к агрегации частиц алюмосиликата, что ограничивает диффузию

макромолекул в это пространство. Подобная картина наблюдается и для смесей исходного изотактического полипропилена с функционализированным ПП (5-20% вес.) при введении 3% вес. Cloisite 20A. Введение малеинизированного ПП в пределах 5-20% вес. способствует формированию в целом смешанных наноструктур, при 5% вес. преимущественно эксфолиированных нанокомпозитов. Обнаруженные структуры, безусловно, должны отразиться на упруго-прочностных характеристиках композиции. Как видно из таб. 1. полностью эксфолиированная структура ППМА/ Cloisite 20A дает усиление по модулю упругости более чем на 40%, смешанные наноструктуры, формируемые при концентрациях 5 и 7% вес. наполнителя 28% и 24 % соответственно.

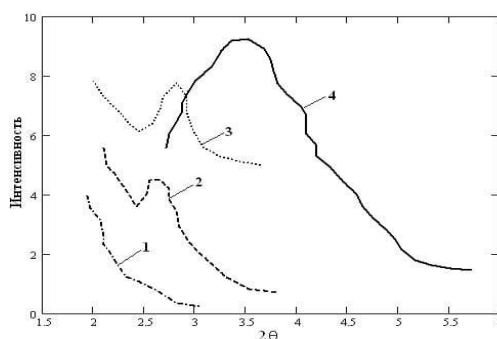


Рис. 1. Дифракция рентгеновских лучей наполненного нанокомпозита полипропилена, содержащего Cloisite 20A: 1 - 3%вес, 2 - 5%вес, 3 - 7%вес, 4 - Cloisite 20A.

Для композиции ПП/ППМА при содержании полярного компонента 5% вес. усиление по модулю упругости составляет 23% и по мере его увеличения до 20% вес. эффект усиления нивелируется по причине увеличения объемной доли низко модульного ППМА (модули упругости исходных ПП и ППМА составляют 365 и 285 МПа соответственно).

Эффекты усиления модуля упругости сопровождаются в случае композиции с ППМА заметным падением относительного удлинения при разрушении,

Прочностные характеристики нанокомпозитов на растяжение на основе полипропилена и модифицированного монтмориллонита. Таблица 1.

Наименование образца	Состав % вес	ϵ Относительное	σ Механическое	E Модуль
----------------------	--------------	--------------------------	-----------------------	----------

№			удлинение при разрушении [%]	напряжение [МПа]	Юнга [МПа]
I серия					
1	ПП(J-150)	100	10,28±0,08	37,49±0,16	364,5±3,27
2	ПП/ППИМА/Cloisite 20A	92/5/3	9,28±0,27	41,52±0,53	448,75±10,66
3	ПП/ППИМА/Cloisite 20A	87/10/3	9,52±0,44	37,72±0,31	398,5±18,35
4	ПП/ППИМА/Cloisite 20A	77/20/3	9,47±0,23	34,5±0,69	364,5±7,08
II серия					
5	ППИМА	100	9,13±0,15	26,0±0,25	285,25±4,52
6	ППИМА/Cloisite 20A	97/3	5,72±0,18	22,81±0,64	399,25±5,34
7	ППИМА/Cloisite 20A	95/5	7,45±0,75	26,34±1,35	366,75±26,25
8	ППИМА/Cloisite 20A	93/7	7,56±0,3	27,55±0,6	361,25±16,48

тогда как в нанокompозитах ПП сохраняется на уровне исходного полипропилена. Как и ожидалось, увеличение межфазной адгезии проявляется на кривых σ - ϵ увеличением максимального напряжения, требуемой для деформации композита.

Таким образом, можно констатировать, что формирование эксфолированных и интеркалированных нанокompозитов при введении малых концентрации слоистого алюмосиликата способствует усилению модуля упругости более чем на 40% при сохранении деформативности.

Проведенные исследования по выявлению необходимых условий формирования наноструктур в системах изотактический и малеинизированный полипропилен с модифицированным алюмосиликатом Cloisite 20A позволяют сформулировать следующие выводы

Литература

- [1] Gleixner G. Flame retardant PP fibres-lateat developments. Chem Fibers Int 2001;51:422–4.
- [2] Мамедова Р.Л., Багирбеков Х.В., Аббасова Н.М., Гаджиева Е.Г. Матер. Рос. конф. Актуаль. Проблемы химии высоких энергий. М.: Изд. Граница, 2015. С. 244–246.
- [3] Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Павленко В.И. Перспективные материалы. 2015. № 6. С. 25–31.