

ХИМИЯ

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПП/СКЭПТ

Алимирзоева Наида Аманулла

Научный сотрудник

Института полимерных материалов НАН Азербайджана,

г Сумгайыт

Аннотация. Получены термопластичные эластомеры на основе изотактического полипропилена и тройного этиленпропилендиенового эластомера с использованием металлсодержащих нанонаполнителей. Исследовано влияние нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов различных металлов на термические свойства невулканизованных и динамически вулканизованных смесей. Проведен совмещенный ДТА - ДСК анализ исследуемых композиций.

Abstract. Created new thermoplastic elastomers based on isotactic polypropylene and ternary ethylene-propylene-diene elastomer using a metal-containing nanofillers. Investigated the influence of nanofillers containing nanoparticles of different metals oxides on the physico-mechanical and thermal properties of the uncured and dynamically vulcanized blends. Held a combined DTA - DSC analysis of the studied compositions.

Ключевые слова: термопластичные эластомеры, изотактический полипропилен, тройной этиленпропилендиеновый эластомер, металлсодержащие нанонаполнители, ДТА - ДСК анализ

Key words: thermoplastic elastomers, isotactic polypropylene, triple ethylene-propylene-diene elastomer, the metal-containing nanofillers, DTA - DSC analysis

В последние годы многокомпонентные наполненные полимерные системы широко используются в различных отраслях промышленности [1]. Условия эксплуатации изделий из этих материалов весьма разнообразны, они охватывают широкий диапазон температур и давлений. Изготовленные материалы при этом должны сохранять свои механические показатели.

Известно, что длительное воздействие высокой температуры вызывает разрушение полимеров, поэтому увеличение термостабильности их даже на 20-30°C имеет немаловажное значение [2].

Многочисленные исследования в области разработки термостойких материалов показывают, что использование наполнителей имеет большое значение для полимерных материалов, т.к. введение их позволяет не только повысить термостойкость, но и улучшить физико-механические и технологические свойства и снизить стоимость композиций.

В современном мире различные виды полимерных композиционных материалов на основе нанонаполнителей активно вытесняют традиционные материалы. В настоящее время все больше внимания уделяется разработке композитов с наноразмерными наполнителями. Такие композиционные материалы обладают более высокими показателями, чем композиционные материалы с микро- и макронаполнителями.

Ранее нами было изучено влияние малых добавок нанонаполнителей (НН), содержащих наночастицы (НЧ) оксидов меди, никеля и железа, стабилизированных на полимерной матрице, на особенности свойств термопластичных эластомеров смесевых (ТПЭ) и динамически вулканизованных (ТПВ) на основе изотактического полипропилена (ПП) и этиленпропилендиенового

эластомера (СКЭПТ). Показано, что малая добавка НН в количестве 1 масс. ч. практически не влияет на кристалличность и диэлектрическую проницаемость ТПЭ и ТПВ, но уменьшает их модуль упругости при сохранении прочностных свойств [3].

Цель работы - исследование влияния добавок металлсодержащих нанонаполнителей на особенности теплофизических и термических свойств смесевых ТПЭ и динамически вулканизованных ТПВ на основе изотактического ПП и СКЭПТ.

Экспериментальная часть.

В работе использованы: изотактический ПП марки 21030-16 (Россия) с плотностью $\rho = 0.907$ г/см³; степенью кристалличности 55%; температурой плавления $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$; СКЭПТ марки Dutral TER 4044 (Италия) с количеством пропиленовых звеньев 35%. В составе СКЭПТ диеновым компонентом являлся 5-этилиден-2-норборнен в количестве 4-5%. В качестве НН использовали НЧ оксидов металлов: НЧ оксида меди I (Cu₂O) и НЧ оксида никеля (NiO), стабилизированные на матрице полиэтилена, полученного с применением титан-фенолятной каталитической системы (CuПЭ) и (NiПЭ), а также НЧ оксида меди I (Cu₂O) на матрице АБС-акрилонитрилбутадиенового термопласта (CuАБС). Соотношение компонентов полимерных смесей (мас. ч.): ПП/СКЭПТ/НН = 50/50/1.0

Термические свойства полученных композиций проведены на приборе STA RT 1600 LINSEIS (Германия) при скорости нагрева 20°C в атмосфере воздуха.

Результаты и их обсуждение

Исследованы свойства смесевых и динамически вулканизованных нанокompозитов на

основе ПП/СКЭПТ, содержащих наполнители с наночастицами оксидов различных металлов.

Полученные термограммы представлены на рис.1.

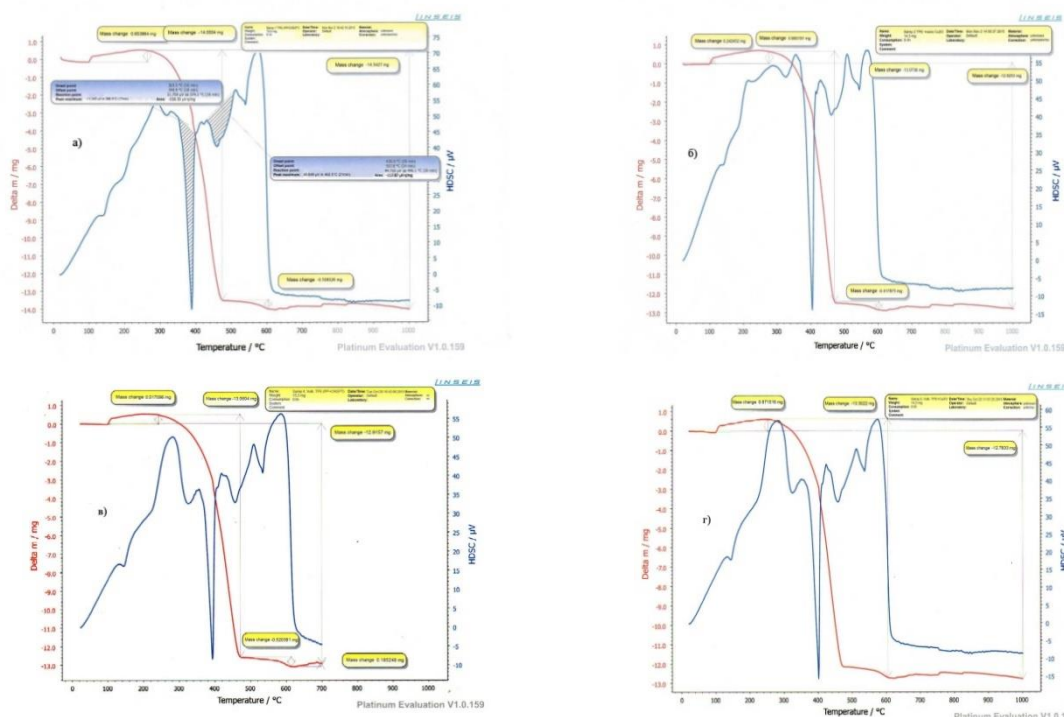


Рис. 1. Термограммы ДСК – ТГА / Т нанокмозитов: ТПЭ (а), ТПЭ/НН (б), ТПВ (в), ТПВ/НН (г)
Надо отметить, что все термограммы ДСК-ТГА/Т имели одинаковый характер для всех условий испытаний и всех образцов термоэластопластов....

Анализ ДСК кривых на термограммах ДТА - ДСК показал, что для всех исследованных образцов термоэластопластов (ТПЭ и ТПВ) температура плавления (ТПЛ) одинакова и равна 140°C.

В случае ТПЭ (рис.1.а) с повышением температуры кривая ДСК плавно поднимается до 140°C, затем следует резкий эндотермический пик (поглощение теплоты), соответствующий ТПЛ ТПЭ, далее плавный подъем до 300°C - экзотермические процессы, связанные с окислением полимерной цепи. Затем начинаются потери массы: при 320°C (10%), далее кривая медленно опускается до 350°C (20%), затем резкий эндотермический пик - процесс сублимации или испарения продуктов деструкции, достигающий максимума при 388.5°C (потеря массы 40%). При этом скорость потери массы на термограмме ДТА также максимальна и при 465°C потеря массы соответствует 95.5%. Примерно в середине процесса термоокислительной деструкции при 394°C происходит резкий переход от поглощения тепла к его выделению до 420°C, затем до 600°C - конкуренция эндо-экзопроцессов и далее резкий эндотермический пик с постепенным затуханием процесса вплоть до полного выхода продуктов деструкции из экспериментальной ячейки.

В случае ТПЭ с НН (рис.1.б) также с повышением температуры кривая ДСК плавно поднимается до 140°C, затем следует резкий эндотермический пик (поглощение теплоты), соответствующий ТПЛ ТПЭ, далее подъем до 350°C - экзотермические процессы, связанные с

окислением полимерной цепи. После 360°C начинаются потери массы (4-5%), затем резкий эндотермический пик - процесс сублимации продуктов деструкции, достигающий максимума при 410°C (потеря массы 20-23%). При этом скорость потери массы на термограмме ТГА также максимальна и при 485°C потеря массы соответствует 90%. Примерно в середине процесса термоокислительной деструкции при 400°C происходит резкий переход от поглощения тепла к его выделению до 420°C, затем до 600°C - конкуренция эндо-экзопроцессов и далее резкий эндотермический пик с постепенным затуханием процесса вплоть до полного выхода продуктов деструкции из экспериментальной ячейки.

В случае ТПВ (рис.1.в) кривая ДСК имеет вид, аналогичный кривой для ТПЭ, однако, показатели температур изменяются.

В случае ТПВ с НН (рис.1.г) кривая ДСК имеет вид, аналогичный кривой для ТПЭ с НН, однако, показатели температур изменяются.

Анализ термограмм ДТА-ДСК/Т полученных смесевых нанокмозитов показал, что образцы исследованных ТПЭ термостабильны в атмосфере воздуха до 300°C, в то время, как ТПЭ с НН, содержащим НЧ оксида меди, стабильны до 350°C. Исходный ТПЭ при 320°C теряет 10% массы, при 360°C - 20% массы, а ТПЭ с НН - 10%. При 388.5°C исходный ТПЭ теряет 40% массы, а ТПЭ с НН - 18÷20%, т.е. в 2 раза меньше, при 465°C потеря массы соответствует 95.5%.

Анализ термограмм ДТА - ДСК полученных вулканизованных нанокомпозитов (ТПВ) показал, что они термостабильны в атмосфере воздуха до 350°C, в то время, как ТПВ с НН, содержащими НЧ оксида меди, стабильны до 400°C. Исходный ТПВ после 360°C теряет 10% массы, при 410°C - 25% массы, а ТПВ с НН - 18÷20%, при 485°C потеря массы соответствует 90%.

Исследование теплофизических и термических свойств полученных нанокомпозитов показало, что образцы исследованных ТПЭ термостабильны в атмосфере воздуха до 300°C, а ТПЭ с НН - до 350°; ТПВ стабилен до 350°C, а ТПВ с НН - до 400°C. Температура начала термоокислительной деструкции возрастает для ТПЭ и ТПВ на 50 °С, что свидетельствует о высокой термостойкости полученных нанокомпозитов.

Вид кривых термограмм ДСК-ТГА/Т нанокомпозитов с участием медь- и никельсодержащих нанонаполнителей аналогичен.

Исследование теплофизических и термических свойств полученных образцов нанокомпозитов проводилось также по кривой ТГА.

Термостабильность исследуемых образцов оценивалась по энергии активации (E_a) распада термоокислительной деструкции, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой ТГА по методике[4], а также по температурам 10%-ого (T_{10}), 20%-ого (T_{20}) и 50%-ого (T_{50}) распада исследуемых образцов ТПЭ и ТПВ, и по времени их полураспада - $\tau_{1/2}$. Полученные данные термогравиметрических исследований данные приведены в таблице.

Таблица.

Термоокислительные свойства нанокомпозитов ТПЭ и ТПВ

| Композиция | T_{10} , % | T_{20} , % | T_{50} , % | $\tau_{1/2}$, мин | E_a , кДж/моль |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|------------------|
| ТПЭ | | | | | |
| ТПЭ | 320 | 350 | 420 | 64 | 194.11 |
| ТПЭ/CuПЭ | 360 | 390 | 480 | 72 | 235.47 |
| ТПЭ/NiПЭ | 355 | 385 | 475 | 70 | 223.86 |
| ТПЭ/CuАБС | 365 | 395 | 485 | 73 | 242.35 |
| ТПВ | | | | | |
| ТПВ | 360 | 400 | 440 | 68 | 215.38 |
| ТПВ/CuПЭ | 390 | 450 | 490 | 78 | 257.13 |
| ТПВ/NiПЭ | 385 | 445 | 485 | 76 | 244.76 |
| ТПВ/CuАБС | 390 | 455 | 495 | 79 | 263.17 |

Как видно из данных таблицы, введение наполнителя, содержащего наночастицы оксидов металлов, в состав смесевых термоэластопластов способствует повышению температуры распада образцов: T_{10} на 35-45°C, T_{20} на 35-45°C, T_{50} на 55-65°C; время полураспада $\tau_{1/2}$, увеличивается от 64 до 73 мин для ТПЭ, а для вулканизованных термоэластопластов наблюдается повышение температуры распада образцов: T_{10} на 25-30°C, T_{20} на 45-55°C, T_{50} на 45-55°C; время полураспада $\tau_{1/2}$, увеличивается от 68 до 79 мин для ТПВ, энергия активации (E_a) распада термоокислительной деструкции полученных нанокомпозитов повышается на 29-48 кДж/моль.

Проведенные термогравиметрические исследования показали, что введение наполнителей, содержащих наночастицы оксидов металлов, в состав смесевых и вулканизованных термоэластопластов способствует улучшению

термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов.

Список литературы:

1. Помогайло А.Д. (2002) Молекулярные полимер-полимерные композиции. // Успехи химии. 71. 5-38
2. Коршак В.В. 1969 Термостойкие полимеры. М.: Наука, 381с.
3. Курбанова Н.И., Алимурзоева Н.А., Кулиев А.М. и др.(2016) Влияние металлсодержащих нанонаполнителей на свойства смесевых и динамически вулканизованных термоэластопластов на основе изотактического полипропилена и тройного этиленпропилендиенового эластомера. Пластические массы. 5,6.
4. Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие (2007) /Под общей ред. проф. В.К.Крыжановского. СПб.: Профессия. 240.