

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

© Н. И. Курбанова, Т. М. Гулиева, Н. Я. Ищенко

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,
Az5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургуна, д. 124
E-mail: ipoma@science.az; kurbanova.nushaba@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 октября 2019 г.

После доработки 3 августа 2020 г.

Принята к публикации 20 августа 2020 г.

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов меди, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления, полученные механохимическим методом, на особенности структуры и свойств металлсодержащих нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализа. Выявлено улучшение прочностных, деформационных и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано с синергическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с малеиновыми группами малеинизированного полиэтилена высокого давления. Показано, что нанокомпозиты на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука могут перерабатываться как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией, что расширяет сферы их применения.

Ключевые слова: *изотактический полипропилен; бутадиен-нитрильный каучук; металлсодержащие нанокомпозиты; наночастицы оксида меди; термические свойства; рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы*

DOI: 10.31857/S0044461821010035

Создание термопластичных эластомеров — приоритетное направление работ в области полимерного материаловедения [1, 2]. Наиболее перспективным направлением получения новых типов термопластичных эластомеров является смешение эластомеров с пластиками с одновременной вулканизацией эластомера, что приводит к высокой степени дисперсности эластомерной фазы в материалах. Термопластичные эластомеры, получаемые таким методом, называются термопластичными вулканизатами. Отличительной особенностью термопластичных вулканизатов как в процессе переработки, так и в условиях эксплуатации является сочетание свойств вулканизованных каучуков и термопластов.

Главными факторами, способствующими росту потребления термоэластопластов и готовых изделий

из них, являются безотходное, экологически чистое производство; возможность многократной переработки без ухудшения свойств; сравнительно низкая стоимость готовых изделий; при производстве изделий из динамических термоэластопластов — исключение длительной и энергоемкой стадии вулканизации; высокая термо- и маслостойкость по сравнению с традиционными марками синтетических каучуков [3, 4].

Большое число исследований по получению термопластичных эластомеров проведено с применением в качестве термопласта полипропилена, а в качестве эластомеров — синтетического этилен-пропиленового, бутадиен-нитрильного каучуков и других с использованием в качестве наполнителей наноглины или компатибилизаторов для улучшения совме-

стимости, физико-механических и технологических свойств композиций [5–7].

Использование наночастиц различной химической природы в качестве наполнителей полимерных материалов — один из способов модифицирования последних, поскольку поверхность наноразмерной частицы характеризуется высокой поверхностной энергией и соответственно адсорбционной активностью, вследствие чего композиционные материалы, содержащие наночастицы, обладают высокой адгезионной прочностью полимерной матрицы с наночастицами [8].

Использование наночастиц металлов переменной валентности (медь, кобальт, никель и др.) в полимерах позволяет создавать металлополимерные композиционные материалы, обладающие специфическими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью, способностью экранировать ионизирующее излучение и др. [9, 10].

Цель работы — получение смесевых термопластичных эластомеров на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука с добавкой нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксида меди, исследование их физико-механических, реологических и термических свойств методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализа.

Экспериментальная часть

В работе использованы: изотактический полипропилен «Каплен» марки 01 030 с молекулярной массой $\sim(2-3) \cdot 10^5$, индексом полидисперсности 4.5, пределом текучести расплава 2.3–3.6 г/10 мин (ООО «НПП «Нефтехимия»), бутадиен-нитрильный сополимер марки NB 192 HF, содержащий 27% акрилонитрила, $d = 0.98 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (BSL Olefinverbund GmbH Shckorau).

В качестве нанонаполнителя использовали наночастицы Cu_2O , стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления «ОЛЕНТЕН®» (ООО «Компания «СБ-Полимер»), полученные механохимическим методом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5 мас%, размер $26 \pm 1.0 \text{ нм}$, степень кристалличности 35–45% [11]. Соотношение компонентов композиции (мас%): полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук/нанонаполнитель = 50/50/(0.3; 0.5; 1.0).

Полимерные нанокомпозиты получены путем смешения полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком и медьсодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 160–165°C в течение 15 мин. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190°C и давлении 10 МПа.

Физико-механические показатели полученных композиций: предел прочности при разрыве и относительное удлинение — определяли на приборе РМИ-250.

Показатель предела текучести расплава определен на приборе «Измеритель индекса текучести расплава» (ООО «МТ-Эталон») при температуре, равной 230°C, груз 5.0 кг.

Рентгенофазовый анализ полученных композиций проведен на приборе D2 Phaser (Bruker).

Термостабильность исследуемых образцов термоэластопластов изучали на дериватографе марки Q-1500D (MOM) в атмосфере воздуха в динамическом режиме при нагреве образца 5 град·мин⁻¹ от 20 до 500°C, навеска 100 мг, чувствительность каналов измерений ДТА — 250 мВ, ТГ — 100, ДТГ — 1 мкВ.

Обсуждение результатов

Введение в состав композиции 0.3–0.5 мас% нанонаполнителя способствует увеличению показателя прочности от 5.04 до 6.15 МПа. Увеличение концентрации нанонаполнителя более 0.5 мас% ведет

Таблица 1

Физико-механические и реологические показатели композиционных материалов

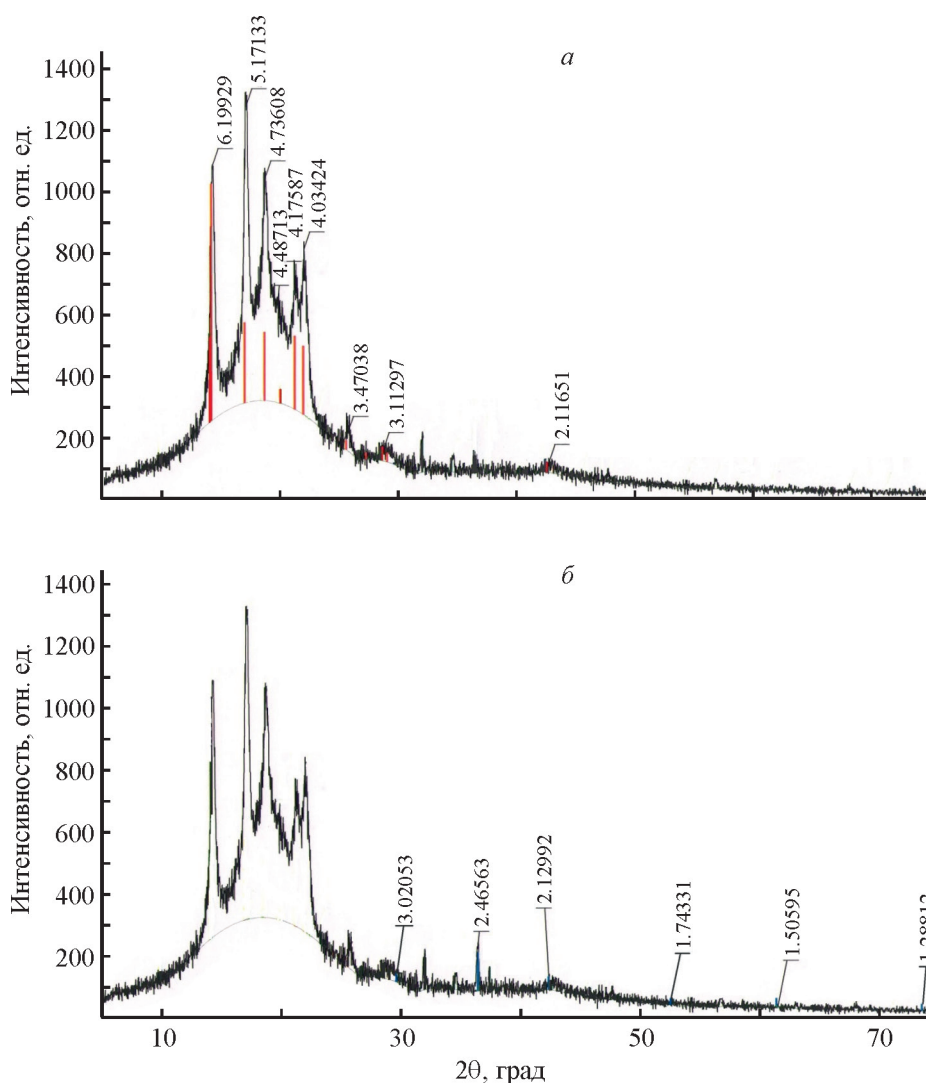
Состав композиции: полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук/нанонаполнитель, мас%	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	Предел текучести распла, г/10 мин
50/50/0	5.04	16	87	0.089
50/50/0.3	5.55	20	110	0.114
50/50/0.5	6.15	24	115	0.123
50/50/1.0	5.51	21	105	0.169

к снижению прочности композита (5.51 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Введение в состав композиции 0.3–0.5 мас% нанонаполнителя повышает величину деформации при разрыве композита в 1.25–1.5 раза, что, по-видимому, связано с синергическим эффектом, связанным с наличием медьсодержащих наночастиц в матрице малеинизированного полиэтилена высокого давления, содержащего малеиновые группы, взаимное влияние которых способствует росту как величины деформации, так и показателя предела прочности при разрыве (табл. 1).

Введение в состав композиции 0.5 мас% нанонаполнителя повышает теплостойкость по Вика от 87 до 115°C. Дальнейшее увеличение количества нанонаполнителя ведет к снижению показателя теплостойко-

сти, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита. В то же время увеличение содержания нанонаполнителя (0.5–1.0 мас%) способствует увеличению показателя текучести расплава от 0.089 до 0.123 (0.5 мас%) и 0.169 (1.0 мас%) г/10 мин, что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией, так как смесевые термоэластопласты производятся по технологии экструзионного смешения каучука с термопластом [4].

На дифрактограмме исходной композиции (см. рисунок, *а*) показаны рефлексы, соответствующие полипропилену, для аморфного бутадиен-нитрильного каучука наблюдалось гало изображение. На дифрактограмме композиции с нанонаполнителем (см. рисунок, *б*) наблюдаются рефлексы, характерные для



Дифрактограммы композиций полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук (*а*), полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук/наночастицы оксида меди (*б*).

Таблица 2
Термические свойства исследуемых образцов термоэластопластов

Состав композиции полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук/нанонаполнитель, мас%	$T_{пл}$	T_5	T_{10}	T_{20}	T_{50}	$\tau_{1/2}$, мин	E_a , кДж·моль ⁻¹
	°С						
50/50/0	150	210	225	250	300	62.8	124.48
50/50/0.3	160	240	280	310	370	66.5	165.39
50/50/0.5	160	250	290	320	375	72.9	176.49
50/50/1.0	160	235	270	300	360	65.4	163.51

медьсодержащих наночастиц, что соответствует по картотеке ASTM ряду d_{hkl} оксида меди(I) — Cu_2O .*

Термостойкость исследуемых образцов смесевых термоэластопластов оценивали по энергии активации термоокислительной деструкции (E_a), рассчитанной методом двойного логарифмирования по термогравиметрической кривой по методике,** а также по температурам 5 (T_5), 10 (T_{10}), 20 (T_{20}), 50%-ного (T_{50}) распада исследуемых образцов и по времени их полураспада — $\tau_{1/2}$.

Введение нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида меди, в состав смесевых термоэластопластов способствует значительному повышению температуры распада образцов (°С): T_5 на 30–40, T_{10} на 55–65, T_{20} на 60–70, T_{50} на 70–75; время полураспада $\tau_{1/2}$ увеличивается от 62.8 до 72.9 мин, а энергия активации термоокислительной деструкции (E_a) полученных нанокмозитов повышается на 52 кДж·моль⁻¹, в то время как $T_{пл}$ увеличивается на 10°С.

$T_{пл}$ изотактического полипропилена равна 160–170°С.** Введение в состав композиции бутадиен-нитрильного каучука, имеющего аморфную структуру, приводит к снижению $T_{пл}$ полученной смеси до 150°С. Введение в состав композиции медьсодержащего нанонаполнителя способствует увеличению $T_{пл}$ нанокмозита до 160°С (табл. 2).

Таким образом, дериватографические исследования показали, что введение нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида меди, в состав смесевых термоэластопластов способствует улучшению термических и теплофизических свойств полученных нанокмозитов.

Экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и другим свойствам

* d-Spacings (20) — 01-071-3645 (Fixed Slit Intensity) — $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ 1.54056 Å. Entry Date: 11/19/2008 Last Modification Date: 01.19.2011.

** Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В. Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. С. 253–256.

смесей полимер–полимер, полимер–наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [12]. На свойства полимерных композитов заметно влияет надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие С=О-групп и разных разветвлений и т. п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела [13]. Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь в межфазном слое структурных элементов полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и малеинизированного полиэтилена высокого давления, формируют в расплаве композиции гетерогенные центры зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокмозита способствуют созданию дополнительных центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры.

Проведенные исследования показали, что 0.3–0.5 мас%) нанонаполнителя, вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей — искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими, реологическими, термическими и теплофизическими свойствами полученного нанокмозита.***

Выводы

Улучшены прочностные, деформационные и реологические показатели, а также термоокислительная стабильность нанокмозитов на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука с добавкой нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов меди, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэти-

*** Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 80, 328.

лена высокого давления, что, по-видимому, связано с синергическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с малеиновыми группами малеинизированного полиэтилена высокого давления.

Нанокompозиты на основе изотактического полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и наночастиц оксидов меди могут перерабатываться как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией.

Перспективно использование в качестве добавки к композиции изотактического полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида меди, стабилизированные матрицей малеинизированного полиэтилена, полученные механохимическим способом. Это способствует созданию мелкокристаллической структуры композиции, в связи с чем улучшаются ее свойства и тем самым расширяются области применения полученного нанокompозита: в автомобильной, машиностроительной, электротехнической, медицинской, нефтехимической промышленности, а также в строительстве.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Курбанова Нушаба Исмаил кызы, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9519-0091>
Гулиева Туркан Мушви́г кызы,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9296-301X>
Ищенко Нелли Яковлевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6724-8030>

Список литературы

- [1] Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 312–338.
- [2] Holden G. Elastomers, thermoplastic. Encyclopedia of polymer science and technology / Ed. by H. F. Mark. John Wiley & Sons, 2004. V. 6. P. 63–88.
- [3] Ашпина О. ТЭНовые тенденции // Chem. J. 2011. N 1. P. 58–61.
- [4] Karger-Kocsis J. Thermoplastic rubbers via dynamic vulcanization // Polymer blends and alloys / Eds G. O. Shonaike, G. P. Simon. Marcel Dekker, New York, 1999. P. 125–140.
- [5] Мединцева Т. И., Ерина Н. А., Прут Э. В. Особенности структуры и механических свойств смесей изотактического полипропилена и этиленпропилендиенового эластомера // Высокомолекуляр. соединения. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 998–1008 [Medintseva T. I., Erina N. A., Prut E. V. Specifics of the structure and mechanical properties of blends of isotactic polypropylene with ethylene-propylene-diene elastomer // Polym. Sci. Ser. A. 2008. V. 50. N 6. P. 647–655. <https://doi.org/10.1134/S0965545X08060084>].
- [6] Вольфсон С. И., Охотина Н. А., Нигматуллина А. И., Сабиров Р. К., Кузнецова О. А., Ахмерова Л. З. Упруго-гистерезисные свойства динамических термоэластопластов, модифицированных нанонаполнителем // Пласт. массы. 2012. № 4. С. 42–45 [Wolfson S. I., Okhotina N. A., Nigmatullina A. I., Sabirov R. K., Kuznetsova O. A., Akhmerova L. Z. Elastic-hysteretic properties of dynamic thermoplastic elastomers modified by nanofiller. // Int. Polym. Sci. Technol. 2013. V. 40. N 8. P. 57–60. <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000811>].
- [7] Карпов А. Г., Заикин А. Е., Бикмуллин Р. С. Получение сополимера на основе функционализированных полипропилена и нитрильного каучука в процессе их смешения // Вестн. Каз. технол. ун-та. 2008. № 5. С. 124–129.
- [8] Михайлин Ю. А. Полимерные нанокompозиционные материалы // Полимер. материалы. 2009. № 7. С. 10–13.
- [9] Metal-Polymer Nanocomposites / Eds L. Nicolais and G. Carotenuto. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005. P. 75–122.
- [10] Gubin S. P., Yurkov G. Yu., Kosobudsky I. D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers // Int. J. Mater. Prod. Techn. 2005. V. 23. N 1–2. P. 2–25.
- [11] Kurbanova N. I., Aliyev A. T., Guliyeva T. M., Ragimova C. K., Axmadbekova C. F., Ishenko N. Y., Nurullayeva D. R. Metal-containing nanoparticles in maleinized polyethylene matrix // PolyChar 26 World Forum on Advanced Materials. Georgiya, Tbilisi, 2018. P. 59.
- [12] Помогайло А. Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 5–38. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEH000681> [Pomogailo A. D. Molecular polymer–polymer compositions. Synthetic aspects // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. N 1. P. 1–32]. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEH000681>
- [13] Кулезнев В. Н. Смесей полимеров. М.: Химия, 1980. С. 125–176.