

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

С.О. Эшбекова¹, Ж.К. Ибрагимов¹, Н.Р. Ашуров², Э.О. Хакбердиев²

¹ Джизакский политехнический институт, г.Джизак ул.

Ислам Каримов дом 4.

² Институт химии и физики полимеров, г.Ташкент ул.

e-mail Jaxongir99@inbox.ru,

Phone: +99 890 265 0682,

Fax: +998 72 226 4547

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.

Введение

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.

Проблема сохранения пластичности и одновременное усиление упругих характеристик полимерной матрицы была успешно разрешена на различных полимерах с использованием подходов нанотехнологии по схеме «сверху-вниз» на

примере неорганического слоистого силиката монтмориллонита (ММТ), структура которого состоит из слоев толщиной 1 нм, разделенных объемными катионами в межслоевом пространстве [8,9] (расстояние между слоями 0,96 нм). Это пространство может быть расширено до нескольких нанометров за счет обмена катионов (Na^+ , Li^+ и др.) на углеводородную цепочку аммонийной соли [10,11].

Полярные полимеры, содержащие функциональные группы, из-за наличия специфических взаимодействий, в процессе смешения компонентов в расплаве полимера диффундируют в межслоевое пространство (МП) ММТ. В предельном варианте процесс завершается эксфолиацией частиц ММТ до индивидуальных слоев в виде дисков неправильной формы (периметр которых составляет 300-400 нм), либо система представляет собой интеркалированную структуру, макромолекулы остаются в МП ММТ.

Исходя из этих соображений, нанокompозиты классифицируют как эксфолированные, интеркалированные, интеркалированные-флокулированные. Формированию того или иного нанокompозита способствуют сдвиговые поля, создаваемые в процессе перемешивания компонентов в расплаве полимера. Для неполярных полимеров, каким является полипропилен, необходима предварительная функционализация. Создание таких наноструктур в полимерах обеспечивает рекордные показатели по модулю упругости, термостабильности и огнестойкости при сохранении исходных деформационных характеристик. В литературе имеются ряд исследований [10,12-16], проведенных на основе полипропиленов, в которых показана принципиальная возможность создания нанокompозитов с достаточно высокими показателями по твердости, термостабильности и огнестойкости. Тем не менее, ввиду того, что этапы формирования нанокompозитов напрямую зависят от множества факторов (молекулярные характеристики ПП, тип ММТ и природа модификатора, температура, скорость и время смешения, уровень вводимого функционализированного ПП и др) на наш взгляд для каждой новой пары ПП/ММТ необходим поиск оптимальных условий для формирования нанокompозитов.

Исходя из изложенного целью настоящего исследования является поиск условий формирования наноструктур в изотактическом ПП (производства СП «Uz-Kor Gaz») в присутствии слоистого силиката «Cloisite 20A» и их взаимосвязь с упруго-прочностными характеристиками нанокompозитов.

Объекты и методы исследования

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; $\rho_{(\text{ам})}=0,85 \text{ г/см}^3$; $\rho_{(\text{кр})}=0,95 \text{ г/см}^3$; $\rho_{(\text{среднее})}=0,90 \text{ г/см}^3$. Для улучшения совместимости

ПП с ММТ использовали ПП, модифицированный малеиновым ангидридом (ППМА), содержание малеинового ангидрида 0,25%. Для получения нанокompозитов 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.

Результаты и обсуждение

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 $d_{[001]}=2,3$ нм., тогда как для исходного немодифицированного Na ММТ рефлекс наблюдается при 7° с $d_{[001]}=1,26$ 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 эксфолиированных структур этот рефлекс практически отсутствует. Этому случаю соответствует композиция ППМА с 3% вес. содержанием алюмосиликата, т.е. формируется полностью эксфолиированный нанокомпозит. Увеличение содержания наполнителя в пределах 5-7% вес приводит уже к формированию интеркалированных (смещение рефлекса к малым углам 2θ) и эксфолиированных (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.

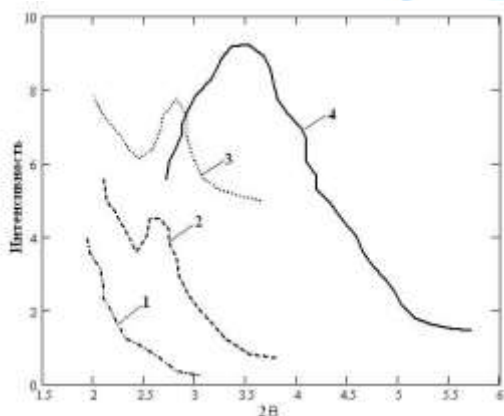


Рис. 1. Дифракция рентгеновских лучей наполненного нанокомпозита полипропилена, содержащего Cloisite 20A: 1 - 3%вес, 2 - 5%вес, 3 - 7%вес, 4 - Cloisite 20A.

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,

Таблица 1.

Прочностные характеристики нанокompозитов на растяжение на основе полипропилена и модифицированного монтмориллонита

№	Наименование образца	Состав % вес	ϵ Относительное удлинение при разрушении [%]	σ Механическое напряжение [МПа]	E Модуль Юнга [МПа]
I серия					
1	ПП(J-150)	100	10,28±0,08	37,49±0,16	364,5±3,27
2	ПП/ППМА/Cloisite 20A	92/5/3	9,28±0,27	41,52±0,53	448,75±10,66
3	ПП/ППМА/Cloisite 20A	87/10/3	9,52±0,44	37,72±0,31	398,5±18,35
4	ПП/ППМА/Cloisite 20A	77/20/3	9,47±0,23	34,5±0,69	364,5±7,08
II серия					
5	ППМА	100	9,13±0,15	26,0±0,25	285,25±4,52
6	ППМА/Cloisite 20A	97/3	5,72±0,18	22,81±0,64	399,25±5,34
7	ППМА/Cloisite 20A	95/5	7,45±0,75	26,34±1,35	366,75±26,25
8	ППМА/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 эксфолиированных и интеркалированных нанокompозитов при введении малых концентрации слоистого алюмосиликата способствует усилению модуля упругости более чем на 40% при сохранении деформативности.

Заключение

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

1. Показана принципиальная возможность создания нанокompозитов на основе ППМА и ПП в присутствии ППМА (5-20% вес.) с эксфолиированной (при малых содержаниях Cloisite 20A) и смешанной с интеркалирированной (при содержаниях Cloisite 20A более 5% вес.) структурами.

2. Выявлено, что формирование эксфолиированных и интеркалирированных нанокompозитов приводит к усилению модуля упругости более чем на 40%, при этом данный эффект в композитах на основе ППМА сопровождается заметным падением относительного удлинения при разрушении, тогда как в нанокompозитах ПП сохраняется на уровне исходного полипропилена.

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.
4. Герасин В.А., Гусева М.А., Ребров А.В., Королев Ю.М., Антипова Э.М. Высокомолек. соед. Сер. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 454–468.
5. Vaia RA. In: Pinnavaia TJ, Beall GW, editors. Polymer–clay nanocomposites, Chapter 12. New York: Wiley Series Polymer Science; 2001. p. 229–66.
6. Sheng Zhang, A. Richard Horrocks A review of flame retardant polypropylene fibres Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1517–1538.
7. Jyi-Jiin Luo, Isaac M. Daniel Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites Composites Science and Technology 63 (2003) 1607–1616.
8. Ашуров Н.Р., Долгов Ш.Г., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокompозиты полимеры этилена, наполненные слоистыми алюмосиликатами. Т 2006.
9. Suprakas Sinha Ray, Masami Okomoto Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1539-1641.
10. Michael Alexandre, Philippe Dubois Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63.

11. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia T. J Appl Clay Sci 1999: 15-11.
12. Pham Hoai Nam, Pralay Maiti, Mosami Okamoto, Tadao Kotaka, Naoki Hasegawe, Arimitsu Usuki A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. Polymer 42 (2001) 9633-9640.
13. Okamoto M, Morita S, Kim YH, Kotaka T, Tateyama H. Polymer 2001;42:1201.
14. Berdinazarov Q.N., Khakberdiev E.O., Normurodov N.F., Sadikov Sh.G., Ashurov N.R., Features of mechanical properties of nanocomposites based on isotactic polypropylene and block copolymer propylene with ethylene. PJAEE, 17 (6) (2020).
15. S.O.Eshbekova, J.K.Ibragimov, K.U.Yaxshiliev Nanokompozitlar olish va ularning strukturaviy va mexanik xossalari // Science and Education. 2022. №11. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/nanokompozitlar-olish-va-ularning-strukturaviy-va-mexanik-xossalari> (дата обращения: 23.05.2023).
16. Эшбекова, С. О., Ибрагимов, Ж. К., Ашуров, Н. Р., & Хакбердиев, Э. О. (2020). НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА. «Узбекский физический журнал», 22(6), 369-373.
17. ЦОЙ М. РОЛЬ ГЕНДЕРНОГО РАВЕНСТВА В ВОПРОСАХ СОКРАЩЕНИЯ БЕДНОСТИ И СОЗДАНИЯ ДОСТОЙНЫХ РАБОЧИХ МЕСТ–МИРОВОЙ ОПЫТ И ПРАКТИКА УЗБЕКИСТАНА //Архив научных исследований. – 2022. – Т. 2. – №.
18. Цой МП, Ибрагимов ЗТ. ЗАКОНОДАТЕЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ЦИФРОВОГО ОБРАЗОВАНИЯ. International Journal of Contemporary Scientific and Technical Research. 2022 Nov 18:339-42.
19. Kamolov, D. (2022). O'ZBEKISTONDA DEMOKRATIYA VA AXLOQNING ZAMONAVIY MUAMMOLARI VA YECHIMLARI. *Academic Research*. <https://doi.org/10.24412/2181-1385-2022-2-348-352>
20. Хасанова Г. Б. и др. ВЛИЯНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА НА ЭКОНОМИКУ //International Journal of Contemporary Scientific and Technical Research. – 2022. – С. 259-263.
21. Хасанова Г., Коробкова А., Эшмухаммедов У. Информационные технологии в обучении и воспитании детей //Современные инновационные исследования актуальные проблемы и развитие тенденции: решения и перспективы. – 2022. – Т. 1. – №. 1. – С. 231-233.
22. Kamolov, Dostonbek Rustam O'G'Li. "O'ZBEKISTONDA DEMOKRATIYA VA AXLOQNING ZAMONAVIY MUAMMOLARI VA YECHIMLARI." *Academic research in educational sciences* 3.NUU Conference 2 (2022): 348-352.
23. Хасанова, Г., Косимова, А., & Холмирзаев, Нурислам. (2023). ПОВЫШЕНИЕ ФИНАНСОВОЙ ГРАМОТНОСТИ МОЛОДЁЖИ КАК

- ВАЖНЕЙШИЙ ПРИОРИТЕТ ГОСУДАРСТВА. Приоритетные направления, современные тенденции и перспективы развития финансового рынка, 260–262. Извлечено от <https://inlibrary.uz/index.php/financial-market-growth/article/view/19096>
24. KAMOLOV, D. *ATHENIAN DEMOCRACY: INDIVIDUAL AND COLLECTIVE FREEDOM*. *Semantic Scholar*, 2021.
25. Хасанова, Г. Б., Холмирзаев, Н. Б. ў., & Иброхимов, Ш. Н. ў. (2023). СЕМЬЯ КАК СОЦИАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИЧНОСТИ. *Educational Research in Universal Sciences*, 2(1 SPECIAL), 420–426. Retrieved from <http://erus.uz/index.php/er/article/view/1829>
26. Kamolov, Dostonbek. 2021. “Davlat Boshqaruviga Oid Axloqiy Qarashlar”. *Адабиёт учқунлари*.
27. Цой Марина Петровна, & Носирова Санобар Сабирджановна, Мухтарова Доната Равшанбековна. (2022). ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ В СФЕРЕ ОБРАЗОВАНИЯ. *International Journal of Contemporary Scientific and Technical Research*, 1(2), 420–424. Retrieved from <https://journal.jbnuu.uz/index.php/ijcstr/article/view/223>