

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭНП И ПБТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОРГАНОГЛИНОЙ

¹Борукаев Т.А.*, ²Саламов А.Х., ¹Шаов А.Х.

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Ингушский государственный университет*

*boruk-chemical@mail.ru

Получены композитные материалы на основе полиэтилена низкой плотности и полибутилентерефталата, модифицированные органоглиной. Исследованы физико-механические свойства, полученных композитов. Обнаружено, что введение в полимерную смесь полиэтилен низкой плотности/полибутилентерефталат органоимодифицированной глины, приводит к существенному изменению основных свойств: вязкости расплава; плотности; термостойкости и деформационно-прочностных свойств композитов. При этом изменение свойств обусловлено влиянием органоглины на морфологию композитов полиэтилен низкой плотности/полибутилентерефталат.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, полибутилентерефталат, смеси, модификация, органоглина, свойства.

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON LDPE AND PBT MODIFIED WITH ORGANOCLAY

¹Borukaev T.A., ²Salamov A.Kh., ¹Shaov A.Kh.

¹*Kabardino-Balkar state University*

²*Ingush state University*

Composite materials based on low-density polyethylene and polybutyleneterephthalate modified with organoclay have been obtained. The physico-mechanical properties of the resulting composites have been studied. It was found that the introduction of organomodified clay into the polymer mixture of low-density polyethylene/polybutyleneterephthalate leads to a significant change in the main properties: melt viscosity; density; heat resistance and deformation-strength properties of composites. At the same time, the change in properties is due to the influence of organoclay on the morphology of low-density polyethylene/polybutyleneterephthalate composites.

Keywords: low density polyethylene, polybutyleneterephthalate, mixtures, modification, organoclay, properties.

Введение

В современной промышленности эффективно используют полимерные композитные материалы, полученные на основе различных полимеров [1]. Такой подход позволяет получать материалы с определенными характеристиками и свойствами, которые могут отвечать современным требованиям промышленности [2]. Однако не всегда достигаются ожидаемые результаты, т. е. полимерные смеси не всегда превосходят по своим характеристикам исходные полимеры [3]. Причем используемые для получения композитов, исходные полимеры могут быть термодинамически несовместимы [4, 5]. В таких случаях на практике используют различные добавки – совместители, которые улучшают их совмещение. В свою очередь, это приводит к получению композитов с комплексом свойств. Однако эти улучшения не всегда удовлетворяют требованиям современной техники. Проблему решают тем, что полимерные композитные материалы на основе полимерных смесей подвергают модификации посредством введения различных добавок [6]. Модифицирующие добавки позволяют направленно изменять основные эксплуатационные характеристики композитного материала.

Следует отметить, что одним из перспективных и эффективных модифицирующих добавок, который в полимерной промышленности используют – органоимодифицированная глина [7]. При этом добавка органоимодифицированной глины приводит к заметному улучшению огнестойких, реологических и деформационно-прочностных свойств исходного полимера. В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния органоимодифицированной глины на свойства композитов, полученные на основе полиэтилена высокой плотности, полибутилентерефталата и совместителя.

Экспериментальная часть

Для получения композитных материалов, в качестве исходных полимеров использовали промышленный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15813-020 (ГОСТ 16337-2022) и полибутилентерефталат (ПБТ) марки В-0 (ТУ ВУ 700117487.170-2006, термоэластопласт полиэфирный модифицированный «Белласт»). Для лучшего совмещения двух полимеров – ПЭНП и ПБТ в работе использовали совместитель (Совм.) «Comproline» марки CO/LL 05. Совместитель представляет собой полиэтилен, модифицированный малеиновым ангидридом производства фирмы Auserpolimeri (Италия).

В качестве добавки в полимерные системы ПЭНП/ПБТ в работе использовали глину. Последняя представляла собой органомодифицированные марки глин Dallite 43B, Dallite 67G (Италия).

Для получения композитных материалов смешением соответствующих компонентов в расплаве в работе использовали одношнековый экструдер, который имел отношение $L/D=20$. При этом экструдирование смеси проводили при трехзонном нагреве с распределением температур по зонам 180, 230 и 210 °С в I, II и III зоне, соответственно. В свою очередь, выбор композитов ПЭНП/ПБТ для модификации органомглиной осуществляли исходя из предварительных испытаний. Содержание органомглины в композитах – ПЭНП/ПБТ варьировали от 1 до 3 масс. %.

Образцы для определения огнестойкости и физико-механических испытаний изготавливались методом литья под давлением на литьевой машине RR/TSMР 2 фирмы RAY-RAN (Англия). При этом режимы литья для ПБТ, ПЭНП и композитов на их основе следующие: температура цилиндра 220–240 °С, температура формы 50–70 °С, давление литья 8 атм. Перед литьём композиты сушили в вакуумном шкафу при температуре 130 °С в течение 4 ч.

Огнестойкость, полученных композитов оценивали по продолжительности самостоятельного горения образцов согласно ГОСТ 21207.83. Для этого, изготовленные пластинки (100×10×1 мм) на основе полученных композитов закрепляли в горизонтальном положении. Затем пластинку поджигали горелкой (пламя горелки устанавливается под углом $45\pm 1^\circ$). Через 10 с после поджога пластинку горелку выключают, одновременно включают секундомер. Измеряют продолжительность самостоятельного горения образца.

Показатель текучести расплава (ПТР) полученных композитов определяли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-М при соответствующих температурах и нагрузке 2,16 кг (для ПЭНП это 190 °С, для композитов на основе ПЭНП и ПБТ 230 °С), диаметр капилляра 2 мм.

Определение теплостойкости по Вика проводилось по ГОСТ 15088-2014 (СТ СЭВ 3760-82). Испытания проводили в жидкой среде. Для испытания использовали образцы в виде пластины толщиной от 3,0 до 6,4 мм размером испытательной поверхности не менее 10 мм по длине стороны прямоугольника или диаметра круга.

Прочностные характеристики и модуль упругости композитов определяли с помощью универсальной испытательной машины GT-2000, соответствующей ГОСТ 4648-2014. Для испытания применяли образцы согласно ГОСТ 11262-2017. Перед испытанием образцы кондиционируют в стандартной атмосфере по ГОСТ 12423-2013 не менее 16 ч. Перед испытанием измеряли толщину и ширину образцов по ГОСТ 11262-2017.

Ударную вязкость по Изоду определяли на установке Gotech Testin Machin GT-7016-A3, по ГОСТ 19109-2017 (ИСО 180-82). Для испытаний применяли образцы двух типов: с надрезом и без надреза. Линейные размеры образцов: 80×10×4 мм (тип образца 4 по ГОСТ 19109-84). В случае использования образца с надрезом использовался тип надреза А (по ГОСТ 19109-84), т. е. клиновидный надрез углом в 45° , глубиной $0,85\pm 0,05$ мм. Количество образцов для каждого испытанного материала было не менее 10. Перед испытанием образцы кондиционировали по ГОСТ 12423-2013.

Твердость композитов определяли на твёрдомере модели OS-2. Кончик индентора находился на расстоянии не менее 12 мм от края образца. К опорной поверхности прикладывали давление, достаточное для обеспечения надёжного контакта с образцом. Затем снимали показания индикаторного устройства спустя 15 ± 1 с. Если необходимо произвести мгновенное измерение, то показание снимают в течение 1 с после прижатия опорной поверхности к образцу. В этом случае записывается максимальное значение, которое покажет индикатор дюрومتра. При этом проводили пять измерений твёрдости в разных местах поверхности образца, но на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения, и определяли среднее значение.

Результаты и их обсуждение

Исследование продолжительности горения композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Глина показало, что введение глины в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к увеличению продолжительности горения образцов (табл. 1). При этом необходимо отметить различие процесса горения исходных и модифицированных композитов. В частности, в процессе горения образцов на основе исходных полимеров происходит образование и капание расплава материала. В отличие от них, образцы композитов, содержащие органоглину, горят без образования капель расплава материала, и что немаловажно, количество выделяющегося дыма значительно меньше. Такое поведение композитов с органоглиной, очевидно, связано с образованием на поверхности материала коксовой корки, которая и изменяет процесс горения [8]. Так, коксовая корка будет препятствовать выходу горючих продуктов в газовую фазу и поступлению горючих газов в пламенную зону. В результате этого скорость распространения пламени снижается, что приводит к увеличению продолжительности горения материала.

Таблица 1

Продолжительность горения композитов

№ п/п	Образцы	Продолж. горения, с
1	ПЭНП/ПБТ	112
2	53,5 % ПЭНП+33,5 % ПБТ+10 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	183
3	72 % ПЭНП+21 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	184
4	89 % ПЭНП+4 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 43B)	146
5	89,5 % ПЭНП+4,5 % ПБТ+5 % Совм.+1 % Гл. (Dallite 43B)	140
6	78,5 % ПЭНП+13,5 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 67G)	139
7	79 % ПЭНП+14 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 67G)	135

Следует отметить, что введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит не только к изменению огнестойкости материала, но и к изменению основных физико-механических характеристик композитов (табл. 2–4). Так, исследование изменений поведения расплавов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показало увеличение вязкости образцов при введении глины. При этом значение теплостойкости композитов ниже, чем у исходного ПЭНП и практически на уровне теплостойкости исходного ПБТ (табл. 2).

Таблица 2

ПТР и твердость композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	ПТР, г/10 мин	Теплост. по Вика, °С
1	ПЭНП	2,3*	116
2	ПБТ	25,3	94
3	53,5 % ПЭНП+33,5 % ПБТ+10 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	2,0	86
4	72 % ПЭНП+20 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	4,8	88
5	89 % ПЭНП+4 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 43B)	10,8	89
6	89,5 % ПЭНП+4,5 % ПБТ+5 % Совм.+1 % Гл. (Dallite 43B)	8,9	78
7	78,5 % ПЭНП+13,5 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 67G)	9,4	84
8	79 % ПЭНП+14 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 67G)	13,2	94

*температура 190 °С, нагрузка 2,16 кг.

Как видно из таблицы значение ПТР композитов увеличивается с уменьшением содержания ПБТ и глины. Это обусловлено увеличением подвижности макромолекул, т.е. увеличение доли ПЭНП в композитах приводит к росту доли более подвижных макромолекул в композитах [9]. Причем количество частиц наноглины недостаточно для торможения этой подвижности, наоборот, они при этих концентрациях склонны к более равномерному распределению в матрице, не создавая препятствий молекулярным движениям. Эти рассуждения косвенно подтверждают результаты исследований теплостойкости композитов (табл. 2). Как видно из таблицы теплостойкость композитов ниже, чем аналогичные показатели исходных полимеров. При этом изменение содержания ПБТ в композитах так не сказывается, как концентрация глины. Видно, что при снижении содержания глины в композитах, теплостойкость увеличивается незначительно.

В работе показано, что введение органоглины в композиты ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к изменению не только теплофизических характеристик, но и к изменению физико-механических свойств материала. Так, при сравнении значений твердости композитов обнаружено, что композиты ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. заметно отличаются от исходных полимеров. При этом твердость композитов зависит не только от содержания органоглины, но и от содержания ПБТ в композитах (табл. 3). Как видно из таблицы при уменьшении содержания ПБТ наблюдается снижение твердости материала. Причем, из данных таблицы 3 видно, что не только уменьшение содержания ПБТ, но снижение концентрации органоглины приводит к некоторому уменьшению твердости композитов. Такое снижение твердости композитов, очевидно, обусловлено увеличением доли менее плотной фазы – ПЭНП и возникающей структурной неоднородностью системы.

Таблица 3

Плотность и твердость композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	ρ , г/см ³	Твердость по Шору	
			1 с	15 с
1	ПЭНП	0,921	54	44
2	ПБТ	1,302	63	60
3	53,5 % ПЭНП+33,5 % ПБТ+10 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	0,981	66	53
4	72 % ПЭНП+20 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	1,033	64	49
5	89 % ПЭНП+4 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 43B)	0,940	45	35
6	89,5 % ПЭНП+4,5 % ПБТ+5 % Совм.+1 % Гл. (Dallite 43B)	0,930	46	35
7	78,5 % ПЭНП+13,5 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 67G)	0,970	47	37
8	79 % ПЭНП+14 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 67G)	0,960	46	37

Следует заметить, что характер изменений плотности композитов схож с ходом изменений твердости (табл. 3). Так, значение плотности композитов выше, чем аналогичный показатель исходного ПЭВП, но ниже плотности ПБТ. Такое значение показателей твердости и плотности образцов можно объяснить тем, что обладая меньшей вязкостью ПЭНП, большая часть частиц органоглины в первую очередь концентрируется в фазе данного полимера в композитах. Концентрирование наполнителя – органоглины в полиэтиленовой фазе в композитах обусловлено тем, что исходные полимеры обладают различной вязкостью, при их смешении большей сдвиговой деформации подвергается полимер с меньшей вязкостью ПЭНП, которая сопровождается увеличением его контакта с частицами наполнителя. В свою очередь, это приводит к улучшению смачиваемости частиц органоглины полимером и вовлечению их в объем полиолефиновой фазы. Такое неравномерное распределение частиц органоглины по полимерным составляющим композитов, очевидно, и приводит к заметному изменению надмолекулярной структуры полиолефиновой фазы, что отражается на морфологии материалов.

Исследования механических свойств композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показали значительные изменения их деформационно-прочностных характеристик. Причем заметные изменения наблюдали для всех составов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Сравнительная характеристика механических свойств полимерных композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. приведена в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	$E_{и}$, МПа	E_p , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , мм	A_p , кДж/м ²
1	ПЭНП	125	169	13	96,0	н.р.
2	ПБТ	85	27000	18	70,0	12,3
3	53,5 % ПЭНП+33,5 % ПБТ+ 10 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	345	318	12	10,0	8,9
4	72 % ПЭНП+20 % ПБТ+ 5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	267	232	14	39,0	12,9
5	78,5 % ПЭНП+13,5 % ПБТ+ 5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 67G)	182	160	12	73,3	н.р.
6	79 % ПЭНП+14 % ПБТ+ 5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 67G)	177	146	12	68,3	н.р.
7	89 % ПЭНП+4 % ПБТ+ 5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 43B)	133	119	12	88,1	н.р.

Как видно из табл. 4 модуль упругости при изгибе композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. выше, чем аналогичный показатель исходных полимеров – ПЭНП и ПБТ. Увеличение значений модуля при изгибе связано с особенностями распределения частиц органоглины в смеси ПЭНП/ПБТ/Совм. В частности, частицы органоглины приводят к увеличению межмолекулярных взаимодействий между полимерами, образуя более плотную упаковку макромолекулярных зацеплений [10]. Очевидно, эти структурные изменения приводят к уменьшению времени до разрушения. В свою очередь, чем меньше величина времени до разрушения, тем меньше времени до протекания релаксационных процессов и тем меньше степень их завершенности, что приводит к увеличению модуля упругости [11]. При этом материал менее будет подвергаться деформации.

Следует отметить, что модуль упругости композитов, найденный при растяжении, не всегда превосходит значения исходных полимеров. Причем модуль упругости композитов при растяжении заметно зависит от содержания ПБТ. В частности, уменьшение содержания ПБТ в композитах – ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. приводит к заметному снижению модуля упругости при растяжении. Это можно объяснить тем, что увеличение полиэтиленовой фазы в композитах приводит к снижению жесткости композитов, которая оказывает влияние на деформационное поведение материала.

Как было сказано выше, увеличение полиолефиновой фазы в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. оказывает определенное влияние на распределение частиц органоглины. В частности, частицы органоглины, располагаясь в большей степени в полиолефиновой фазе композитов и изменяя ее структуру, определяют значения модуля упругости при изгибе. Однако существенных изменений в прочности при разрыве и деформации композитов не обнаружены (табл. 4). Данные показатели композитов остаются на уровне исходных полимеров. При этом нельзя не заметить характер изменения ударной вязкости композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Как видно из таблицы 4, композиты при содержании ПБТ меньше 15 масс. % практически не разрушаются, т. е. энергия разрушения данных композитов выше 120 кДж/м². Такое изменение ударной вязкости можно объяснить структурой смесей. Так, при кристаллизации ПЭНП и ПБТ, которые имеют разные $T_{пл}$ и скорость кристаллизации, введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к тому, что частицы органоглины принимают активное участие в процессах формирования структуры и свойств межфазного слоя, которая образуется при смешивании двух несовместимых полимеров ПЭНП и ПБТ. Очевидно, частицы органоглины снижают свободный объем в межфазном слое, формируя менее дефектную структуру [18]. Это приводит к улучшению диссипативных возможностей композитных материалов. Следовательно, структурные изменения в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл., происходящие как внутри каждой фазы, так и в межфазном слое, в целом определяют основные физико-механические характеристики материала.

Заключение

Таким образом, результаты исследования огнестойкости, реологических и деформационно-прочностных свойств смесей ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показывают, что введение в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. органоглины приводит к улучшению основных физико-механических характеристик полимерной смеси. В частности, наблюдается повышение огнестойкости и теплостойкости, улучшаются технологические и деформационно-прочностные характеристики материала.

Библиография

1. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В., Кавокин Е.И., Сакович Д.А. Эффективный подход к созданию современных композиционных материалов // Полимерные материалы. 2008. № 3. С. 4–14.
2. Ершов О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Междун. журнал прикладных и функциональных исследований. 2015. № 4 (часть 1). С. 14–18.
3. Чуков Н.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Микитаев А.К. Смеси полимеров на основе полипропилена // Российский хим. журнал. 2015. Т. 59, № 4. С. 114–125.
4. Полимерные смеси: Т. 1. Систематика / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 618 с.
5. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: ЭЛМ, 2013. 152 с.
6. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Повышение огнестойкости полибутилентерефталата (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 4. С. 58–64.
7. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». 2004/083 С. 912–922.
8. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилентерефталата и органо-модифицированного монтмориллонита // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3, URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=9316>.
9. Maiti S.N., Misra A. Poly(butylene terephthalate)/High Density Polyethylene Alloys. Mechanical Properties and Rheology // J. of Applied Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 1837–1847.
10. Bruggen E.P.A., Koster R.P., Picken S.J., Ragaert K. Influence of Processing Parameters and Composition on the Effective Compatibilization of Polypropylene–poly(ethylene terephthalate) Blends // International Polymer Processing. 2016. V. 31, N 2. P. 179–187.
11. Диканова Н.С., Мацевич А.В., Коврига О.В., Аскадский А.А., Кравченко Т.П., Аристов В.М. Исследование релаксационных механических свойств нанокompозитов на основе ПЭНД // Пластические массы. 2017. № 3–4. С. 14–18.