

УДК541.68

Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б.
(Институт Полимерных Материалов НАНА)

СВОЙСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА И СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Теплофизические свойства полимеров определяют эксплуатационные условия использования полимерных материалов. Полиолефины имеют относительно низкие значения теплофизических свойств, в частности низкую температуру плавления, теплостойкость. Кроме того, в соответствии с возрастающими требованиями, большинство полимеров, включая полиолефины, должны обладать относительно высокой устойчивостью к воспламеняемости, что достигается, как правило, добавлением в их состав антипиренов непосредственно в процессе смешивания в режиме расплава. В этой связи, значительно повысился интерес к использованию экологически безопасных антипиреновых систем к числу, которых относятся полимерные нанокompозиты на основе слоистых силикатов [1,2]. Полимерно-глинистые нанокompозиты демонстрируют исключительное улучшение механических свойств, включая жесткость, прочность, стабильность размеров, значительное повышение термостабильности, а также характеристик самозатухания и огнестойкости [3]. Учитывая, что физико-механические свойства полимерных композитов зависят от их структуры и процессов, протекающих на межфазной границе, целью данной работы являлось исследовать закономерности изменения структуры и свойств нанокompозитов в зависимости от концентрации бентонита в смеси бентонит + ПЭВП/ПЭНП.

Объектом исследований являлись нанокompозиционные материалы, полученные на основе смеси промышленных образцов ПЭВП и ПЭНП в соотношении 50/50 и природного минерального наполнителя – бентонита. Нанокompозитные материалы на основе смеси ПЭВП и ПЭНП (50/50) и с разной концентрацией бентонита (1, 3, 5, 10, 20 и 30 % масс.) получали на лабораторных вальцах при температуре 150°C в пределах 8-10 минут. Далее при температуре прессования, равном 170°C формовали пластины из которых вырубали соответствующие образцы для проведения испытания.

Разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении и относительное удлинение полученных композиций и исходного

полимера определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Дилатометрические исследования проводили на приборе ИИРТ-1 при нагрузке 5.3 кг и в температурном диапазоне от 180°C до комнатной температуры. Температуру плавления определяли на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей. Теплостойкость определяли по методу Вика (аппарат фирмы VEB Thüringer Industriewerk Rauenstein) в соответствии с ГОСТ 15088-83.

Для получения полной картины процесса кристаллизации, и влияния концентрации бентонита на температуру кристаллизации и плотность нанокompозитных материалов сначала представлялось интересным рассмотреть их теплофизические и физико-механические характеристики при различных концентрациях бентонита (таблица 1).

Таблица-1. Влияние концентрации бентонита на свойства нанокompозитов на основе смеси полиэтилена высокой и низкой плотности

№	Состав композита, %масс	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость, °С
1	ПЭВП/ ПЭНП	20.7	14.5	480	112
2	ПЭВП/ ПЭНП+1 Б	21.6	15.5	450	112
3	ПЭВП/ ПЭНП+3 Б	19.8	13.0	370	114
4	ПЭВП/ ПЭНП+5 Б	19.3	12.8	65	114
5	ПЭВП/ ПЭНП+10 Б	19.4	12.7	40	115
6	ПЭВП/ ПЭНП+20 Б	19.2	16.3	30	117
7	ПЭВП/ ПЭНП+30 Б	18.2	15.7	30	118

* смесь ПЭВП и ПЭНП были взяты в соотношение 50/50, Б-бентонит

С ростом концентрации бентонита в композите наблюдается повышение теплостойкости нанокompозитов от 112 до 118°C. Повышение теплостойкости композитов связано с тем, что частицы наполнителя скапливаясь в аморфных областях увеличивают плотность всей композиции. В этом случае, определенном образом, происходит снижение подвижности «проходных» цепей, что напрямую влияет на повышение теплостойкости и температуры размягчения полимерных материалов. Подтверждением сказанному являются результаты исследования температуры плавления нанокompозитов. Согласно данным деривотографического анализа при концентрации бентонита свыше 10% масс. наблюдается некоторое возрастание температуры плавления композитных материалов, т.е. требуется больше тепловой энергии для термофлуктуационного разрушения надмолекулярной структуры композитов.

Для получения достаточно полной информации о физико-химических процессах, протекающих в структуре композитов в зависимости от температурного фактора, обратимся к результатам исследования изменения их фазового и агрегатного состояния по данным дилатометрических измерений. Полученные данные показали, что, 1 % масс. содержания бентонита в смеси ПЭНП / ПЭВП не оказывает никакого изменения на температуру начала процесса кристаллизации, и равняется 115 °С. Плотность при комнатной температуре тоже остается неизменной. Для композиционных материалов с концентрацией бентонита в диапазоне 3–30% масс. фазовый переход первого рода происходит при 110-113°С. Плотность соответствующий комнатной температуре для этих материалов закономерно увеличивается. Построенные на основе дилатометрических данных кривые зависимости изменения удельного объема от температуры показали, что с повышением количества бентонита в составе композитов удельный объем– расстояния между пачками макромолекул снижается и соответственным образом повышается плотность расплава. Методом пересечения верхних и нижних ветвей дилатометрических кривых были найдены приближенные значения температуры стеклования исследуемых нанокompозитных материалов. Температура стеклования исходного ПЭВП/ ПЭНП и его смесей с 1, 3, 5, 10, 20, 30 % масс. наполнителем соответствует к -73, -73, -73, -65, -58, -34, -34 °С. Методом вычисления $V - V_3$ (V_3 – занятой объем) был определен свободный объем (V_c) рассматриваемых образцов. Установлено, что введение бентонита в состав полимерной смеси способствует снижению свободного удельного объема. Этот факт позволяет утверждать о том, что частицы наполнителя преимущественно встраиваются в свободный объем полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Oliveira, S.V., Araujo, E.M., Pereira, C.M.C., Leite, A.M.D. Polyethylene/bentonite clay nanocomposite with flame retardant properties // *Polymeros-Ciencia e Tecnologia*, volume 27, special issue 2017, pp. 91-98.
2. Ahmed, L., Zhang, B., Hatanaka, L.C., Mannan, M.S. Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study // *Journal of loss prevention in the process industries*, volume 55, 2018, pp. 381-391.
3. Kalgaonkar, R.A., Jog, J.P. 13- Polyolefin/clay nanocomposites // Edited by: P.J. Brown, K. Stevens, *Nanofibers and nanotechnology in textiles*. Woodhead Publishing Limited, 2007, pp. 351-385.