

РЕАКЦИОННАЯ ЭКСТРУЗИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РАНДОМ-СОПОЛИМЕРА ПОЛИПРОПИЛЕНА И БЛОК-СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

© Н. Т. Кахраманов, Х. В. Аллахвердиева

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики,
AZ 5004, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, ул. С. Вургун, д. 124
E-mail: najaf1946@rambler.ru

Поступила в Редакцию 15 сентября 2023 г.
После доработки 20 октября 2023 г.
Принята к публикации 27 октября 2023 г.

Приводятся результаты исследования влияния технологических параметров экструзии нанокompозитов на основе рандом-сополимера полипропилена, блок-сополимера этилена с пропиленом и наночастиц технического углерода, алюминия и стеарата кальция. Использовали технический углерод марки Printex XE 2-B с размером наночастиц 18-20 нм. Для улучшения совместимости смешиваемых компонентов смеси применяли компатибилизатор марки Exxelor PO 1020. Показано, что введение вышеуказанных наполнителей позволяет получить многофункциональный нанокompозит, обладающий высокими электропроводностью, адгезией к металлам, теплопроводностью, а также способностью перерабатываться методом литья под давлением и экструзии. Рассмотрено влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на разрушающее напряжение и относительное удлинение нанокompозитов. Установлен оптимальный температурный режим экструзии, при котором достигаются относительно высокие свойства композита.

Ключевые слова: рандом-сополимер полипропилена; блок-сополимер этилена с пропиленом; разрушающее напряжение; реакционная экструзия; относительное удлинение; показатель текучести расплава; вязкость расплава; вулканизация; анизотропия; изотропия; нанокompозит; компатибилизатор
DOI: 10.31857/S0044461823040072; EDN: OFSVJA

Для получения конструкционных полимерных материалов с уникальным сочетанием физико-механических и технологических свойств предпринимаются различные методы модификации структуры промышленных полиолефинов путем использования различных типов мелкодисперсных минеральных наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, структурообразователей, полимер-полимерных смесей [1]. В совокупности все эти методы модификации позволяют в определенной степени приблизиться к разработке композитных материалов с заранее заданными свойствами [2, 3]. За последние годы значительно повысился интерес к разработке полимерных нанокompозитов, которые внесли существенный качественный скачок в науку о материаловедении,

расширились основополагающие принципы и научные подходы к оценке влияния структурных особенностей полимерной матрицы на механизм формирования системы полимер-наполнитель [4–7]. Следует при этом отметить, что, несмотря на большое число работ в этой области, весьма ограничены исследования, направленные на проведение комплекса работ по подбору оптимальной технологии переработки полимерных нанокompозитов. Практически отсутствуют исследования по переработке композитов и нанокompозитов на основе сравнительно новых типов полиолефинов, таких как рандом-сополимер полипропилена и блок-сополимер этилена с пропиленом. Исследования по переработке пластмасс, как правило, ориентируются на получение изделий

высокого качества. С сожалением следует отметить, что вопросам, связанным с исследованием технологических особенностей переработки полимерных композитов и нанокompозитов, в литературе уделено весьма недостаточное внимание [8, 9]. Многие интерпретируют это обстоятельство со спецификой производства пластмассовых изделий на основе композитных материалов и трудностью регулирования процесса их переработки [10–13]. Как правило, на многих предприятиях сам процесс правильного подбора технологического режима по переработке композитных материалов осуществляется экспериментально методом проб и ошибок. Очевидно, что в современных условиях такой подход не является приемлемым, поскольку сопровождается неоправданными материальными и энергетическими потерями [14, 15]. В то же время отсутствие критериев подбора по оценке качества полимерного композита создает дополнительные трудности при выборе оптимального технологического режима их переработки [14, 16].

В процессе исследования технологических особенностей переработки нанокompозитов возникают определенные проблемы, связанные с использованием наночастиц в качестве наполнителя [14–16]. Принимая во внимание, что в данной работе основной акцент делается на разработку технологических особенностей экструзии электропроводящих нанокompозитов определенного состава, немаловажное значение приобретало изучение влияния не только концентрационного, но и технологических факторов на закономерность изменения их основных физико-механических характеристик. Следует при этом отметить также, что в литературе практически отсутствуют исследования по изучению влияния степени анизотропии экструзионного изделия на изменение свойств [16, 17].

Наряду с этим нами предпринята попытка изучения влияния серы на конечные свойства полимерных нанокompозитов на основе термопластичных полиолефинов. Известно, что сера широко используется в качестве вулканизирующего агента синтетических каучуков, а исследования по ее использованию в качестве сшивающего агента термопластичных полиолефинов весьма ограничены. В ряде работ [18–20] приводятся данные, показывающие перспективность использования серы в качестве сшивающего агента-модификатора в нанокompозитах на основе полиолефинов. Использование серы в качестве модификатора преследует единственную цель, основанную на улучшении свойств нанокompозитов полиолефина за счет образования редкосетчатой сшитой струк-

туры. Проведение исследований с использованием серы в термопластичных полиолефинах позволяет открыть новые ее возможности в качестве модификатора и сшивающего агента. Если учесть, что в данной работе в качестве основной полимерной матрицы используются такие сравнительно малоизученные полимеры, как рандом-сополимер полипропилена и блок-сополимер этилена с пропиленом, то должен быть понятным и интерес, проявляемый к их исследованию в составе нанокompозитов.

Принимая во внимание, что в рассматриваемой работе в качестве наполнителя применяется технический углерод (ТУ) высокого качества марки Printex XE 2-B, представлялось интересным показать перспективность его использования также в направлении улучшения свойств нанокompозитов на основе рандом-сополимера полипропилена и блок-сополимера этилена с пропиленом.

Цель работы — исследование влияния технологических особенностей реакционной экструзии на анизотропию и основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе рандом-сополимера полипропилена и блок-сополимера этилена с пропиленом.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали сравнительно малоизученные полимеры — рандом-сополимер полипропилена (РПП) и блок-сополимер этилена с пропиленом (БЭП).

РПП (Нижнекамскнефтехим, Татарстан) — термопластичный статистический сополимер этилена с пропиленом экструзионной марки RP2400; характеристика: разрушающее напряжение — 28.5 МПа, относительное удлинение — 600%, показатель текучести расплава (ПТР) — 3.1 г/10 мин, плотность — 0.904 г·см⁻³, температура плавления — 146°C, теплоустойкость — 131°C.

Блок-сополимер пропилен с этиленом (БЭП) марки НВ240Р (ЮСИДЖИ, Корея); характеристика: разрушающее напряжение — 25.6 МПа, относительное удлинение — 200%, показатель текучести расплава — 4.9 г/10 мин, плотность — 0.900 г·см⁻³, теплоустойкость по Вика — 148°C, температура плавления — 155°C. Структура макроцепи БЭП основана на том, что цепочка молекул пропилен прерывается цепочкой этилен-пропиленового сополимера.

Компатибилизатор, предназначенный для улучшения совместимости полимерных материалов с компонентами смеси, — привитой сополимер полипропилена с малеиновым ангидридом (ППМА) марки Exxelor PO1020 [ExxonMobil Chemical, (Vanderbilt

Таблица 1
Химический состав технического углерода марки Printex XE 2-B, мас%

V	S	Ni	Fe	Ca	P	Si	Zn	K	Mo	Cu	Co	Cr	C
0.88	0.53	0.45	0.37	0.05	0.05	0.02	0.0068	0.0039	0.0038	0.0035	0.0003	0.002	97.55

Chemicals, LLC)]. Концентрация МА в компатибилизаторе 2.5–3.0 мас%.

Технический углерод (ТУ) марки Printex XE 2-B (Orion Engineered Carbons) — высокоструктурированная аморфная газовая сажа с частицами размером 18–20 нм, предназначен для улучшения электропроводности полимеров. В табл. 1 приводится химический состав ТУ.

В качестве металлического наполнителя использовали алюминиевую пудру (Al) с размером частиц 80–95 нм (m-tec Powder GmbH, Germany).

Стеарат кальция (СК) (ООО «НОРДФАРМ завод», Смоленск, Россия) — однородный белый порошок; температура плавления — 175°C, плотность — 1035 кг·м⁻³; предназначен для улучшения перерабатываемости композитных материалов. Вводится в полимерные материалы в количестве 0.5–1.0 мас%.

Сера молотая (S₈) (Группа АГРОС, Башкортостан) — вулканизирующий агент, представляющий собой ярко-желтое кристаллическое твердое вещество, образует восьмиатомные циклические молекулы с химической формулой S₈. Основное назначение серы в данном процессе — модификация структуры макроцепи полиолефинов с последующим улучшением свойств нанокompозитов, полученных на их основе. В состав полимерной смеси вводится в количестве 1.0–7.0 мас%.

Свойства полимерных материалов. Показатель текучести расплава (ПТР) полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг. Относительная ошибка эксперимента 5%.

Объемную усадку определяли измерением изменения длины бруска от исходной длины формующей части пресс-формы 55.5 мм. Усадку (Δ) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta = (55.5 - L) \cdot 100\% / 55.5,$$

где L — текущее значение длины образца. Значение усадки определяли как среднее из 5 экспериментов, проведенных для каждого образца.

Размер частиц технического углерода определяли на лазерном дифракционном анализаторе модели

Mastersizer-3000 (Malvern). В основе метода лежит измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец.

Термомеханические свойства определяли на приборе Канавца. Деформацию измеряли интегральным методом при последовательно изменяющихся температурах (T), нагрузке 0.3 кг·см⁻² и скорости нагрева 50 град·ч⁻¹. В процессе построения и анализа термомеханической кривой основное внимание уделяли тому, чтобы она охватывала, по возможности, сравнительно широкую температурную область, включающую области стеклообразного (кристаллического), высокоэластического и вязкотекучего состояний. Термомеханические кривые позволяют получить достоверную информацию в целом о процессе переработки полимерных смесей и наполненных композитов в широком диапазоне температур с учетом их поведения в твердом и вязкотекучем состоянии.

При исследовании сопротивления отслаиванию в системе адгезив–субстрат испытание осуществляли таким образом, чтобы толщина пластинки полимерного материала была в пределах 1.6–1.8 мм. В качестве субстрата использовали алюминиевую фольгу с рифленой поверхностью. Испытание проводили на разрывной машине, предназначенной для испытания пластмасс на прочность при растяжении. Для этого приспособление для испытания устанавливали в нижнем зажиме испытательной машины, свободный конец фольги закрепляли в верхнем зажиме. В процессе перемещения подвижной траверсы фольгу вытягивали с поверхности полимерной пластинки с постоянной скоростью 100 мм·мин⁻¹. Нагрузку фиксировали на участке образца длиной не менее 115 мм.

Электропроводность нанокompозитов определяли в Институте радиационных проблем НАН Азербайджана в соответствии с ГОСТ 20214–74. Прессование полимерных образцов для испытания проводили при температуре 160°C в течение 5 мин. Пленки имели толщину 150 мкм. Измерение объемного электрического сопротивления R (для дальнейшего расчета удельного объемного сопротивления ρ и удельной объемной электропроводности σ) на постоянном токе осуществляли с помощью тераомметра Е6-13А при напряжении 100 В. Толщину образцов

измеряли оптическим измерителем ИЗВ-2. Обработку материалов осуществляли с помощью стандартной компьютерной программы Microsoft Excel.

Приготовление композиций. Для лабораторных испытаний приготовление полимерной композиции проводили на горячих вальцах при температуре 170°C и фрикции валков, равной 1.9. Полученные композиции подвергали прессованию при 190°C для получения пластинок размером 120 × 120 мм и толщиной 2 мм, из которых вырубали лопатки для проведения испытания физико-механических свойств.

Разрушающее напряжение при растяжении, предел текучести при растяжении и относительное удлинение определяли в соответствии с ASTM D638.

Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359–69. Для определения каждого показателя прочностных характеристик испытывали по 5 образцов. Относительная ошибка эксперимента не превышала 5%.

Экструзия. В качестве объекта исследования в процессе экструзии использовали многокомпонентные смеси БЭП + ППМА + ТУ + АІ + СК и РПП + ППМА + ТУ + АІ + СК.

Экструзию нанокompозитов осуществляли в двухшнековом экструдере со встречным вращением. На этом оборудовании наполнители и различные сыпучие ингредиенты хорошо перемешиваются с полимерной матрицей, что способствует их равномерному диспергированию. Диаметр шнека 75 мм, отношение $L/D = 27$, максимальная скорость 226 рад·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

В процессе исследования технологических особенностей экструзии нанокompозитов прежде всего исходили из того, какие именно задачи должны решаться в процессе их переработки в двухшнековом экструдере:

— смешение и равномерное диспергирование компонентов в расплаве с последующей экструзией профильного конструкционного изделия;

— смешение компонентов с целью получения гранулированного материала.

Все эти технологические решения были реализованы в двухшнековом экструдере, который позволяет одновременно смешивать сыпучие наполнители с полимерной матрицей и тем самым проводить экструзию по единой технологической схеме с получением в итоге листового или гранулированного материала.

В первом варианте рассматриваются технологические особенности процесса смешения компонентов

смеси с последующей экструзией в листовом материале по однопроходной схеме; во втором варианте получение гранулированного композитного материала предусматривает его использование для производства конструкционных изделий не только в процессе экструзии, но и в процессе переработки методами литья под давлением и вакуум-пневмоформования.

Было предусмотрено смешение совершенно различных по своей природе компонентов смеси. Выбор рассматриваемых компонентов смеси обусловлен тем, что в процессе получения композитных материалов в задачу исследования входило получение на их основе многофункциональных электропроводящих материалов, первичные данные по результатам подбора и исследования состава которых нами в основном были изложены в работах [21–23]. Многофункциональность электропроводящего материала помимо хорошей электропроводности предусматривает высокую теплопроводность, адгезию к металлической поверхности и достаточную текучесть расплава композита, обеспечивающие способность переработки материала в изделие.

Высокая электропроводность полиолефинов была достигнута за счет использования ТУ. Теплопроводность и адгезия к металлам улучшались благодаря использованию порошкообразного алюминия или меди. Технологическую совместимость компонентов смеси обеспечивал компатибилизатор, а переработку проводили в присутствии стеарата кальция. Поэтому в данной работе предстояло разработать технологические особенности переработки методом экструзии нанокompозитов конкретного выбранного состава. При этом важно было выяснить, насколько существенна роль технологического режима переработки в изменении физико-механических характеристик нанокompозитов. Для сопоставительной оценки были выбраны такие свойства, как разрушающее напряжение, ПТР, относительное удлинение, прочность на изгиб, теплостойкость, теплопроводность, адгезионная прочность и электропроводность многофункциональных нанокompозитов. Совершенно очевидно, что воссоздание таких свойств в одном композите является довольно сложной научно-технической проблемой.

Известно, что технологический режим переработки полимерных композитов — один из немаловажных факторов, влияющих на их свойства. С этой целью предстояло осуществить выбор оптимального температурного режима, давления экструзии, скорости вытягивания экструзионного изделия, температурного режима охлаждения, которые в совокупности оказывают влияние на формирование структурных особенностей и свойств композита.

Для наглядности в табл. 2 приводятся результаты исследования влияния Al, ТУ, СК и ППМА на основные физико-механические свойства нанокомпозитов на основе РПП и БЭП. Как видно из данных табл. 2, введение ТУ в состав РПП приводит к некоторому возрастанию всех прочностных характеристик при существенном снижении относительного удлинения. Однако использование в качестве компатибилизатора ППМА позволяет существенным образом улучшить комплекс свойств рассматриваемых объектов исследования. Этот факт имеет важное значение, так как позволяет утверждать об улучшении технологической совместимости смешиваемых компонентов смеси, улучшение которой способствует равномерному диспергированию частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы. При этом не исключается вероятность образования частицами ТУ и Al гетерогенных центров зародышеобразования, которые совместно с гомогенными центрами позволяют в процессе кристаллизации одновременно сформировать мелко-сферолитные кристаллические образования [23].

Анализируя данные в табл. 2, можно установить, что дополнительное введение стеарата кальция также способствует заметному улучшению прочностных показателей, относительного удлинения при растя-

жении и теплостойкости нанокомпозитов (образцы 6 и 15). Очевидно, что если меньшая часть наночастиц расходуется на формирование гетерогенных центров зародышеобразования, то большая ее часть в процессе роста кристаллических образований вытесняется в межсферолитное аморфное пространство [23]. Кроме того, участки макроцепей ППМА, содержащие полярные звенья малеинового ангидрида (МА), в процессе роста кристаллических образований также встраиваются в аморфном пространстве. Накапливаясь в этом пространстве, все эти компоненты при определенной концентрации частиц доминирующего наполнителя (ТУ) в процессе одноосного растяжения начинают создавать определенные стерические затруднения для подвижности «проходных» макроцепей. В конечном счете при определенной концентрации наполнителя этот факт начинает проявляться заметным ухудшением прочностных показателей. При этом наблюдается общая тенденция к постоянному повышению предела прочности на изгиб и теплостойкости нанокомпозитов.

Сопоставляя данные, приведенные в табл. 3, можно установить, что структурные особенности сополимеров РПП* и БЭП* практически оказывают одинаковое влияние на закономерность изменения

Таблица 2

Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе компатибилизированных РПП* и БЭП*, ТУ, Al, СК

Образец	Состав композита, мас%	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение %	Теплостойкость, °С	Прочность на изгиб, МПа
1	РПП	26.7	25.5	300	131	29.3
2	РПП + 5ТУ	27.2	26.0	180	131	30.6
3	РПП* + 5ТУ	28.3	27.1	200	131	31.5
4	РПП* + 5ТУ + 1Al	29.0	27.7	90	133	32.9
5	РПП* + 5ТУ + 1Al + 1СК	30.6	28.1	105	133	33.6
6	РПП* + 10ТУ + 1Al + 1СК	31.9	29.6	70	134	34.4
7	РПП* + 15ТУ + 1Al + 1СК	31.0	28.4	55	135	36.3
8	РПП* + 20ТУ + 1Al + 1СК	28.8	28.0	35	135	37.8
9	РПП* + 25ТУ + 1Al + 1СК	26.4	25.2	20	136	37.5
10	БЭП	26.7	25.6	200	148	33.6
11	БЭП + 5ТУ	27.9	26.6	135	148	34.3
12	БЭП* + 5ТУ	28.3	27.7	130	148	35.0
13	БЭП* + 5ТУ + 1Al	28.6	27.3	95	149	36.4
14	БЭП* + 5ТУ + 1Al + 1СК	29.4	28.2	95	149	37.1
15	БЭП* + 10ТУ + 1Al + 1СК	29.5	28.0	60	150	38.2
16	БЭП* + 15ТУ + 1Al + 1СК	28.6	27.5	40	150	39.3
17	БЭП* + 20ТУ + 1Al + 1СК	26.8	25.2	30	152	41.1
18	БЭП* + 25ТУ + 1Al + 1СК	26.0	24.7	20	153	41.8

Примечание. РПП* и БЭП* — компатибилизированные 2.0 мас% ППМА.

физико-механических характеристик нанокompозитов. Кроме того, согласно результатам исследования, проведенного ранее [21], при 10–15 мас%-ном содержании ТУ в составе нанокompозитов РПП и БЭП достигают сравнительно высоких значений электропроводности, в пределах 10^{-2} – 10^{-4} Ом⁻¹·м⁻¹. Принимая во внимание, что при содержании ТУ 15 мас% резко снижается значение ПТР нанокompозитов, за основу были взяты образцы с содержанием 10 мас% ТУ. Поэтому в последующих исследованиях для изучения влияния технологических факторов на свойства были выбраны в основном два образца из табл. 2 (образцы 6 и 15), которые отличаются сравнительно высокими прочностными показателями.

Таким образом, экспериментально установлено, что наилучшие свойства достигаются в нанокompозитах при следующем соотношении компонентов смеси: РПП + 10.0 мас% ТУ + 2.0 мас% ППМА + 1.0 мас% АI + 1.0 мас% СК и БЭП такого же состава. Использование нанокompозитов данного состава позволяет получать материал со свойствами, приведенными в табл. 3. Из сопоставительного анализа данных табл. 3 можно установить, что использование в качестве наполнителя ТУ и АI способствует улучшению электропроводности, адгезионной прочности и теплопроводности нанокompозитов. Введение ППМА и СК приводит к улучшению совместимости компонентов смеси, текучести расплава и перерабатываемости материала. Таким образом, каждый из компонентов смеси вносит свой вклад в получение многофункционального электропроводящего нанокompозита.

Технологический режим экструзии. После того как определен состав нанокompозитов БЭП и РПП, предстояло рассмотреть технологический режим их смешения и переработки на двухшнековом экструзионном оборудовании.

Одним из важных технологических требований, предъявляемых к процессу переработки полимерных материалов, является правильный подбор температурного режима в материальном цилиндре экструзионного агрегата, а также скорость тянущего устрой-

ства. В табл. 4 приведены результаты исследования влияния температурного режима экструзии нанокompозитов на их разрушающее напряжение, относительное удлинение и время пребывания материала в материальном цилиндре экструдера. Необходимость изучения времени пребывания материала в материальном цилиндре связана с последующим использованием серы в качестве сшивающего агента, о чем более подробно будет изложено ниже. Можно отметить, что с увеличением температурного режима экструзии определенным образом изменяются свойства нанокompозитов. Для каждого типа исходной полимерной матрицы в зависимости от температурного режима экструзии predeterminedены максимальные значения свойств, которые в последующем следует рассматривать как оптимальные температурные условия процесса экструзии нанокompозита (табл. 4, опыты № 3 и 9). При этом с увеличением температурного режима экструдера наблюдалось снижение времени пребывания расплава в материальном цилиндре. Это связано с тем, что с повышением температуры происходило снижение вязкости расплава, что способствовало увеличению скорости течения расплава и снижению времени нахождения полимерной массы в материальном цилиндре.

Однако при сравнительно высоком температурном режиме экструзии (табл. 4, опыты № 5 и 10), наоборот, время пребывания расплава возрастало. Подобный факт обусловлен тем, что при достижении определенной высокой температуры расплава вязкость расплава резко снижается. В процессе вращения шнека в винтовых углублениях одновременно наблюдается возрастание «обратного» потока расплава, в результате чего происходит увеличение времени его нахождения в материальном цилиндре [15, 17].

Серная сшивка нанокompозитов. При исследовании структуры и свойств нанокompозитов наибольший интерес вызывает получение частично сшитых материалов с очень редкосетчатой структурой. Такая химическая модификация нанокompозита необходима для упрочнения их надмолекулярной структуры, повышения прочностных показателей с минималь-

Таблица 3

Свойства полимерных композитных материалов на основе РПП и БЭП

Состав композита, мас%	σ , Ом·м ⁻¹	Адгезия, г·см ⁻¹	Коэффициент теплопроводности, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	ПТР, г/10 мин
РПП	10 ⁻¹³	14	0.18	3.1
БЭП	10 ⁻¹³	16	0.21	4.9
86РПП + 2ППМА + 10ТУ + 1АI + 1СК	10 ⁻⁴	48	3.2	2.6
86БЭП + 2ППМА + 10ТУ + 1АI + 1СК	10 ⁻⁴	51	3.0	3.0

Таблица 4

Влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе РПП* и БЭП*

№ опыта	Температурный режим материального цилиндра, °С	Время пребывания расплава в экструдере, с	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
РПП* + 10 мас% ТУ + 1.0 мас% Al + 1.0% СК				
1	140–160–175–185 ^а	170	29.2	160
2	140–165–180–195 ^а	170	30.3	160
3	140–175–190–205 ^а	165	31.0	160
4	140–180–200–210 ^а	140	30.8	150
5	140–190–210–230 ^а	165	29.7	150
БЭП* + 10 мас% ТУ + 1.0 мас% Al + 2.0% ППМА + + 1.0% СК				
6	150–165–180–190 ^а	185	26.7	85
7	150–165–190–205 ^а	180	27.5	85
8	150–180–195–210 ^а	175	27.7	90
9	150–180–200–215 ^а	155	28.4	95
10	170–190–210–230 ^а	155	28.2	95

Примечание. РПП* и БЭП* — компатибилизированные 2.0 мас% ППМА.

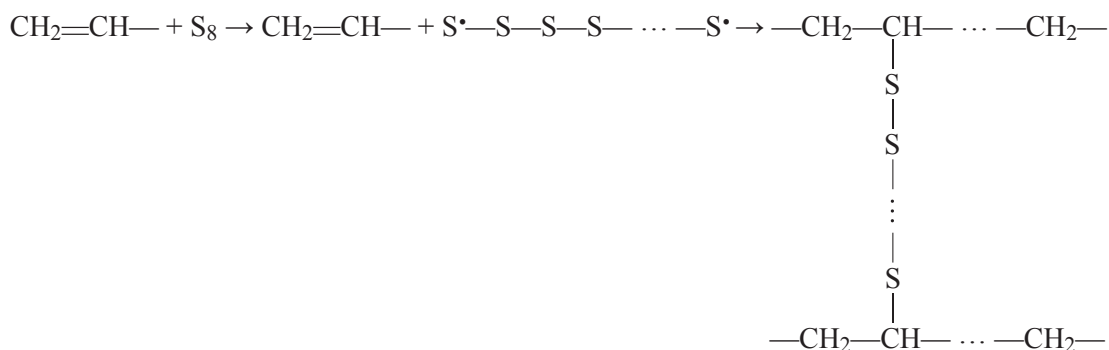
а — температура в головке экструдера.

ным ухудшением текучести расплава. В результате термомеханического смешения нанокompозитов в экструдере и одновременного введения различных наполнителей мы не исключали вероятность образования в материальном цилиндре макрорадикалов на основе макроцепи полиолефина и серных радикалов. Известно, что полиолефины характеризуются сравнительно низким содержанием двойных связей, которые в основном приходятся на долю концевых винильных, винилиденовых и *транс*-винилиденовых групп [23]. Полагаем, что в результате разрыва серными радикалами концевых или *транс*-виниленовых двойных связей в макроцепи полиолефина образовавшиеся активные макрорадикалы принимают участие в формировании двух типов сшитых структур: «межцепных серных мостиков» и по —С—С—связи. В итоге в полимерной матрице возрастает вероятность образования очень редкосетчатой структуры. Как будет показано ниже, даже такая незначительная

серная сшивка макроцепей полиолефина оказывается достаточной для улучшения их основных физико-механических и деформационных характеристик.

Так, например, сам факт взаимодействия серы с макроцепью РПП доказан методом ИК-спектрального анализа (рис. 1, а, б). Несмотря на незначительное количество двойных связей в структуре РПП*, представляется возможным получение редкосетчатой структуры в полимерной матрице. Улучшение вышеперечисленных свойств является тому подтверждением. Согласно данным ИК-спектрального анализа, в сравнении с исходным РПП (рис. 1, а) в сшитом образце РПП наблюдается появление характерной полосы поглощения в области 2355 см⁻¹ (рис. 1, б), что является прямым подтверждением наличия связи —S—CH—. Появление этой полосы поглощения становится возможным только при разрыве двойных связей по нижеприведенной схеме.

По концевым группам:



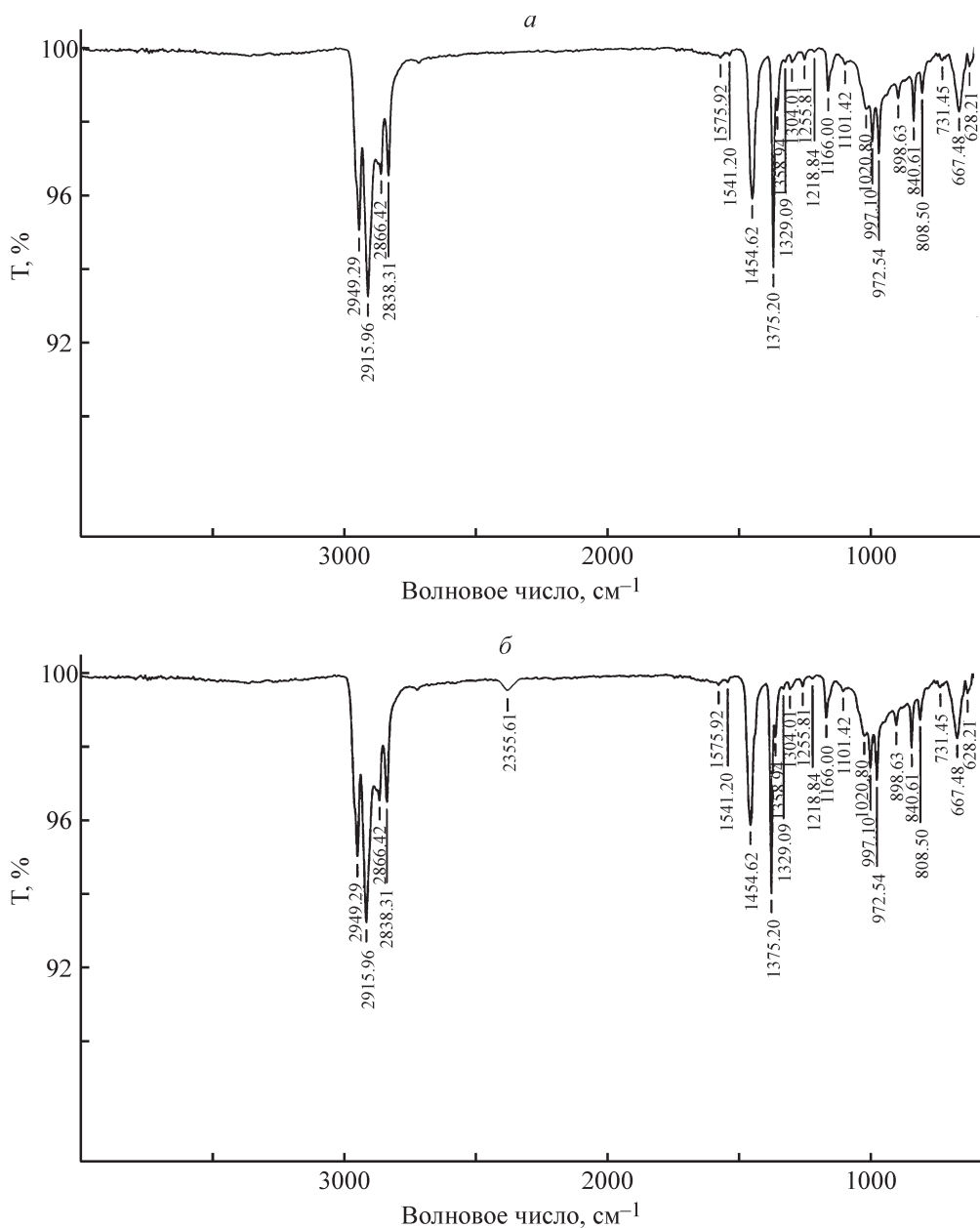


Рис. 1. ИК-спектр исходного (а) и сшитого серой РПП (б).

Термомеханические свойства. На рис. 2 приведены результаты исследования термомеханических характеристик полимерной композиции РПП с серой. Концентрацию серы изменяли от 1.0 до 7.0 мас%. Видно, что с увеличением содержания серы в составе РПП наблюдается расширение температурной области деформации в вязкотекучем состоянии от 146 до 169°C. При этом следует отметить, что при концентрации серы свыше 3.0 мас% на термомеханических кривых РПП наблюдается излом, характеризующий, по-видимому, начальную область высокоэластической деформации. Безусловно, появление этой области еще раз подтверждает наши доводы относительно

формирования в нанокомпозите редкосетчатой структуры, предрасположенной к высокоэластической деформации.

В табл. 5 приведены результаты исследования влияния концентрации серы на свойства и технологические особенности переработки нанокомпозитов на основе РПП и БЭП. Наиболее оптимальный температурный режим экструзии для нанокомпозитов на основе РПП приведен в табл. 4, опыт № 3, БЭП — табл. 4, опыт № 9. При этих температурных режимах было изучено влияние таких технологических параметров экструзии, как число оборотов шнека и давление, на ПТР нанокомпозитов. Сопоставляя данные

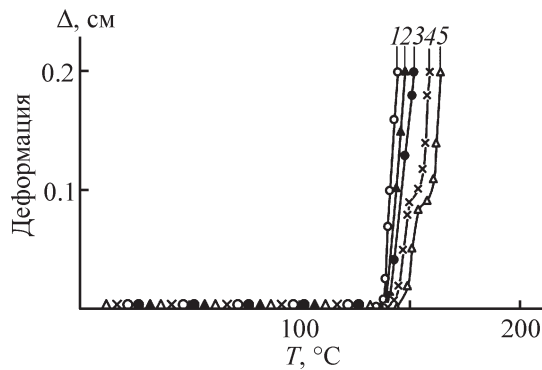


Рис. 2. Влияние концентрации серы на термомеханические кривые нанокompозита на основе РПП* + 10 мас% ТУ + 1.0 мас% А1 + 1.0 мас% СК.

1 — исходный РПП; содержание серы (мас%) 2 — 1.0, 3 — 3.0, 4 — 5.0, 5 — 7.0.

табл. 3 и 4, можно отметить, что с увеличением содержания серы наблюдается заметное снижение ПТР нанокompозитов. Это обстоятельство — одно из неопровержимых доказательств протекания межцепной серной сшивки, которая, как правило, сопровождается возрастанием вязкости расплава и снижением ПТР.

Таким образом, появление характерной полосы поглощения группы —SH в области 2355 см^{-1} (рис. 1, б), результаты исследования термомеханических характеристик (рис. 2), а также снижение ПТР нанокompозитов (табл. 5) в совокупности подтверждают доводы относительно возможности формирования с участием серы редкосетчатой структуры в полиолефинах, в частности в РПП и БЭП.

Анизотропия свойств экструдата. В литературе приводятся весьма скудные сведения относительно влияния скорости вытяжки экструзионного изделия

на анизотропию свойств нанокompозитов в процессе производства листового изделия. Увеличение степени вытяжения экструзионного изделия оказывает существенное влияние на ориентационные процессы и соответственно на качество полимерных листов. До сих пор остается не до конца выясненным, что является наиболее оптимальным: получение листов одноосно ориентированных или же с высокой степенью изотропности. В данном случае речь идет об исследовании распределения прочности материала вдоль и поперек листового материала.

В связи с этим представлялось интересным вначале исследовать качественные особенности несшитых нанокompозитов (A_1 и A_2) вдоль и поперек листового материала. Результаты исследования приведены в табл. 6. Как видно из данных табл. 6, лопатки для испытания, вырубленные вдоль и поперек листа, полученного на основе нанокompозита, заметно различаются по таким свойствам, как разрушающее напряжение и относительное удлинение, т. е. характеризуются анизотропией свойств. При этом образцы, расположенные поперек листа, характеризуются относительно низкими значениями разрушающего напряжения и сравнительно высокими по величине относительного удлинения.

Однако образцы A_1 и A_2 , полученные в процессе серной сшивки, наоборот, при определенной концентрации сшивающего агента (серы) с большим приближением характеризуются изотропными свойствами. Так, например, анализируя данные, приведенные в табл. 5, можно отметить, что у нанокompозитов на основе РПП и БЭП при концентрации серы 5.0 мас% и выше практически наблюдается выравнивание свойств образцов лопаток, вырубленных вдоль и поперек экструзионного листа. Сближение свойств по

Таблица 5

Влияние концентрации серы на технологические параметры экструзии нанокompозитов на основе РПП, БЭП, ТУ, алюминия и ППМА

Состав композита, мас%	Температура по зонам, °C	Число оборотов шнека, об·мин ⁻¹	Давление экструзии, МПа	ПТР, г/10 мин
A_1 + 1.0 сера	140-175-190-205 ^a	19	15	1.8
A_1 + 3.0 сера		19	16	1.2
A_1 + 5.0 сера		20	17	0.7
A_1 + 7.0 сера		21	18	0.3
A_2 + 1.0 сера	150-180-200-215 ^a	18	17	2.4
A_2 + 3.0 сера		19	18	1.7
A_2 + 5.0 сера		19	19	1.1
A_2 + 7.0 сера		21	20	0.8

Примечание. A_1 — 86РПП + 2ППМА + 10ТУ + 1А1 + 1СК, A_2 — 86БЭП + 2ППМА + 10ТУ + 1А1 + 1СК.

а — температура в головке экструдера.

Таблица 6

Влияние концентрации серы на разрушающее напряжение и относительное удлинение образцов нанокomпозитов А₁, А₂, вырубленных вдоль и поперек экструзионного листового изделия

Состав композиции, мас%	Разрушающее напряжение вдоль, σ_p , МПа	Относительное удлинение вдоль, %	Разрушающее напряжение поперек σ_p , МПа	Относительное удлинение поперек, %
А ₁	31.0	160	28.8	180
А ₂	28.4	155	27.1	160
А ₁ + 1.0 сера	32.0	175	30.4	195
А ₁ + 3.0 сера	32.7	195	32.0	210
А ₁ + 5.0 сера	33.5	210	33.2	215
А ₁ + 7.0 сера	33.1	200	32.8	210
А ₂ + 1.0 сера	28.9	160	27.9	165
А ₂ + 3.0 сера	29.7	170	29.3	180
А ₂ + 5.0 сера	30.5	185	30.2	185
А ₂ + 7.0 сера	29.0	175	29.7	180

разрушающему напряжению и относительному удлинению в различных направлениях экструзионного листа для образцов, сшитых 5.0 мас% серы, однозначно свидетельствует в пользу утверждения о формировании в нанокomпозитах изотропных свойств. При оценке свойств нанокomпозитов А₁ с 5.0 мас% серы можно установить, что в процентном отношении разрушающее напряжение образцов после сшивки вдоль направления экструзии возрастает на 8.0%, а относительное удлинение — на 31.2%. В поперечном направлении у этих же образцов А₁ разрушающее напряжение возрастает на 15.3%, относительное удлинение — на 19.4%. Для нанокomпозитов А₂ это соотношение свойств вдоль направления изменяется для разрушающего напряжения на 7.4% и относительного удлинения — на 19.3%. Поперек направления эти свойства изменяются соответственно на 11.4 и 15.6%.

Таким образом, на основании вышеизложенного становится очевидным, что редкосетчатая серная сшивка оказывает определенное влияние на улучшение качественных характеристик нанокomпозитов.

Выводы

1. Изучено влияние концентрации наноразмерных частиц ТУ, типа исходной полимерной основы (РПП и БЭП) на разрушающее напряжение, теплостойкость, прочность на изгиб, относительное удлинение, сопротивление отслаиванию и удельную электропроводность нанокomпозитов на их основе. Найдены оптимальные соотношения компонентов, при которых достигаются сравнительно высокие значения физико-механических характеристик нанокomпозитов.

2. Установлено влияние температурного режима материального цилиндра, числа оборотов шнека и давления экструзии на свойства нанокomпозитов. Выделены сравнительно высокие значения разрушающего напряжения и относительного удлинения нанокomпозитов в зависимости от изменения технологических параметров экструзии.

3. Рассмотрены технологические особенности экструзии модифицированных серой нанокomпозитов на основе РПП и БЭП. Показано, что введение серы в состав полимерной матрицы способствует формированию в ней очень редкосетчатой структуры. Результаты ИК-спектрального и термомеханического анализа, данные о ПТР, относительном удлинении, разрушающем напряжении подтвердили вероятность формирования редкосетчатой сшитой структуры с участием серы.

4. Установлена оптимальная концентрация серы, при которой достигаются сравнительно высокие значения свойств сшитых нанокomпозитов. Исследования разрушающего напряжения и относительного удлинения листового материала вдоль и поперек направления экструзии позволили установить, что серная редкосетчатая сшивка нанокomпозитов при определенном ее содержании способствует изотропии свойств.

Благодарности

Работа выполнена с использованием измерительных приборов Института радиационных проблем и Института геологии и геофизики НАН Азербайджана.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института полимерных материалов НАН Азербайджана.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кахраманов Наджаф Тофик оглы, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0889-7591>

Аллаhverдиева Хаяла Вагиф гызы, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5337-516X>

Список литературы

- [1] Bouaziz A., Massardier V., Louizi M., Jaziri M. Reinforcement of polyolefins-based nanocomposites: Combination of compatibilizer with high shear extrusion process // *Polym. Eng. Sci.* 2015. V. 55. N 10. P. 2328–2338. <https://doi.org/10.1002/pen.24120>
- [2] Müller K., Bugnicourt E., Latorre M., Jorda M., Echegoyen Sanz Y., Lagoran J. M., Miesbauer O., Bianchin A., Hankin S., Bolz U., Perez G., Jesdinszki M., Lindner M., Scheuerer Z., Castello S., Schmid M. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields // *Nanomaterials.* 2017. V. 7. N 4. ID 74. <https://doi.org/10.3390/nano7040074>
- [3] Симонов-Емельянов И. Д., Кулезнев В. Н., Трофимичева Л. З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров // *Пласт. массы.* 1989. № 1. С. 19–22.
- [4] Shen J., Li J., Guo S. The distribution and morphological evolution of dispersed phase in laminating-multiplying elements during extrusion // *Polym. Compos.* 2012. V. 33. N 5. P. 693–699. <https://doi.org/10.1002/pc.22193>
- [5] Sakai T. Screw extrusion technology—Past, present and future // *Polimery.* 2013. V. 58. P. 847–857. <https://doi.org/10.14314/polimery.2013.847>
- [6] Altinkaynak A., Gupta M., Spalding M. A., Crabtree S. L. An investigation of the effect of screw geometry on melting in a single-screw extruder // *Proceedings of the Annual Technical Conference — ANTEC, Conference Proceedings.* Orlando, FL, USA, 16–20 May 2010. P. 1508–1515.
- [7] Wang X., Zhao J., Chen M., Ma L., Zhao X., Dang Z.-M., Wang Z. Improved self-healing of polyethylene/carbon black nanocomposites by their shape memory effect // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. P. 1467–1474. <https://doi.org/10.1021/jp3098796>
- [8] Huang Y., Meng X., Xie Y., Wan L., Lv Z., Cao J., Feng J. Friction stir welding/processing of polymers and polymer matrix composites // *Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing.* 2018. V. 105. P. 235–257. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.12.005>
- [9] Lapshin S., Swain S. K., Isayev A. I. Ultrasound aided extrusion process for preparation of polyolefin–clay nanocomposites // *Polym. Eng. Sci.* 2008. V. 48. N 8. P. 1584–1591. <https://doi.org/10.1002/pen.21135>
- [10] Fernandes C., Faroughi S. A., Ferrás L. L., Afonso A. M. Advanced polymer simulation and processing // *Polymers.* 2022. V. 14. N 12. 2480. <https://doi.org/10.3390/polym14122480>
- [11] Zhu J., Abeykoon C., Karim N. Investigation into the effects of fillers in polymer processing // *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* 2021. V. 4. N 3. P. 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2021.04.003>
- [12] Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. A Comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications // *Sustainable Mater. Technol.* 2020. V. 25. ID e00188. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00188>
- [13] Liu Y., Feng J. An attempt towards fabricating reduced graphene oxide composites with traditional polymer processing techniques by adding chemical reduction agents // *Compos. Sci. Technol.* 2017. V. 140. P. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.12.026>
- [14] Kakhrananov N. T., Allahverdiyeva Kh. V., Mustafayeva F. A., Nasibov Kh. N. Theoretical aspects of the injection molding process of multicomponent nanocomposites based on polyolefins // *ChemChemTech.* 2022. V. 65. N 1. P. 83–91. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226501.6451>
- [15] Yang M., Li J., Guo S. A reactive extrusion process with the aid of ultrasound for preparing cross-linked polypropylene // *Polym. Eng. Sci.* 2017. V. 57. N 5. P. 821–829. <https://doi.org/10.1002/pen.24457>
- [16] Zhang Q., Wang J., Zhang B.-Y., Guo B.-H., Yu J., Guo Z.-X. Improved electrical conductivity of polymer/carbon black composites by simultaneous dispersion and interaction-induced network assembly // *Compos. Sci. Technol.* 2019. V. 179. P. 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.008>
- [17] Mirzadeh A., Lafleur P. G., Kamal M. R., Dubois C. The effects of nanoclay dispersion levels and processing parameters on the dynamic vulcanization of TPV nanocomposites based on PP/EPDM prepared by reactive extrusion // *Polym. Eng. Sci.* 2012. V. 52. N 5. P. 1099–1110. <https://doi.org/10.1002/pen.22178>
- [18] Карасева Ю. С., Баикатова Т. В., Черезова Е. Н., Хусаинов А. Д. Исследование продуктов взаимодействия полиэтилена с серой в качестве вулканизирующих агентов // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2006. № 5. С. 57–62.

- [19] Sarkhel G., Choudhury A. Dynamic vulcanization of polyethylene-based thermoplastic elastomer blends // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 115. N 1. P. 376–384. <https://doi.org/10.1002/app.30285>
- [20] Долодкин Б. А., Донцов А. А. Взаимодействие полиэтилена с серой // *Высокомолекуляр. соединения.* 1961. Т. 3. № 11. С. 1746–1754 [*Dogadkin B. A., Dontsov A. A. The reaction between polyethylene and sulphur // Polym. Sci. U.S.S.R.* 1962. V. 3. N 6. P. 1107–1117. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(62\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(62)90018-7)].
- [21] Кахраманов Н. Т., Аллахвердиева Х. В., Мустафаева Ф. А. Структура и свойства электропроводящих композитов на основе полиолефинов и технического углерода // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 8. С. 1011–1018. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080084> <https://www.elibrary.ru/nxoexh>
- [*Kakhramanov N. T., Allahverdiyeva Kh. V., Mustafayeva F. A. Structure and properties of conducting composites based on polyolefins and carbon black // Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 8. P. 1146–1152. <https://doi.org/10.1134/S1070427222080092>].
- [22] *Kakhramanov N. T., Allahverdiyeva Kh. V., Gahramanli Yu. N., Mustafayeva F. A., Martynova G. S. Physical-mechanical properties of multifunctional thermoplastic elastomers based on polyolefins and styrene-butadiene elastomer // J. Elastomers Plast.* 2023. V. 55. N 2. P. 279–302. <https://doi.org/10.1177/00952443221147030>
- [23] *Allahverdiyeva Kh. V., Kakhramanov N. T., Martynova G. S., Mustafayeva F. A. Structural features and mechanism of crystallization of nanocomposites based on maleinated high density polyethylene and carbon black // Heliyon.* 2023. V. 9. N 4. ID e14829. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14829>