

Нано- и микрокомполиты на основе блоксополимера этилена с октеном

Долинская Р.М. (доцент, к.х.н.)¹⁾, Прокопчук Н.Р. (ч.-кор. НАНБ, проф., д.х.н.)¹⁾,
 Русецкий В.В. (к.т.н., первый зам. Ген. директора, тех. директор)²⁾

¹⁾ Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», Минск, Беларусь, raisa_dolinskaya@mail.ru

²⁾ ОАО «Беларусьрезинотехника» г.Бобруйск, Беларусь, technical@aobr.by

Изучено влияние природы и содержания наномодификаторов (НМ) и дисперсных наполнителей (микромодификаторов (ММ)) на реологические и физико-механические свойства композиций на основе полиолефинового термоэластопласта – этилен-октенового статистического блок-сополимера с содержанием эластичных блоков 35 % (ЭО ТЭП). В качестве НМ использовали технический углерод П 234 (ТУ) и диоксид кремния – белую сажу БС-100 (ДК); в качестве ММ – тальк ТРПН (Т) и графит ГЭ-1 (Г). Показано, что прочность при растяжении для микрокомполитов увеличивается при содержании ММ до 5 мас. ч., а при дальнейшем увеличении их дозировки до 10 мас. ч. – снижается. Для нанокомполитов увеличение прочности при растяжении наблюдается уже при дозировке НМ ТУ и ДК 1 мас.ч. и растет с увеличением их дозировки, увеличивается и устойчивость к раздиру за счет усиления межмолекулярного взаимодействия и уплотнения модифицированного ЭО ТЭП. Микрочастицы Т и особенно Г, выполняя функцию структурного пластификатора, увеличивают релаксацию внутренних напряжений при динамических нагрузках, замедляют образование и рост микротрещин, увеличивают число циклов до разрушения модифицированного ЭО ТЭП.

Ключевые слова: блок-сополимеры, наномодификаторы, дисперсные наполнители реологические свойства, физико-механические свойства

Одним из эффективных путей регулирования реологии композитов является введение в состав композита модифицирующих добавок наномодификаторов и дисперсных наполнителей. С точки зрения полимерного материаловедения при выборе наномодификатора следует учитывать наличие промышленного производства последнего в объемах, необходимых для реального практического использования. Целью данной работы являлось изучение влияния типа и содержания наполнителей на реологические и физико-механические свойства композиций на основе полиолефинового термоэластопласта. В качестве наполнителей были выбраны технический углерод и белая сажа. Известно, что основу как технического углерода, так и диоксида кремния составляют наночастицы [1]. Поэтому при использовании малых дозировок этих наполнителей их можно рассматривать как наномодификаторы. В качестве дисперсных наполнителей выбрали доступные для промышленности компоненты графит и тальк (микромодификаторы).

В табл. 1 приведены основные физические характеристики использованных модификаторов.

Для исследования был выбран этилен-октеновый статистический блок-сополимер с содержанием эластичных блоков

35 % (ЭО ТЭП). Он представляет собой двухфазную систему, состоящую из двух несовмещающихся с термодинамической точки зрения блоков гомополимеров, полиэтилена и полиоктена. В результате ассоциации жестких полиэтиленовых блоков образуются дисперсные домены, химически связанные с эластичными блоками. Именно они создают физические поперечные связи в условиях ориентации, повышают прочность при растяжении, т. е. выполняют роль «сшивающего» агента. [2]. Полиоктен обеспечивает высокую эластичность, хорошие свойства при низких температурах, износостойкость и прочность при изгибе (усталостную выносливость). Соотношение этилена и октена – наиболее важная характеристика ЭО ТЭП.

Полимерные нанокомполиты на основе термоэластопластов могут быть получены тремя основными методами: в растворе, в расплаве и в процессе синтеза полимера. В данной работе для получения полимерных нанокомполитов на основе ЭО ТЭП использовался метод получения в расплаве.

Модельные смеси (ТЭП+наполнитель) изготавливали в лабораторном резиносмесителе периодического действия с частотой вращения ротора 40–100 об/мин при температурах 120–150 °С. Образцы для исследований формовали

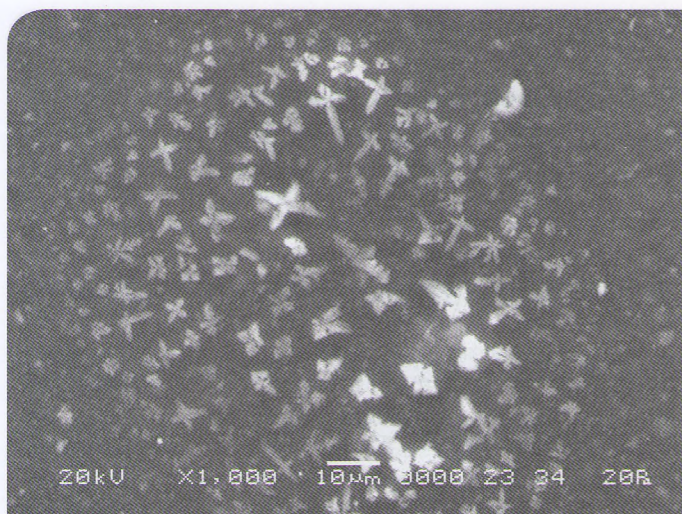


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки структуры образца ТЭП, содержащего 10 мас.ч. талька ТРПН

Таблица 1. Физические характеристики модификаторов

Модификатор	Размер частиц, нм	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г
Технический углерод П 234 ГОСТ 7885-86	29–32	90
Белая сажа БС-100 ТУ 2168-003-00204872-2011	23–34	85
Графит ГЭ-1 ГОСТ 7478-75	100–10 ⁵	77
Тальк ТРПН ГОСТ 19729-74	5x10 ³ –40 x10 ³	17

Таблица 2. Физико-механические показатели немодифицированного ЭО ТЭП [2]

Показатель	Значение
Содержание эластичного блока (октена), % (мас.)	35
$T_{пл}$, °C	67
F , г/10 мин	2,7
η , усл.ед.	10,0
ρ , кг/м ³	880
H , ед. Шор А	77
f_p , МПа	9,4
ϵ_p , %	815

Примечание. $T_{пл}$ – температура плавления; F – показатель текучести расплава при 190 °C, груз 2,16 кг; η – вязкость по Муни при температуре 120 °C; ρ – плотность; H – твердость Шор А; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение

на термопластавтомате «KuASY 170/55». Равномерность распределения модификаторов в полимерной матрице изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEOL ISM-5810 LV). В качестве примера на рис. 1 показано распределение талька в полимерной матрице.

О равномерности распределения частиц модификаторов в композитах можно судить по характеру поверхности композита. Он имеет гладкую поверхность, что указывает на отсутствие крупных агломератов частиц модификатора и на относительно гомогенную его структуру.

Физико-механические показатели ЭО ТЭП определяли по методикам ГОСТ, установленным на эти показатели: условная прочность при растяжении (f_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) по ГОСТ 270-75; сопротивление раздиру (t_p) по ГОСТ 262-93; твердость по ШОР А (H) по ГОСТ 263-75; показатель текучести расплава (F) по ГОСТ 11645-73.

Физико-механические показатели немодифицированного ЭО ТЭП представлены в табл. 2 [3].

Ключевым этапом технологии изготовления полимерных композиций является распределение компонентов в объеме полимерной матрицы. Чем эффективнее проведен этот этап, тем с большей достоверностью можно ожидать совпадения экспериментальных свойств полимерных композиций с теоретически предсказываемыми свойствами. О качестве распределения компонентов в матрице можно судить по уровню реологических и физико-механических свойств композиции. Следовательно, исследования факторов, влияющих на эти свойства композиций на основе ЭО ТЭП, представляют значительный практический интерес.

Согласно работам Е.Р. Giannelis [4] и X. Kornmann [5] процесс формирования полимерного нанокompозита протекает через ряд промежуточных стадий: на первой стадии происходит образование тактоида – полимер окружает агломераты наномодификатора; на второй стадии происходит проникновение полимера в межслойное пространство ассоциатов наномодификатора, в результате чего происходит раздвижение слоев до 2–3 нм; на третьей стадии происходит частичное расслоение и дезориентация слоев наномодификатора; на последней четвертой стадии – их расшелушивание.

В действительности, на наш взгляд, в формируемых полимерных нанокompозитах, могут присутствовать все указанные структуры. Это зависит от степени гомогенизации распределения наномодификатора в полимерной матрице. Расшелушенная структура является результатом очень хорошей степени распределения. При избытке наномодификатора и плохой степени диспергирования возможно присутствие агломератов наномодификатора в полимерной матрице.

Результаты исследования физико-механических свойств модифицированных композитов ЭО ТЭП представлены в табл. 3 и 4. Анализ полученных данных показывает, что прочность при растяжении для микрокомпозитов увеличивается при содержании модификатора до 5 мас.ч., а при дальнейшем увеличении их дозировки до 10 мас.ч. снижается. Для нанокompозитов увеличение прочности при растяжении наблюдается уже при дозировке наномодификаторов в количестве 1 мас. ч. Степень повышения прочности определяется межмолекулярным взаимодействием хорошо распределенных в объеме матрицы частиц модификаторов с макромолекулами ЭО ТЭП. При завышенной дозировке частиц микромодификаторов (10 мас.ч.) это взаимодействие не реализуется из-за агломерации частиц, и прочность микрокомпозита равна прочности немодифицированного ЭО ТЭП.

Таблица 3. Физико-механические характеристики композиций на основе ЭО ТЭП с микронаполнителями

Показатель	ТЭП	Содержание наполнителей на 100 мас.ч. ТЭП							
		Графит ГЭ-1				Тальк ТРПН			
		1	3	5	10	1	3	5	10
F , г/10 мин	2,7	2,7	2,6	2,5	2,5	2,6	2,4	2,3	2,2
ρ , кг/м ³	880	880	880	890	890	880	890	890	890
f_p , МПа	9,4	10,2	11,7	11,9	9,2	10,6	11,2	11,7	9,3
Условное напряжение при удлинении, МПа									
100 %	3,0	3,4	3,7	3,8	3,4	3,2	3,3	3,3	3,1
200 %	3,4	3,6	3,8	3,9	3,5	3,5	3,6	3,6	3,6
300 %	4,0	4,4	4,5	4,7	4,3	4,1	4,2	4,2	4,2
400 %	4,4	4,7	4,8	5,0	4,7	4,4	4,5	4,5	4,4
500 %	5,6	5,9	5,9	6,5	5,8	5,6	5,7	5,7	5,7
ϵ_p , %	815	850	870	885	840	830	845	850	845
η , усл. ед.	10	11	11	11	12	11	11	12	12
t_p , Н/мм	36	37	39	41	41	38	39	42	42
N_p , тыс. циклов	500	585	630	675	655	540	570	615	610
H	77	79	81	81	83	79	81	82	85

Примечание. См. табл. 2.

Таблица 4. Физико-механические характеристики композиций на основе ТЭП с наномодификаторами

Показатель	ТЭП	Содержание модификаторов на 100 масс. частей ТЭП							
		БС-100				Технический углерод П 234			
		1	3	5	10	1	3	5	10
F , г/10 мин	2,7	2,56	2,4	2,35	2,27	2,3	2,2	2,17	2,15
ρ , кг/м ³	880	890	890	900	900	900	900	920	920
f_p , МПа	9,4	11,4	11,9	12,3	12,3	11,2	11,6	11,8	12,4
Условное напряжение при удлинении, МПа									
100 %	3,0	3,3	3,4	3,4	3,1	3,0	3,2	3,1	2,9
200 %	3,4	3,4	3,6	3,9	3,7	3,9	4,2	4,6	3,9
300 %	4,0	4,1	4,4	4,2	4,1	4,3	4,6	4,6	4,5
400 %	4,4	4,5	4,9	4,9	4,8	4,6	4,8	5,0	4,9
500 %	5,6	5,9	6,1	6,3	5,9	5,9	6,4	6,5	6,0
ϵ_p , %	815	825	865	880	870	890	920	940	865
η , усл. ед.	10	11	12	12	13	11	11	12	13
t_p , Н/мм	36	37	39	39	40	38	41	43	43
N_p , тыс. циклов	500	630	520	455	395	425	315	225	200
H	77	82	84	86	89	88	90	92	93

Примечание. См. табл. 3.

При удлинении образцов на 100–500 % зависимость условного напряжения имеет максимум при содержании наномодификаторов и графита 5 мас.ч. В случае талька рост этого показателя сохраняется и при его дозировке 10 мас.ч. (табл. 3). Т.е. данные для условного напряжения подтверждают наличие межмолекулярного взаимодействия между частицами модификатора и матрицей ЭО ТЭП при малых дозировках частиц модификатора.

Сопротивление раздиру также отражает наличие межмолекулярного взаимодействия в композитах, причем прослеживается тенденция увеличения этого показателя с ростом содержания всех модификаторов, которая сохраняется и для дозировки 10 мас.ч. (табл. 3).

В то же время усталостная выносливость при многократном растяжении при введении наномодификаторов БС-100 и, особенно, П 234 существенно снижается, т.к. значительное

межмолекулярное взаимодействие препятствует релаксации напряжения в циклах нагрузка–разгрузка, что ускоряет рост микротрещин в этих композитах. Ускорение роста микротрещин тем больше, чем выше дозировка наночастиц.

Более крупные частицы микромодификаторов (графита до 100 мкм и талька до 40 мкм), наоборот, способствуют релаксации внутренних напряжений в композитах, в результате образование и рост микротрещин замедляется, и усталостная выносливость при многократном растяжении несколько увеличивается. Частицы графита, имеющие пластинчатую структуру, слои которой легко смещаются друг относительно друга, выполняют функцию внутренней смазки. Подобную функцию, видимо, выполняют и частицы талька.

Микромодифицирующие частицы несколько затрудняют перерабатываемость композитов по сравнению с немодифицированным ЭО ТЭП, в результате индекс расплава несколько снижается, При дозировках 10 мас.ч. это наблюдается и для наномодификаторов. Совсем немного возрастает в этих случаях и вязкость по Муни. (табл.4).

Об усилении межмолекулярного взаимодействия в наномодифицированных композитах ЭО ТЭП свидетельствует

и возрастание их плотности с увеличением содержания добавок, которое превосходит аддитивные значения. Немного превосходит аддитивные значения и возрастание плотности микромодифицированных композитов.

О более плотной структуре композитов по сравнению с ЭО ТЭП свидетельствует и существенное возрастание их твердости с увеличением содержания модификаторов. Особенно это, как и следовало ожидать, видно в случае наномодификаторов (табл.3, 4).

Таким образом, модифицируя ЭО ТЭП микро- и наночастицами различной природы, можно регулировать его структуру и поведение в поле механических сил. Наночастицы технического углерода и белой сажи в дозировках 1–5 мас.ч. (наномодификаторы) в большей мере увеличивают прочность при растяжении и устойчивость к раздиру композитов за счет усиления межмолекулярного взаимодействия и уплотнения материалов. Микрочастицы талька и особенно графита (микромодификаторы), выполняя функцию структурного пластификатора, увеличивают релаксацию внутренних напряжений при динамических нагрузках, замедляют образование и рост микротрещин, увеличивают число циклов до разрушения.

Библиографический список

Ru

1. Большой справочник резинщика / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. М.: «Техинформ», 2012. С. 528, 538.
2. Хишева Д. М., Ахундова Ф. А., Огонян В. А. и др. Структурные особенности полиолефиновых термоэластопластов // Композиционные полимерные материалы. 1985. № 27. С. 3.
3. Lock G.A. Thermoplastic Elastomers Based on Block Copolymers of Ethylene and Propylene. // Advances in Polyolefins. New York: Plenum Press, 1985. P. 159.
4. Giannelis E.P. Nanotechnology and Futures Sensors // Sensor-2003. Proceeding. 2003. P. 351.
5. Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. Nanosystem technology for Probe-based Data Storage // Micro Systems Technologies News. 2003. N3. P. 10.

References

En

1. Bol'shoj spravochnik rezinshchika / Pod red. S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozova. Ch. 1. Kauchuki i ingredienty. M.: «Tekhinform», 2012. S. 528, 538.
2. Hisheva D. M., Ahundova F. A., Ogonyan V. A. i dr. Strukturnye osobennosti poliolefinovyh termoelastoplastov // Kompozicionnye polimernye materialy. 1985. № 27. S. 3.
3. Lock G.A. Thermoplastic Elastomers Based on Block Copolymers of Ethylene and Propylene. // Advances in Polyolefins. New York: Plenum Press, 1985. P. 159.
4. Giannelis E.P. Nanotechnology and Futures Sensors // Sensor-2003. Proceeding. 2003. P. 351.
5. Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. Nanosystem technology for Probe-based Data Storage // Micro Systems Technologies News. 2003. N3. P. 10.

KAUCHUK I REZINA / FILLERS

Nano- and Microcomposites Based on Block Copolymer of Ethylene and Okten

Dolinskaya R.M. (Assist. Prof., Ph.D. [Chem.]),
 Prokopchuk N.R. (Corresponding Member of NASB, Prof., D. Sc. [Chem.]),
 Rusetskiy V.V. (Ph.D. [Techn.], First Deputy General Director, Techn. Director)

The effect of the nature and content of nanomodifiers (NM) and dispersed fillers (micromodifiers (MM)), on the rheological and mechanical properties of compositions based on a polyolefin thermoplastic elastomer – random copolymer of ethylene and okten of 35% of elastic blocks (EO TEP) is studied. As NM carbon black P 234 (CB) and silica BC-100 (S) were in use, as MM were in use talc TRPN (T) and graphite GE-1 (G). The incase of tensile strength and tear resistance of microcomposites at content of MM 5 phr and decrease at 10 phr is shown. Tensile strength of nanocomposites increase at content of NM at 1 phr and higher up to 10 phr because of increase of intermolecular interaction and density of modified EO TEP. The microparticles of T and especially G, acting as a structural plasticizers, increases the relaxation of internal stresses under dynamic loads, slow down the formation and growth of microcracks, increase the number of cycles before failure of modified EO TEP.

Key words: block copolymers, nano-modifiers, disperse fillers, rheological properties, mechanical properties

Поступила в редакцию 18.01.2017