

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НАПОЛНЕННЫХ ФОСФАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гайрат Тураевич Нуралиев

Исследователь-стажёра Термезского государственного университета
panjitojiyev74@gmail.com

Панжи Жовлиевич Тожиев

Доцент Термезского государственного университета,
E-mail: panjitojiyev74@gmail.com

Хайит Худайназарович Тураев

Доктор химических наук, профессор, Термезский государственный университет,
hhturaev@rambler.ru

Абдулахат Турапович Джалилов

Академик, директор, Ташкентского научно-исследовательского института
химической технологии
gup_tniixt@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовали физико-механические свойства наполненных полиэтиленовых и полиамидных композиций, определение показателя текучести расплава методами визкизометрии, определение прочности при изгибе методами двухопорного изгиба, определение ударной вязкости по Шарпи. Определены реологические характеристики композиционных материалов на основе полиэтилена с фосфатами двухвалентных металлами.

Для получения композиционного материала на основе полиэтилена изменяли содержание фосфатов двухвалентных металлов от 1 массовых до 5 массовых частей. Оценка реологических свойств наполненных композитов показала, что с повышением содержания фосфатов металлов текучесть композиций уменьшается, однако полученные композиции можно перерабатывать методом литья под давлением. Полученные данные показывают, что оптимальными являются композиции, содержащие: 3 масс.ч. фосфатов металлов.

Ключевые слова: полиэтилен, полиамид-6фосфатов металлов, атомно-силовая микроскопия, физико-химические и механические свойства.

ABSTRACT

The physico-mechanical properties of filled polyethylene and polyamide compositions, the determination of the melt flow index by vizkisometric methods, the determination of bending strength by the methods of two-bearing bending, the determination of Charpy impact strength were studied. The rheological characteristics of composite materials based on polyethylene with divalent metal phosphates have been determined.

To obtain a composite material based on polyethylene, the content of divalent metal phosphates was changed from 1 mass to 5 mass parts. The evaluation of the rheological properties of the filled composites showed that with an increase in the content of metal phosphates, the fluidity of the compositions decreases, however, the resulting compositions can be processed by injection molding. The data obtained show that the optimal compositions are those containing: 3 wt.h. metal phosphates.

Keywords: polyethylene, polyamide-6 metal phosphates, atomic force microscopy, physicochemical and mechanical properties.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня быстрый рост мирового населения и объемов производства приводит к растущему спросу на полимерные композиционные материалы из года в год. В частности, с каждым днем растет спрос на полимерные композиционные материалы в промышленности и производстве. В связи с этим автомобильная промышленность предъявляет высокие требования к конструкции полимерных материалов. В настоящее время является основой научных исследований получение композиционных материалов, отвечающих ряду требований, таких как модификация полимеров, улучшение их физико-механических свойств, добавление добавок без изменения их состава[1;2].

В работе использована в качестве наполнителей двойных конденсированных фосфатов двухвалентных металлов аммония (ДКФМеА) в полимерных материалах различного состава (полиамид-6, полиэтилен), которое показало перспективность использования некоторых соединений этого класса в качестве антипиренов[3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования - термопластичные композиционные материалы на основе полиэтилена и полиамида. Оценка показателя текучести расплава (ПТР),

которая представляет собой выбранную температуру и вязкость расплава со средней молекулярной массой, обычно является количественным ориентиром для производителей труб. Текучесть полиэтиленового расплава и композитов на его основе определяли в капиллярном вискозиметре вытеснения под действием постоянной силы типа ИИРТ-М по ГОСТ 11645-73 (ASTM D 1238) [2] Определение прочности композитов на изгиб проводилось по ГОСТ 4648-71 (ASTM D 638) [3] методом двустороннего изгиба. Образцы были испытаны в виде балок 55,5 x 6 x 4 мм с расстоянием между сторонами 40 мм. Предел прочности на изгиб был рассчитан по следующей формуле. $\sigma_{и} = 1,5 (Pa)/(bc^2)$

В данном исследовании ударопрочность определялась в соответствии с ГОСТ 4647-80 (ASTM D 638) по Шарпи [4]. Ударопрочность по Шарпи рассчитывалась с использованием следующего уравнения: $a_n = A_n/(ab)$, где a_n - сила удара Шарпа; A_n - трехкратная рассеиваемая ударная энергия разрушения образца без разрезания; a, b - ширина и толщина средней части образца; Величины экспозиции по Шарпу были взяты как среднее из десятков экспериментов, проведенных для каждого образца. Для проверки морозостойкости образцы выдерживались при температуре минус 30 ° С в течение 100 дней, а затем измерялась их ударопрочность по методу Шарпа. Прочность на разрыв и относительное удлинение образца определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 (ASTM D 638) [5]. Эти параметры определяли на отрезном станке со скоростью деформации 50 мм / мин на образцах лопаточной формы размером 50 x 6 x 4 мм. Предел прочности на разрыв (σ_p) образцов определяли по следующему уравнению: $\sigma_p = P/(a \cdot b)$, где P - нагрузка; a, b - толщина и ширина самой узкой части образца, мм. Удлинение при разрыве (ϵ_p) определяли по уравнению $(\epsilon_p) = (\Delta L/L_0)100\%$ с учетом начальной длины образца (L_0) и увеличения его длины при разрыве (ΔL).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В этом исследовании наблюдалось улучшение физико-механических свойств полиэтилена Р-У-342 и полиамида РА-6в системах MeO - NH₄PO₃. Целью работы является улучшение физико-механических свойств полимеров в результате их добавления фосфатов двухвалентных металлов [6]. Это также предполагает разработку методов получения композиционных материалов на основе наноразмерных модификаторов, усиливающих физико-механические свойства полимеров и влияющих на макромолекулы полимера.

Процесс химической модификации полимеров включает улучшение их физических, механических и химических

свойств путем введения новых функциональных групп в макромолекулу полимера путем сополимеризации или шивке. [7] В данном исследовании нанокompозиты были получены путем модификации полиэтилена и полиамида с фосфатов двухвалентных металлов. Из таблицы 1 видно, что свойства нанокompозитов на основе полиэтилена P-Y 342 и полиамида-ПА-6 наполненных фосфатов двухвалентных металлов изменились по сравнению с исходными полимерами. Результаты анализа показывают, что включение наночастиц в полимер улучшает физико-механические свойства полимеров. [8]

Таблица 1. Сравнительный анализ физико-механических свойств композиционных материалов на основе полиэтилена P-Y 342 и полиамида-ПА-6 наполненных фосфатов двухвалентных металлов в системах MeO - NH₄PO₃

Состав композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²	σ изгиба, МПа	σ разрыва, МПа	Удлинение, %	Усадка, %
	ГОСТ 4647-80	ГОСТ 4648-80	ГОСТ 14236-81	ГОСТ 14236-81	ГОСТ 18599-21
P-Y 342	50	24	21	750	3
P-Y 342/3% CuO - NH ₄ PO ₃	56	35	33	174	2,7
P-Y 342/3% CoO - NH ₄ PO ₃	60	36	36	170	2,8
P-Y 342/3% NiO - NH ₄ PO ₃	68	38	48	155	2,2
ПА-6/	120	100	80	150	2,6
ПА-6/ 3% CuO - NH ₄ PO ₃	125	118	92	114	2,8
ПА-6/ 3% CoO - NH ₄ PO ₃	128	130	103	106	2,3
ПА-6/ 3% NiO - NH ₄ PO ₃	130	146	114	96	2,8

При добавлении 3% NiO - NH₄PO₃ к полиэтилену можно заметить, что ударопрочность увеличилась с 50 до 68 кДж / м² по сравнению с исходным полиэтиленом, сопротивление изгибу увеличилось с 24 до 38 МПа, а предел прочности на разрыв увеличился с 21 до 48 МПа. [9]. В композиционном материале на основе полиамида можно наблюдать, что ударопрочность увеличилась со 120 до 130 кДж / м² по сравнению с исходным полиэтиленом, сопротивление изгибу увеличилось со 100 до 146 МПа, а предел прочности на разрыв увеличился с 80 до 114 МПа. [10]. Таким образом, при добавление 3% NiO - NH₄PO₃ к полиолефинам привело к высоким физико-механическим свойствам полимерных композиционных материалов. Во всех случаях можно отметить, что высокая твердость и прочность

полученных результатов были обусловлены фосфатами двухвалентных металлов [11].

АСМ (атомная силовая микроскопия) широко используется для изучения специфики микроструктуры и топографии различных материалов. Этот метод очень чувствителен к пикселям и может формировать поверхность образца, взятого в наноразмерном диапазоне, на трехмерной поверхности. Этот метод наглядно показывает изменение поверхности, формы и размера частиц, а также механических свойств поверхности материала. [12]. Также, в данной работе изучалось влияние модификации частиц фосфатов двухвалентных металлов на морфологию поверхности полимера. Анализ и исследование поверхности модифицированных полиолефинов показывают, что частицы фосфатов двухвалентных металлов разбросаны среди макромолекул полимера и взаимодействуют. Получены результаты АСМ-анализа композиционного материала на основе полиамида-6 и полиэтилена с двойных конденсированных фосфатов двухвалентных никеля и аммония. Анализ проводился на АСМ с использованием кремниевых кантилеверов с радиусом поворота 10 нм [13].

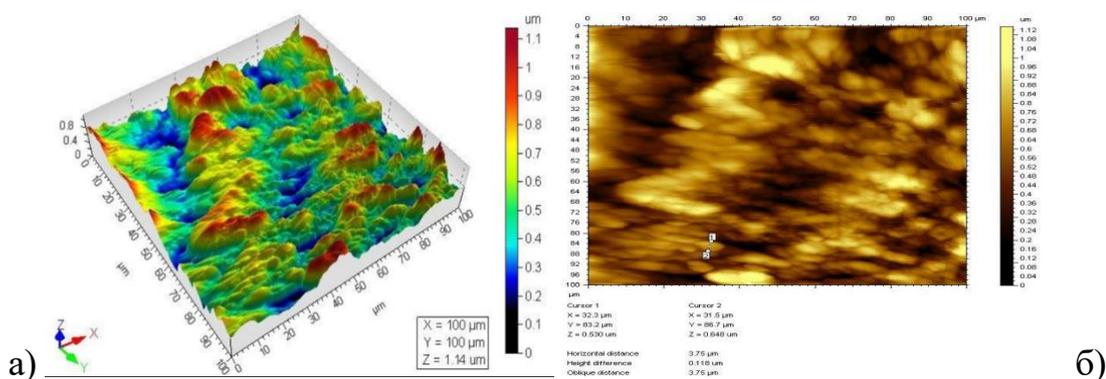


Рисунок 1. АСМ изображения композитного материала на основе полиэтилена с фосфатов двухвалентных никеля а) - трехмерное изображение, б) - двумерное изображение.

Площадь сканирования составляла от 1 до 50 мкм. Микроскопия проводилась на воздухе полуконтактным методом, на линиях регистрации изменения амплитуды колебаний оси противодействия отражены колебания промежуточного движения и рельеф поверхности, что свидетельствует о адгезии отдельных поверхностей друг к другу. На рис. 1 показана поверхность полиэтилена, модифицированного фосфатами двухвалентных никеля.

Результаты показывают, что шероховатость чистого полиэтилена составляет 100 нм, а шероховатость поверхности полиэтилена, модифицированного оксидом алюминия, составляет 210 нм [14-16].

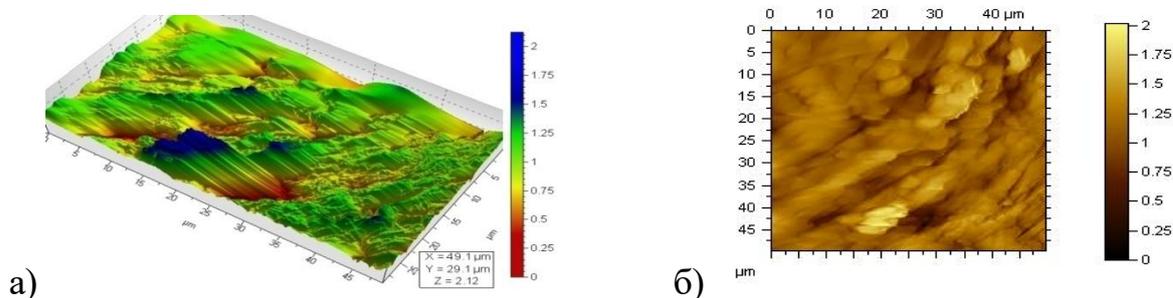


Рисунок 2. АСМ-изображения композитного материала на основе полиамида-6 и фосфатов двухвалентных никеля: а) - трехмерное изображение, б) - двухмерное изображение.

На рис. 2 представлено АСМ-изображение полученного композиционного материала, согласно которому шероховатость составляет 100 нм в полиамиде-6 и 122 нм в композитном материале на основе ПА-6, полученном из фосфатов двухвалентных никеля.

В данной работе на основе термоаналитических исследований изучаются термоокислительные свойства полученных композиционных материалов. Известно, что полимерные композиционные материалы, наполненные нанокompозитами частицами фосфатов двухвалентных никелями, разлагаются при более высоких температурах, чем чистые полимеры, и это разложение характеризуется образованием зольного остатка. Это свидетельствует о термической устойчивости полученных композиционных материалов. Комплексные физико-механические свойства композиционных материалов определяются на основе химических изменений состава полимеров в процессе их обработки. Эти процессы проходят при высоких температурах. В данной работе изучались термические и теплофизические свойства: изменение температуры плавления, термостойкость.

Температуру плавления и скорость кристаллизации полимерных композиционных материалов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические свойства композиционных материалов на основе полиамида ПА-6 с фосфатов двухвалентных металлов.

Состав композиции	Начало плавления, Т°С	Пик плавления, Т°С	Энтальпия, ΔН, Дж/г	Степень кристалличности и α, %
ПА-6/	220	224	188	55
ПА-6/ 3% CuO - NH ₄ PO ₃	236	241	197	61
ПА-6/ 3% CoO - NH ₄ PO ₃	237	243	203	59
ПА-6/ 3% NiO - NH ₄ PO ₃	239	245	210	58

Для определения интервала эксплуатационных температур полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были получены термограммы образцов, наполненных наполнителями.

Таблица 3. Термодинамические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена Р-У 342 с фосфатов двухвалентных металлов.

Состав композиции	Начало плавления, Т°С	Пик плавления, Т°С	Энтальпия, ΔН, Дж/г	Степень кристалличности α, %
Р-У 342	125	134	182	62
Р-У 342/3% CuO - NH ₄ PO ₃	136	147	199	68
Р-У 342/3% CoO - NH ₄ PO ₃	137	149	193	66
Р-У 342/3% NiO - NH ₄ PO ₃	139	153	190	65

Сравнительный анализ дифракционных спектров композиционных материалов по типам наполнителей и полимеров показал, что чем больше межслоевое расстояние модифицированных наполнителей и чем выше концентрация наполнителя, тем выше скорость диффузии наполнителя, входящего в состав. Таким образом, степень дисперсности фосфатов двухвалентных металлов в полимерной композиции также зависит от продолжительности смешения компонентов и вязкости расплава.

Точные результаты могут быть получены при экспериментальном исследовании размера и формы частиц с использованием методов рентгенофазового анализа (метод Дебая-Шеррера). Размер зон когерентного распределения (ЗКР) (размер нанокристаллов) определяется по формуле Дебая-Шеррера: $D_p = K \lambda / (B \cos \theta)$

D_p - Средний размер кристаллов (нм) K - постоянная Шеррера. K изменяется от 0,68 до 2,08. Для сферических кристаллов с кубической симметрией $K = 0,94$

λ - длина волны рентгеновских лучей. $Cu\ Ka = 1,54178\ \text{\AA}$.

V - интегральная длина рефлексов в дифрактометре FWHM (полная ширина на половине максимума). $\cos\theta$ - косинусный угол дифракции рентгеновских лучей. [17-19].

Таблица 4. Результаты расчета размера наночастиц композита на основе полиамида ПА-6 и фосфатов двухвалентных никелья по формуле Дебая-Шеррера

№	2theta- Угол сканирования	FWHM-интегральная ширина рефлексов	D_p (nm) средний размер кристаллитов	D_p (nm) средний
1	8.2	0.478	17.42	15.61
2	8.7	0.57	14.61	
3	21.3030	0.5584	15.12	
4	24.0203	0.54	15.70	
5	26.2200	0.56	15.23	

Таблица 5. Результаты расчета размера наночастиц композита на основе полиэтилена Р-У 342 и фосфатов двухвалентных никелья по формуле Дебая-Шеррера

№	2theta- Угол сканирования	FWHM-интегральная ширина рефлексов	D_p (nm) средний размер кристаллитов	D_p (nm) средний
1.	6.025	0.3461	24.03	23.53
2.	8.5571	0.4642	17.94	
3.	12.212	0.3481	23.99	
4.	24.8731	0.2868	29.65	
5.	26.459	0.3871	22.04	

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что размер частиц в полученных композиционных материалах находится в наномасштабе.

ВЫВОДЫ

Таким образом, максимальное количество фосфатов двухвалентных металлов, добавляемого в качестве наполнителя для улучшения физико-механических свойств полимерных композиционных материалов на основе полиамида и полиэтилена, составило 3%. Все полученные результаты показали, что добавление 3% фосфатов двухвалентных металлов к полимерам увеличивает прочность и термостойкость полимеров.

REFERENCES

1. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Изучение термостойкости композитов на основе полиэтилена, армированного базальтовым волокном // Ташкент : Композиционные материалы-2018.-№ 1.- С.62-65
2. Бозорова Н.Х., Тураев Э.Р., Джалилов А.Т. Влияние атомов Zn/Ni на свойства полипропилена // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 7 (76)
3. ГОСТ 11645-73 (ASTM D 1238). Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. Введ. с 01.01.1975. М.: С.12
4. ГОСТ 4648-71 (ASTM D 638). Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. Введ. с 01.01.1973 С. 15
5. ГОСТ 4647-80 (ASTM D 638). Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. Введ. с 01.06.1981, С.27
6. ГОСТ 11262-80 (ASTM D 638). Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Введ. с 01.12.1980, С.16
7. ГОСТ 4651-2014 (ASTM D 638). Пластмассы. Метод испытания на сжатие. Введ. с 01.03.2015. М.: Стандартинформ, 2014, С.20
8. Чуков Н. А. Композиционные материалы на основе полипропилена и наноразмерных наполнителей : диссертация на соискание кандидата технических наук : // Нальчик, 2011.- 110 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-5/1845
9. Henini M., Quantum Dot Nanostructures // Materials Today. – 2002. – V. 48. – P. 140-142.
10. Kiviranta L., Kumpulainen S. Quality Control and Characterization of Bentonite Materials // Posiva OY. – 2011. – P.102.
11. Егорова О.В. Направленное регулирование структуры и свойств полиэтилена, наполненного дисперсными наполнителями // О.В.Егорова, Ю.А. Кадыкова, С.Е.Артеменко // Пластические массы. - 2012. - № 4. - С. 57-59.

12. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н. *, Джалилов А.Т.* Изучение физико-механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций // UNIVERSUM:Химическая технология:электронный научный журнал 2018 №2 (47).
- 13.Мозжухин В. Б. Влияние технологического оборудования и технологии получения высоконаполненных композиций на основе полиолефинов на их физико-механические свойства / В. Б. Мозжухин и [др.] // Пластические массы. – 2013. – № 1. – С. 54–56.
- 14.Б.А.Нормуродов, П.Ж.Тожиев, Х.Х.Тураев, А.Т.Джалилов,Ф.Н. НуркуловИзучение физико-механических свойств базальтосодержащих полиэтиленовых композиций // Ташкент : Композиционные материалы-2017.-№ 4.-С.10-12
- 15.Б.А.Нормуродов, П.Ж.Тожиев, Х.Х.Тураев, А.Т.Джалилов Синтез и ИК-спектроскопическое исследование серосодержащего олигомера // UNIVERSUM:Химия и биология:электронный научный журнал 2018 №2 (44).
16. Крыжановский, В. К. Производство изделий из полимерных материалов учебное пособие // В. К. Крыжановский и [др.]. – СПб. : Профессия, 2014. – 592 с.
17. Бредихин П.А., Кадыкова Ю.А. Исследование свойств ПКМ, наполненных дисперсным базальтом // V Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум» - 2013.
18. Turaev Kh.Kh., Shukurov D.Kh., Djalilov A.T., Karimov M.U. New review of dye sensitive solar cells // International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT), –India, Hindiston. –2021. –№ 69(9). –P. 265-271. doi: 10.14445/22315381/IJETT-V69I9P232. Scopus, CiteScore 2021:0.6
19. Shukurov D.Kh.,Turaev Kh.Kh., Tojiyev P.J., Karimov M.U. Synthesis of Polyaniline Dye Pigment and Its Study in Dye-Sensitive Solar Cells // International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT), –India, Hindiston. –2022. – № 70(4). –P. 236-244. doi: 10.14445/22315381/IJETT-V70I4P220. Scopus, CiteScore 2021:0.6