

УДК 678.01:620:17

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО-КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

**Н.Б.Арзуманова, Н.Т.Кахраманов, У.М.Мамедли, Р.Н.Ляляева, А.М.Гулиев**

*Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана  
AZ 5004 г. Сумгайыт, ул. С.Вургуна, 124. e-mail: [najaf1946@rambler.ru](mailto:najaf1946@rambler.ru)*

*В работе приводятся результаты исследования влияния типа и концентрации минерального наполнителя на основные физико-химические и физико-механические свойства наполненных нано-композитов. Установлено, что единовременное введение в состав блок-сополимера пропиленом с этиленом нано-частиц и структурообразователей способствует существенному улучшению основных физико-механических характеристик, полученных на их основе нанокомпозитов.*

**Ключевые слова:** полимерный композит, нано-частица, сферолит, структурообразователь, разрушающее напряжение

### ВВЕДЕНИЕ

Последние достижения ученых и специалистов показали значительное преимущество нано-технологии, которое существенным образом положительно оказывается на качественном улучшении конечных свойств нано-композитов [1, 2]. По мнению ряда ученых улучшение свойств композитов определяется тем, что наночастицы взаимодействуют между собой и с матрицей иначе, чем крупные частицы. Расстояние, на которых происходит это взаимодействие, соизмеримо с размером самих частиц [3].

До сих пор остаются открытыми и неизученными проблемы, связанные с проведением систематических исследований по совместному влиянию структурообразователей и нано-частиц на комплекс свойств нано-композитов, полученных в процессе механо-

химического синтеза. Преимущество механо-химического синтеза заключается не только в простоте технологических решений по смешению полимеров с различными минеральными наполнителями и не только в существенном снижении энергозатрат и себестоимости конечных материалов, но и в возможности получения сравнительно новых типов полимерных композитов с заданными эксплуатационными свойствами [4, 5].

Цель данной работы заключалась в исследовании единовременного влияния минеральных нано-наполнителей и структурообразователей на основные физико-химические и физико-механические свойства нано-композитов на основе сравнительно малоизученного полимера – термопластичного блок-сополимера пропилена с этиленом (БЭП).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали термопластичный блок-сополимер этилена с пропиленом и минеральные наполнители.

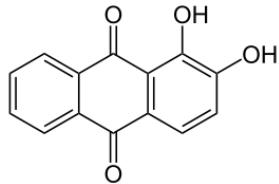
Блок-сополимер пропилена с этиленом марки HB240P (БЭП) со следующими свойствами:

разрушающее напряжение – 25.6 МПа, относительное удлинение – 200%, индекс расплава - 0.61 г/10мин, теплостойкость по Вика - 148°C, температура плавления – 155°C.

БЭП - это цепочка молекул пропилена, прерывающаяся цепочкой

этилен-пропилен сополимера. Они имеют высокую ударную прочность (при низких температурах) и высокую эластичность; повышенную долговременную термическую стабильность; стойкость к термоокислительному разрушению во время производства и переработки полипропилена, а также при эксплуатации изделий из него.

**Ализарин**  $C_{14}H_8O_4$  – 1,2-дигидроксиантрахинон, краситель с молекулярной массой 240.2, температурой плавления  $289^{\circ}\text{C}$ . Ниже приводится структурная формула ализарина:



**Стеарат цинка**  $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$  – белый аморфный порошок, температура плавления –  $130^{\circ}\text{C}$ , используемая концентрация 0.3-1.0%масс., используется как агент смазки в процессе переработки полимеров методом литья под давлением и экструзии.

**Состав цемента.** Основная составляющая этого строительного материала - вяжущие материалы неорганического происхождения. Содержание известняка составляет около 75%, а глины – 25%. Допускается погрешность в размере 0.1%. После обжига клинкер представляет собой крупные комья, которые измельчаются. В результате получаются

мелкие зерна размером от 1 до 100 микрон, из которых и состоит цемент. В измельченный клинкер добавляют гипс в пределах 6%.

**Кварцевая мука** – мелкодисперсный молотый пылевидный кварц. Производится согласно ГОСТ 9077-82. Характеризуется повышенным содержанием оксида кремния (не менее 98%) и пониженным содержанием окислов железа и алюминия.

#### Приготовление полимерного композита:

Кварц вводили в расплав БЭП на вальцах при температуре  $190^{\circ}\text{C}$ . Для исследования физико-механических свойств полимерных композитов их подвергали прессованию при температуре  $210^{\circ}\text{C}$ . Из прессованных пластин вырубали образцы для определения разрушающего напряжения, относительного удлинения и модуля упругости при изгибе наполненных композитов.

Температуру плавления определяли на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдеи, а теплостойкость - по Вика.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Модуль упругости при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 9550-81.

Показатель текучести расплава (ПТР) композитов БЭП определяли на приборе ИИРТ при температуре  $190^{\circ}\text{C}$  и нагрузке 5 кг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приводятся результаты исследования влияния структурообразователя, агента смазки и нано-частиц на такие свойства нано-композитов, как теплостойкость, температура плавления, температура начала кристаллизации. В качестве агента смазки использовали стеарат цинка, который, как выяснилось в процессе экспериментального исследования, оказывает влияние не только на улучшение перерабатываемости полимерных композитов, но и на процессы

структурообразования. В ходе проводимых исследований было установлено, что единовременное введение ализарина и стеарата цинка в состав БЭП приводит к «эффекту синергизма», выражющийся в улучшении свойств композита. Подтверждением сказанному являются результаты экспериментальных исследований, приведенных в таблице 1. Как видно из этой таблицы, одновременное введение нано-частицы и структурообразователя в полимерную матрицу приводит к

некоторому повышению теплостойкости композитов. Особенно отчетливо улучшение этого показателя установлено при концентрации нано-частиц цемента и кварцевой муки 10%масс. и выше.

**Таблица 1.** Влияние наполнителя и структурообразователя на физико-химические свойства нано-композитов на основе БЭП.

№№	Состав композита, масс.%	Теплостойкость, °C	Температура начала кристаллизации, °C	Температура плавления, °C
1	БЭП	148	160	155
2	БЭП+1% ал	148	162	155
3	БЭП+1% сц	148	162	155
4	БЭП+ал+сц	148	164	155
5	БЭП+5% ц	149	162	155
6	БЭП+5% ц+ал+сц	149	164	155
7	БЭП+10% ц	151	162	155
8	БЭП+10% ц+ал+сц	151	164	156
9	БЭП+20% ц	153	162	155
10	БЭП+20% ц+ал+сц	155	165	156
11	БЭП+5% км	148	163	155
12	БЭП+5% км+ал+сц	150	165	155
13	БЭП+10% км	152	163	155
14	БЭП+10% км+ал+сц	154	166	155
15	БЭП+20% км	152	163	156
16	БЭП+20% км+ал+сц	154	166	156

Сокращения по таблице: ализарин (ал), стеарат цинка (сц), цемент (ц), кварцевая мука (км).

В таблице 2 приводятся результаты исследования влияния концентрации и типа наполнителя и ализарина на разрушающее напряжение, относительное удлинение, модуль упругости при изгибе и ПТР нано-композитов. Анализируя данные, приведенные в таблице 2, можно установить, что с увеличением концентрации нано-наполнителей в составе БЭП наблюдается общая тенденция к повышению разрушающего напряжения, модуля упругости образцов при изгибе. Особенно сильнее этот эффект наблюдается у нано-композитов, содержащих в своем составе одновременно ализарин и стеарат цинка. При концентрации наполнителя 20%масс. и выше наблюдается некоторое ухудшение разрушающего напряжения и относительного удлинения композитов. Введение ализарина в состав нанокомпозита

приводит к закономерному улучшению практически всех свойств образцов. Все это однозначно свидетельствует в пользу того, что единовременное использование ализарина и стеарата цинка способствует получению мелкосферолитной структуры, которая всегда положительно оказывается на улучшении ряда физико-механических свойств полимерных нано-композитов. Другой немаловажный момент заключается в том, что использование рассматриваемых ингредиентов способствует также улучшению ПТР композитов. Как видно из таблицы 2, раздельное влияние ализарина и стеарата цинка сопровождается повышением ПТР образцов. В то же время, совместное влияние этих компонентов приводит к еще большему возрастанию величины ПТР наполненных композитов.

**Таблица 2.** Состав и физико-механические свойства наполненных композитов на основе РЭП, содержащих 1%масс. ализарина и 1%масс. стеарата цинка.

№	Состав полимерной композиции	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Относительное удлинение, %	Индекс расплава, г/10 мин
1	БЭП	25.5	930	850	0.61
2	БЭП+1% ал	26.0	1005	850	1.16
3	БЭП+1% сц	25.8	958	820	2.08
4	БЭП+ал+сц	26.2	1026	910	1.99
5	БЭП+5% ц	27.3	1109	560	0.44
6	БЭП+5% ц+ал+сц	28.8	1198	640	1.94
7	БЭП+10% ц	29.5	1295	220	0.35
8	БЭП+10% ц+ал+сц	31.6	1376	280	1.37
9	БЭП+20% ц	26.5	1275	95	0.22
10	БЭП+20% ц+ал+сц	27.3	1320	130	0.89
11	БЭП+5% км	27.8	1115	440	0.45
12	БЭП+5% км+ал+сц	28.9	1182	515	2.04
13	БЭП+10% км	30.0	1220	195	0.29
14	БЭП+10% км+ал+сц	31.8	1312	225	0.84
15	БЭП+20% км	25.4	1440	80	0.11
16	БЭП+20% км+ал+сц	26.3	1513	100	0.98

Сокращения по таблице: ализарин (ал), стеарат цинка (сц), цемент (ц), кварцевая мука (км).

Это обстоятельство имеет ключевое значение применительно к технологии переработки рассматриваемых полимерных композитов методами экструзии и литья под давлением. Известно, что введение наполнителя в состав полимерной матрицы сопровождается, как правило, ухудшением реологических характеристик наполненных композитов. И поэтому, именно использование ализарина и стеарата цинка совместно с наполнителем позволяет вести процесс переработки полимерных нанокомпозитов в более мягком технологическом режиме с наименьшими энергетическими затратами.

Таким образом, если рассматривать полученные результаты применительно к

технологии переработки полимерных композитов, то можно выделить два основополагающих момента: повышение температуры начала кристаллизации полимерного композита обеспечивает сравнительно быстрое затвердевание расплава, что способствует снижению времени цикла литья под давлением и размера сферолитов, положительно сказывающихся на улучшении комплекса физико-механических характеристик литьевых изделий. С другой стороны, представляется возможным проводить процесс экструзии погонажных профилей с более высокой скоростью и соответственно производительностью.

## ЛИТЕРАТУРА

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- Осама Аль Хело, Осипчик В.С., Петухова А.В., Кравченко Т.П., Коваленко В.А. Модификация на- полненного полипропилена. // Пластические массы. 2009, №1, с. 43-46.
- Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влиянияnanoструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллекту-

- альных» композитов. // Нанотехника. 2006, № 3(7), с. 27–35.
4. Каҳраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. // Пластические массы. 2016, №1-2, с.49-57.
  5. Каҳраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. Исследование прочности на изгиб модифицированных образцов АБС-пластика. //Kimya Problemleri. 2011, №2, с. 346-350.

## REFERENCES

1. Berlin A.A., Vol'fson S.A., Oshman V.G. *Principle sozdaniya kompozicionnyh materialov* [Principles of creation of composite materials]. Moscow: Himija Publ., 1990. p. 240.
2. Osama Al' Helo, Osipchik V.S., Petuhova A.V., Kravchenko T.P., Kovalenko V.A. Modification of filled polypropylene. *Plast. massy – Poly Plastic.* 2009, no.1, pp. 43-46. (In Russian).
3. Kodolov V.I., Hohrjakov N.V., Kuznecov A.P. On the mechanism of influence of nanostructures on the structural changes the environment in the formation of "smart" composites. *Nanotehnika - Nanotechnics.* 2006, no. 3(7), pp. 27–35. (In Russian).
4. Kahramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mamedli U.M., Arzumanova N.B. Nanostructured composites and polymer materials science. *Plast. massy - Poly Plastic.* 2016, no.1-2, pp.49-57. (In Russian).
5. Kahramanov N.T., Alieva R.V., Bagirova Sh.R. Study of the flexural strength of samples of modified ABS plastic. *Kimya Problemləri - Chemical Problems.* 2011, no.2, pp.346-350. (In Azerbaijan).

## **PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF NANO-COMPOSITES BASED ON ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMER**

**N.B.Arzumanova, N.T.Kakhramanov, U.M.Mammadli, R.N.Lalayeva, A.M.Guliyev**

*Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan  
S.Vurgun str. 124. AZ 5004 Sumgait, Azerbaijan; e-mail: [najaf1946@rambler.ru](mailto:najaf1946@rambler.ru)*

*The paper presents results of research into the influence of type and concentration of mineral filler on the basic physicochemical and physicomechanical properties of nano-filled composites. It revealed that simultaneous introduction of nano-particles and structurants into ethylene-propylene block copolymer contributes to significant improvement of basic physicomechanical characteristics of nanocomposites obtained on their basis.*

**Keywords:** polymer composite, nano-particle, spherulite, structurant, breaking stress

## **ETİLEN-PROPİLEN BLOK BİRGƏPOLİMERİ ƏSASINDA NANO-KOMPOZİTLƏRİN FİZİKİ-MEXANİKİ XASSƏLƏRİ**

**N.B.Arzumanova, N.T.Qəhrəmanov, Ü.M.Məmmədli, R.N.Lələyeva, A.M.Quliyev**

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Polimer Materialları İnstitutu  
AZ 5004, Sumqayıt şəh., S.Vurğun küç. 124. e-mail: [najaf1946@rambler.ru](mailto:najaf1946@rambler.ru)*

Bu işdə mineral doldurucunun növünüün və miqdarının doldurulmuş nano-kompozitlərin əsas fiziki-kimyəvi və fiziki-mexaniki xassələrinə təsirinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Nanokompozitlər etilen-propilen blok birgəpolimerinin, quruluşəmələğətiricilərin və nanoölçülü mineral doldurucuların isti vərdənələrdə qarışdırılması yolu lə hazırlanmışdır. Quruluşəmələğətirici kimi alizarin və sink stearatdan, mineral doldurucu kimi isə sement və kvars unundan istifadə edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, etilen-propilen blok birgəpolimerinin tərkibinə eyni anda nano-hissəciklərin və quruluşəmələğətiricilərin daxil edilməsi onlar əsasında alınan nano-kompozitlərin əsas fiziki-mexaniki xassələrinin əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşmasına gətirib çıxarır.

**Açar sözlər:** polimer kompozit, nano-hissəcik, sferolit, quruluşəmələğətirici, dağıdıcı gərginlik

Поступила в редакцию 29.04.2017.