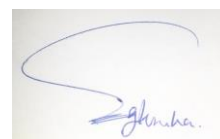


На правах рукописи



**ГАРЕХБАШ НАСЕР АРАЗ**

**НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА,  
НАПОЛНЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ  
СИЛИКАТАМИ И МОНТМОРИЛЛОНИТОМ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Душанбе – 2015 г.

Работа выполнена в лаборатории «Химия высокомолекулярных соединений» Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан и Университете «Гулистон» г. Горган, Исламской Республики Иран

Научный руководитель: **Халиков Джурабай Халикович**  
доктор химических наук, академик Академии наук РТ, профессор, зав.лабораторией химии ВМС Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан

Официальные оппоненты: **Абдуманонов Абдуали**  
доктор физико-математических наук, профессор, директор Худжандского научного центра АН РТ

**Холов Алимахмад**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зам.директора по науке Физико-технического института им. С.У.Умарова Академии наук Республики Таджикистан

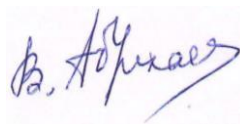
Ведущая организация: Таджикский национальный университет, физический факультет, кафедра физики твердого тела

Защита состоится: «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Полимерные композиты в широком смысле можно представить как систему, состоящую из дисперсной среды и дисперсной фазы. Первая фаза, как правило, состоит из сплошного материала, внутри которого рассеяны компоненты второй фазы. При использовании в качестве рассеивающего компонента наноразмерных частиц получают нанокомпозиты. Анализ литературных данных последнего десятилетия показывает, что присутствие наночастиц в составе полимерной матрицы, в небольших количествах (до 5%) приводит к значительному изменению характеристики основного материала – повышаются модуль упругости, прочность, температура размягчения, уменьшается коэффициент теплового расширения и коэффициент диффузии различных газов. Значительное количество исследований было направлено на создание нанокомпозитов с использованием гидрофильных синтетических полимеров, наполненных различным видом слоистых силикатов. Среди полимерных матриц особое место занимают полиолефины (ПО), мировое производство которых составляет более половины всех выпускаемых в мире пластиков. Предполагается, что при решении проблемы совместимости, изменение свойств наполненных полиолефинов посредством введения в них наночастиц слоистых силикатов может привести к созданию новых дешевых материалов с недостижимым ранее комплексом эксплуатационных характеристик. В связи с этим модификация слоистых наносиликатов путем гидрофобизации их поверхности и/или частичной гидрофилизации полимерной матрицы модификацией функциональными мономерами может привести к созданию новых полимерных нанокомпозитов с комплексом улучшенных эксплуатационных свойств, а разработка новых подходов при решении данной важной практической задачи и экспериментальные результаты относительно физико-механических свойств нанокомпозитов несомненно является актуальной, как с точки зрения физической химии, так и физико-химии высокомолекулярных соединений.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является модификация поверхности наночастиц силикагеля (СГ) и монтмориллонита (ММЛ), использование их в качестве наполнителя при получении композиционных материалов на основе полипропилена (ПП), изучение физико-механических и эксплуатационных свойств конечного материала. В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

- подготовка наночастиц СГ и ММЛ, разработка способов модификации СГ производными кремневой кислоты и ММЛ октадециламмонийбромидом (ОДАБ) и сравнительное изучение структуры, физико-химических и теплофизических свойств модифицированных СГ и ММЛ;
- получение композиционных материалов на основе наносиликогеля (нано-СГ), модифицированного гамма-аминопропилтриметоксисиланом (ГАПМС) и матрицы ПП, изучение структуры и физико-механических свойств конечного нанокompозита;
- использование наночастиц ММЛ в качестве наполнителя для получения нанокompозита ПП, изучение структуры и физико-механических характеристик конечных материалов;
- исследование физико-механических свойств нанокompозиционных материалов на основе ПП в присутствии малеинового ангидрида, наполненных различным количеством гидрофобизированного ММЛ (Cloisite15A).

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан «Полимерные композиционные материалы на основе вторичных ресурсов растительных и пищевых продуктов» (ГР 0102ТД926 от 11 февраля 2011г.).

**Научная новизна работы:**

- Реакцией перэтерификации гидроксильных СГ и карбоксильных групп производных кремниевой кислоты, а также посредством ионного обмена ММЛ с ОДАБ проведена гидрофобизация поверхностей наночастиц наполнителей. По данным рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии, иденти-

фицировано протекание реакции модификации поверхности наночастиц. Это проявляется в наличии валентных колебаний соответствующих функциональных групп, уменьшении размеров конгломератов и падение водопоглощающей способности наполнителей.

- Проведено сравнительное изучение электронно-микроскопического, механико-динамического и реологического поведения ПП, наполненного нано-СГ и нано-СГ, модифицированным ГАПМС. Полученные результаты свидетельствуют, что модификация поверхности силикагеля гидрофобными агентами способствует лучшему взаимодействию наполнителей с матрицей и их равномерному распределению в полимере. Как следствие этого происходит возрастание модуля упругости и возрастание температуры перехода в вязкотекучее состояние нанокomпозиционного материала.
- Изучены физико-механические характеристики нанокomпозиционных материалов на основе ПП в присутствии 4% малеинового ангидрида, наполненных различным количеством Cloisite15A. Выявлены экстремальные изменения механических параметров нанокomпозитов с максимумом в области 3% содержания наполнителя. При прочих равных условиях наилучшие физико-механические характеристики нанокomпозитов выявлены в системе ПП с малеиновым ангидридом, наполненной модифицированным ММЛ, как следствие хорошей совместимости ПП и наполнителя, что непосредственно вытекает из данных рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов.

**Практическая значимость работы.** Способ модификации поверхности наночастиц СГ производными кремневой кислоты и ММЛ октадециламинобромидом является ключевой стадией при получении нанокomпозиционных материалов на основе ПП с улучшенными физико-механическими и деформационными свойствами, которые могут найти применение в различных отраслях промышленного производства.

Разработанный подход приводит к значительному улучшению физико-механических свойств ПП посредством введения в них незначительного количества (3-5%) слоистых силикатов. К тому же основы этих наполнителей относительно доступные, недорогие и широко распространены в природе. Разработанный способ модификации природных глин позволяет диспергировать их до уровня наноразмерных частиц. Ввиду незначительного изменения вязкости перерабатываемых смесей, позволяющего использовать стандартное смесительное оборудование, предлагаемый способ является путем к созданию новых дешевых материалов с комплексом улучшенных эксплуатационных характеристик. Нанокпозиционные материалы на основе ПП, модифицированные нано-СГ и мод-ММЛ, апробированы при выпуске деталей машин на базе производства автозапчастей «Масуди» (Иран).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- способы гидрофобизации силикагеля и монтмориллонита и результаты физико-химических и теплофизических свойств модифицированных глин;
- способы получения нанокмозитов полипропилена с модифицированными добавками СГ и ММЛ, результаты изучения структурных параметров методами рентгенографии и электронной микроскопии;
- результаты физико-механического исследования нанокмозитов в зависимости от содержания модифицированных глинистых добавок и параметров механического воздействия;
- оптимизации взаимосвязи содержания модифицированных глин и механических параметров, закономерности улучшения прочностных свойств и результаты практического использования наноматериалов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ (Душанбе, 2012), Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (Душанбе, 2013), V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов

переработки полимеров» (Иваново, 2013), VIII Всероссийской школе – конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2013), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Ташкент, 2013), Национальном симпозиуме «Новые достижения химии», (Иран, Исфахан, 2013), National Conference on investigations and Advances in Chemistry (Iran,-Gorgan, 2013), 16 th Iranian physic. Chem. conf. Babolsar (Iran, 2013), Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры-2014» (Москва, 2014) и Международной конференции «Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: синтез, свойства и применение» (Ташкент, 2014).

**Личный вклад автора** заключается в выборе и теоретическом обосновании (совместно с руководителем) направления, постановке задач исследований, непосредственном участии в проведении экспериментов, обсуждении и обобщению результатов.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статьи в рецензируемых научных журналах и 9 в материалах и тезисах конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Список использованной литературы включает 146 источников. Диссертация изложена на 96 страницах компьютерной верстки, содержит 8 таблиц и 35 рисунков.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна, практическая ценность диссертации и ее структура.

В литературном обзоре (глава 1) изложены основные сведения, имеющиеся в первоисточниках о нанокomпозиционных материалах на основе полиолефинов и силикатных наполнителей, об условиях формирования морфологических структур в виде отдельной фазы полимера и наночастиц, с интеркаляцией и с расслоением фазы наночастиц фазой полимеров. Подробно рассмотрены способы достижения термодинамических условий совместимости

наполнителя при их модификации с полимерами в системах, где исходные компоненты являются несовместимыми. Рассмотрены также вопросы формирования нанокompозита с модифицированными добавками из расплава, раствора и на стадии полимеризации и поликонденсации. Специальная глава обзора посвящена влиянию модифицированных наполнителей на улучшение физико-механических свойств нанокompозитов. В обзоре четко прослеживается путь формирования системы, состоящей из взаимосовместимых фаз полимера и неорганической добавки, что удастся во многих случаях достигнуть либо модификацией наполнителя, либо модификацией полимерной матрицы.

В экспериментальной части (глава 2) приведена характеристика исходных материалов ПП, силикагеля и монтмориллонита, методики проведения гидрофобизации наполнителей, перечень реагентов и рабочих растворов, характеристика наполнителя Cloisite 15A, методы приготовлений полимерных нанокompозитов и способы измерения физико-механических параметров.

В главе 3 «Результаты и их обсуждение» приводятся экспериментальные данные, полученные автором при модификации наполнителей, изготовлении композиционных материалов и измерении физико-механических показателей полученных нанокompозитов. На основании обширных экспериментальных данных дана интерпретация полученных результатов в соответствии с целью и задачами исследования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Объекты и методики исследования

**Исходные полимеры.** В качестве матрицы при создании композиционных материалов использованы гранулы ПП производства фирмы Arak petrochemical (Иран) торговой марки Morlen V30S со следующими характеристиками: индекс течения расплава, равный 18-22 г/10 мин;  $\rho(\text{ам})=0,85\text{г/см}^3$ ;  $\rho(\text{кр})=0,95\text{г/см}^3$ ;  $\rho(\text{ср})=0,90\text{г/см}^3$ . Для улучшения совместимости ПП с ММЛ, в качестве исходного материала был использован также сополимер ПП с 4% малеиновым ангидридом (МПП), торговой марки PP-G101, производства фирмы «Кимия Джавид Сехахан» (Исфахан, Иран).



**Наполнители.** В качестве наполнителей были использованы СГ марки 112210 KQ (производство фирмы «Merk» (Германия) и модифицированный ММЛ в виде диметилди(гидрогенизированных жиров(65%С18, 30%С16, 5%С14)) аммониевой соли, с дифракцией рентгеновского облучения (x-ray)  $d_{001}=31,5 \text{ \AA}$ , торговой марки Cloisite 15A (США), имеющий химическую формулу:  $\text{ММЛ-COO}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{НТ})_2$ , где НТ - гидрогенизированные жиры. Содержание аммониевой соли НТ в составе ММЛ составляло 1,25 мэк/г.

В качестве реактивов для гидрофобизации СГ были использованы гамма-аминопропилтриметоксисилан (ГАПМС), винилтри(2-метоксиэтокси)силан и пропилтриметоксисилан, а для ММЛ - октадециламинобромид (ОДАБ). Все реактивы продукции фирмы «Фулко» (Швейцария).

**Модификации силикагеля.** СГ, массой 600 г. с помощью электрической мельницы измельчают до размеров 100 и 200 меш с выходом 400 г, обрабатывают концентрированной HCl, перемешивая в течение 5 часов, промывают теплой дистиллированной водой до полного удаления кислоты и сушат. Затем СГ с помощью механической мельницы снова измельчают, превратив ее в пудру, перемешивают с 2н NaOH, оставляют на два дня, при постоянном перемешивании. После полного растворения СГ её снова осаждают с помощью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавляя последнюю до получения нейтральной среды. Осадок многократно промывают теплой дистиллированной водой. Промывание продолжается периодически или непрерывно в течение 12 дней, после чего полученный продукт высушивают при температуре 60°C в вакуумном шкафу в течение четырех дней.

Для модификации берут рассчитанные количества СГ и соответствующей производной кремниевой кислоты, смешивают их в растворе толуола и образовавшихся гелеобразную массу центрифугируют, промывают сухим толуолом, сушат при 160°C в течение 10 часов в вакуумном шкафу.

**Приборы и аппаратура.** В работе были использованы смеситель производства фирмы «Накке», реометр модели 200 UDS производства фирмы «Paar Physical», электронный микроскоп (ТЕМ) производства фирмы «Зойс» (Герма-

ния), термогравометрический аппарат (TGA) и инфракрасный спектрометр (FT\_IR) производства фирмы «Perkin Elmer», вакуумный шкаф Sonicator производства фирмы «Philips».

**Способ получения композиционного материала.** В смеситель вносили 50 г гранул ПП, при перемешивании температуру доводили до 180°C, выдерживали в течение 3 мин, после чего вносили определённое количество (1.0, 3.0, 5.0%) модифицированного нано-СГ, продолжая перемешивание в течение ещё 10 мин. Аналогичные образцы нанокompозитов получали с использованием исходного СГ.

Для получения нанокompозитов ПП и Cloisite 15A выдерживались в вакуумной печи в течение 12 часов при температуре 80°C до полного удаления влаги с поверхности частиц. Расчетные количества гранулы ПП расплавляли при температуре 180°C, смешивали с Cloisite 15A в необходимом количестве и проводили перемешивание расплава в смесителе (Haake Rheomixer) со скоростью 60 об/мин в течение 15 мин. Полученную смесь нанокompозита гранулировали с использованием экструдера модели WPC-4815 фирмы «Vorna Pars Mehr» и охлаждали до комнатной температуры. Затем с использованием лабораторной молотковой мельницы материал измельчали в порошок. Образцы для испытания механических свойств были приготовлены методом горячего прессования в виде пластины.

Для измерения вязкоупругих свойств использовали реометрическую установку с геометрическим листом. Реометрические испытания отражены в виде температурного графика в пределах температуры от -15 до +50°C с изменениями в 1% и частоты в 5 Гц. Для реометрических испытаний в частотном графике в пределах от 0,01 до 500 Гц, выбраны 1%-ный интервал изменений и температура 200°C. Характер распределения наночастиц силикагеля и его модифицированных производных в композитах был проанализирован методом электронной микроскопии (ЭМ).

Морфология полученных нанокompозитов подверглась испытанию с использованием рентгеновского аппарата (XRD) «Advance Siemense D500» (Гер-

мания) с рассеянием света длиной волны  $1,54 \text{ \AA}$ , ускоряющим напряжением 40 кВ, при токе 30 мА. Дифракционные спектры  $2\theta$  исследовались между  $2 - 10^\circ$ . Расстояние между слоями ( $d_{001}$ ) было определено по закону Вульфа- Брэггов:  $2d\sin\theta = n\lambda$ . Испытания на растяжение на установке MTS модели 10/M (Польша) проводились при комнатной температуре. Были выбраны образцы пластин с размерами  $76 \times 6 \times 36$  мм. Испытания на растяжение выполнены со скоростью 50 мм/мин.

## **2. Гидрофобизация поверхностей наночастиц силикагеля и монтмориллонита, изучение их структуры и теплофизических свойств**

Полипропилен широко применяется в инженерной технике, устройствах космических спутников, спортивных снаряжениях и др. С целью снижения себестоимости и улучшения переработки ПП в изделиях в литературе в последние годы появилось множество работ, посвящённых модификации ПП с неорганическими наноразмерными материалами.

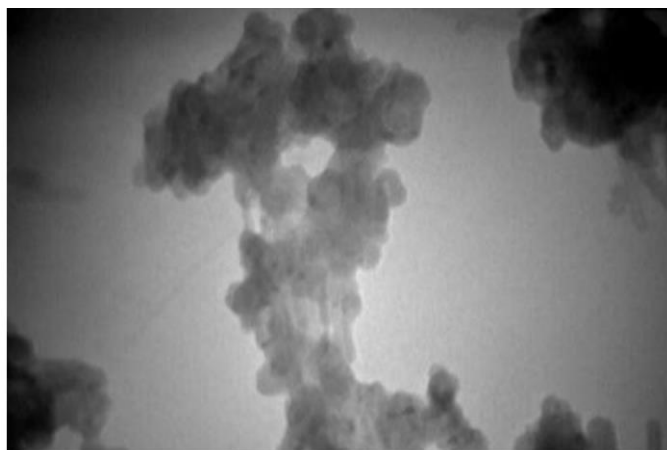
Для увеличения совместимости природных минералов с ПО особое значение приобретают работы, направленные на модификации первых, различными функциональными соединениями, приводящими к созданию неполярной группы на поверхности наночастиц глины.

**Модификация поверхности наночастиц силикагеля.** Цель настоящей части работы заключается в модельной разработке способов модификации СГ с использованием производных кремниевой кислоты и создание гидрофобной оболочки на поверхности наночастиц.

На рисунке 1 приводятся электронно-микроскопические снимки nano-СГ. Видно, что частицы nano-СГ имеют сферическую форму, их размеры распределены в области 30-60 нанометров. Плотности ( $\rho$ ) исследованных образцов по данным гравиметрического анализа для СГ составляют  $\rho=0,7$ , а при уменьшении величины частиц до наноразмеров -  $1,2 \text{ г/см}^3$ . На рисунке 2 приводятся результаты рентгенографического исследования nano-СГ. Рентгеновская дифракция порошков силикагеля была получена с использованием излучения, фильтрованного никелем ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Из рисунка

Рисунок 1 - Электронно-микроскопический снимок nano-SG (1см=60нм).

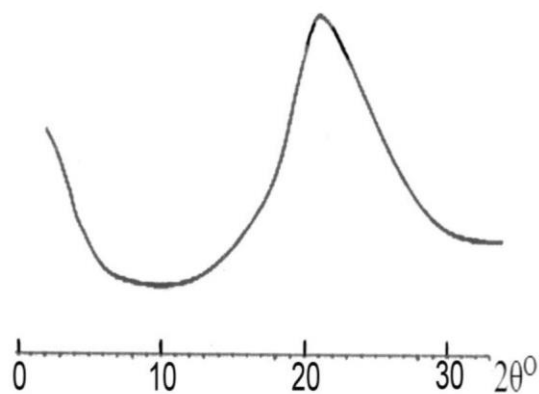
видно, что в интервале углов рассеяния  $2\theta=6-30^\circ$  наблюдается один широкий дифракционный максимум на угле  $21,75^\circ$ , что



соответствует периоду идентичности структуры с  $d=0,406$  нм, с радиальной полушириной рефлекса  $\Delta 2\theta=350$  угловых минут, что соответствует размеру областей когерентного рассеяния примерно 1,5 нм.

Из сравнения размеров наночастиц, полученных методами рентгенографии и электронной микроскопии, следует, что агрегаты SG представляют собой сферические конгломераты (микроблоки), состоящие из 20-40 наночастиц, сильно дефектных по структуре.

Рисунок 2 - Рентгенограмма nano-SG.



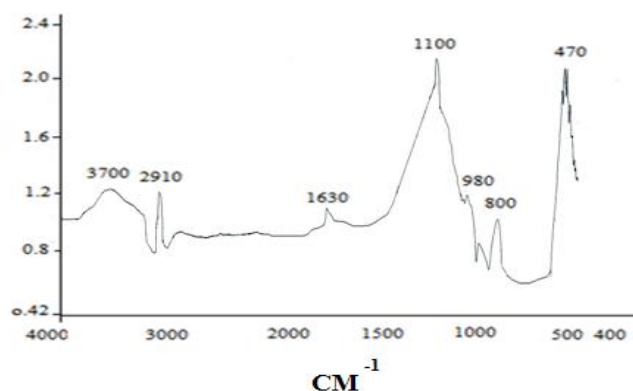
ИК-спектр силикагеля представлен на

рисунке 3. Видно, что в области поглощения от  $3000$  до  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  проявляется поглощение -ОН групп. Валентное колебание группы Si-O-Si проявляется в области  $470$   $\text{cm}^{-1}$ , его обертоновое при  $800$   $\text{cm}^{-1}$ , а при  $1100$   $\text{cm}^{-1}$  валентное колебание групп – Si-OH и Si-O-C. При модификации наносиликагеля, в зависимости от природы производных кремниевых кислот,

использованных для этой цели, проявляются валентные

колебания групп: C-H (1390,3460), C=C (1650  $\text{cm}^{-1}$ ),

Рисунок 3 - ИК-спектры nano-SG.



N-H (1720,3710), что свидетельствует о протекании реакции переэтерификации между эфирными группами производных кремниевых кислот и гидроксильными группами поверхности силикагеля.

Сравнительная термогравиметрии исходного наносиликагеля и соответствующих образцов после модификации показывают, что в области температуры от 100 до 150 °С наблюдается потеря массы, для обоих образцов. В этой области для первого потеря массы достигает 5%, а для второго от 2 до 3%. Снижение потери массы для модифицированных образцов, скорее всего, связано с уменьшением массы гидратной воды за счёт гидрофобизации поверхности наночастиц СГ. Следующее снижение массы образцов имеет место в области температур от 310 до 520 °С, что связано, по-видимому, с потерей поверхностных модификаторов наночастиц СГ.

После температуры 520 °С и выше происходит потеря формы частиц и изменение, по-видимому, кристаллической решетки СГ.

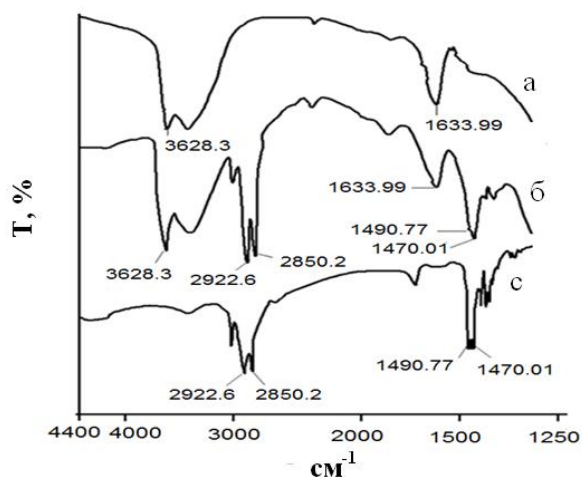
Таким образом, модификация поверхности наночастиц СГ с использованием реакции переэтерификации между гидроксильными группами СГ и сложноэфирной группой производных кремниевой кислоты приводит к значительному гидрофобизации поверхности наночастиц и способствует возрастанию совместимости наполнителя с матрицей ПП.

**Модификации монтмориллонита октадециламинобромидом.** Целью настоящей части работы является проведение модификации поверхности наночастиц ММЛ ОДАБ-ом и использование продуктов реакции для создания нанокompозита на основе ПП.

ИК-спектры ММЛ, мод-ММЛ и ОДАБ приводятся на рисунок 6. Как видно из рисунка 6, поглощения в областях 3628,30 и 1637,99  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для колебания O-H групп ММЛ, проявляются как для исходного, так и для модифицированного образцов. Проявляется также два поглощения в областях 2922,61 и 2850,15  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для колебаний C-H групп. Аналогичным образом, поглощения N-H группы обнаруживаются в областях 1490 и 1470  $\text{cm}^{-1}$ , как в исходной ОДАБ, так и в мод-ММЛ.

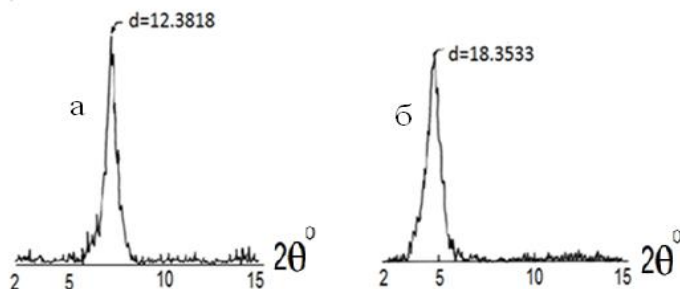
Рисунок 4 - ИК-спектры ММЛ (а), мод-ММЛ (б) и ОДАБ (с).

Представленные данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о протекании реакции ионного обмена с образованием комплекса ММЛ и ОДАБ с освобождением неорганической соли - бромида натрия.



Рентгенографии (XRD) обычного и модифицированного порошка приводятся на рисунке 5. Видно, что пики исходного и модифицированного ММЛ имеют величины  $7,06^\circ$  и  $4,68^\circ$  соответственно. Разность этих величин свидетельствует об увеличении расстояния между слоями модифицированного порошка, вследствие наличия алкильной группы.

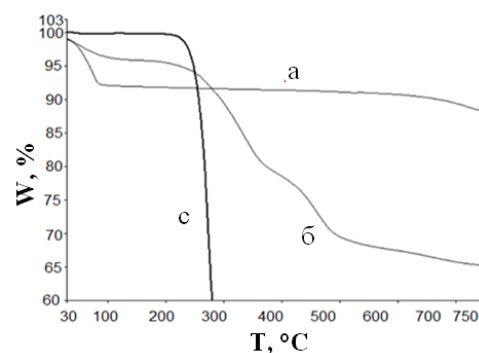
Рисунок 5 - Рентгенограмма ММЛ (а) и мод-ММТ (б).



Кривые ДТА ММЛ и мод-ММТ представлены на рисунке 6.

Видно, что для ММТ потеря в массе (в пределах 7%) происходит при температуре 30-100°C, что является следствием удаления гидратной воды. Потеря массы для мод-ММТ (б) происходит в три этапа. Вначале наблюдается незначительное уменьшение массы (3%) в области температуре 28 – 100 °C, что связано с гидрофобизацией ММЛ и снижением содержания гидратной воды при его модификации. Последующее уменьшение массы (в пределах 25%) происходит при температурах от 230 до 500 °C, что, по-видимому, является следствием разложения солевой связи.

Рисунок 6 - Кривые ДТА ММЛ (а), мод-ММЛ (б) и ОДАБ (с).



Затем значительные потери массы происходят при 630 – 745 °С, из-за удаления группы О-Н в ММТ. Необходимо отметить, что в расплавленной смеси ПП и ММЛ при температуре 225 °С потеря массы не наблюдается.

Электронно-микроскопические снимки ПП, наполненного мод-ММЛ (а) и ММЛ (б), представлены на рисунке 7.

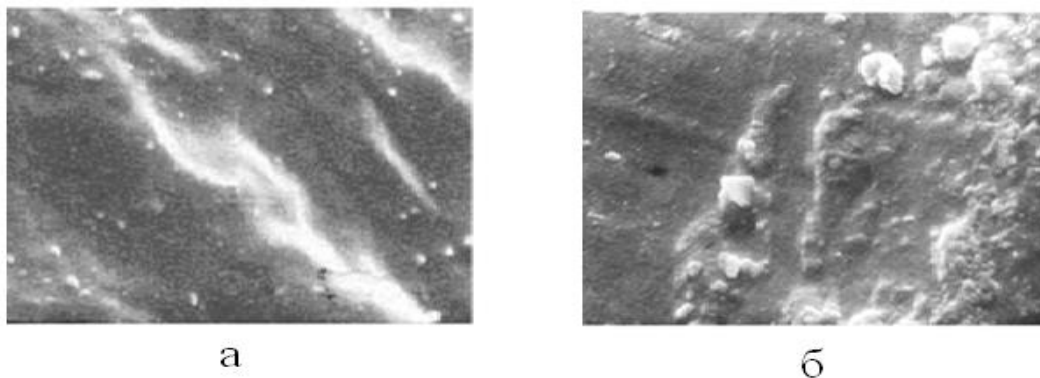


Рисунок 7 - Электронно-микроскопические снимки ПП, наполненного мод-ММЛ (а) и ММЛ (б).

На ЭМ-их снимках видно, что наполнитель более равномерно распространен на матрице ПП при использовании мод-ММЛ (рис.9а), чем для исходного ММЛ (рис.9б) и имеет размеры от 100 до 500 нм.

Таким образом, монтмориллонит может быть использован в качестве наполнителя при создании нанокomпозиционных материалов на основе ПП. Гидрофобизация поверхности ММЛ приведет к улучшению совместимости ПП и мод-ММЛ и, в конечном счете, к равномерному распределению наполнителя в матрице полимера.

### **3. Физико-механические свойства композитов полипропилена, наполненных модифицированными наносиликатами**

Целью настоящей части работы является сравнительное изучение физико-механических свойств композиционных материалов на основе ПП, наполненных наносиликагелем (нано-СГ) и модифицированным ГАПМСом нано-СГ (мод-ГАПМС-нано-СГ). Типичные электронно-микроскопические снимки композиций ПП-нано-СГ и ПП-ГАПМС-нано-СГ с 3,0 % наполнителя приведены на рисунке 8. Видно, что исходный наполнитель распределяется в

матрице в виде небольших кластеров, агломератов и крупных агрегатов частиц. При использовании в качестве наполнителя мод-ГАПМС-нано-СГ, распределение их частиц в матрице ПП более равномерно и они находятся в виде индивидуальных частиц и небольших кластеров.

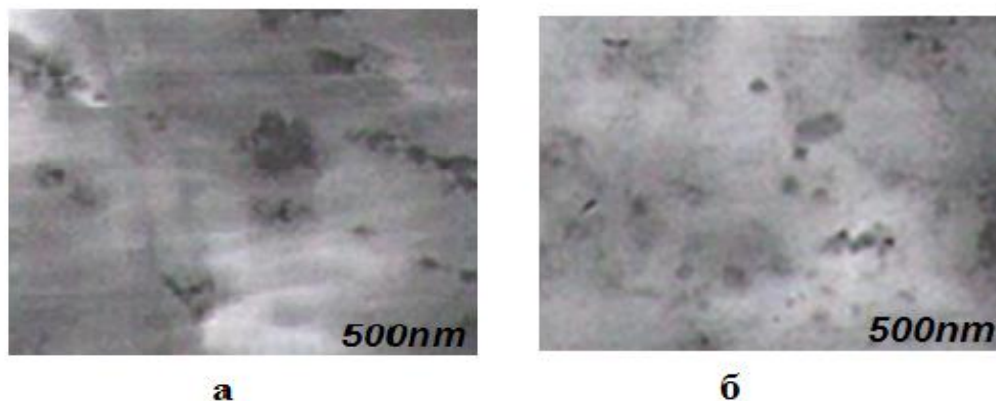


Рисунок 8 - Электронно-микроскопические снимки нанокомпозитов ПП, наполненных 3% нано-СГ (а) и мод-ГАПМС-нано-СГ (б).

В работе исследованы динамические механические свойства нанокомпозитов в диапазоне  $-10 \sim +25$  °С. Показано, что нанодисперсные включения существенно не влияют на ширину пика высокотемпературного релаксационного перехода. С увеличением температуры увеличивается движение сегментов цепей, что приводит к уменьшению модуля упругости  $G'$  и абсолютному увеличению модуля потери  $G''$ . Поэтому, устанавливая максимальную точку на диаграмме потерь, можно определить температуру релаксационного перехода нанокомпозита. На рисунке 9 показано, что с увеличением степени наполнения (СН) ПП немодифицированными нано-СГ положение максимума  $G''$  увеличивается от  $+3$ °С до  $+7$ °С. В этих условиях интервал изменения пика высокотемпературного релаксационного перехода ПП, наполненного мод-ГАПМС-нано-СГ, сужается ( $-2 - +2$ °С), а его максимум приближается к точке нанокомпозита со степенью заполнения 3%, который больше, чем значение максимума для немодифицированного ПП (рис.9). Сдвиг максимума модуля потери в высокотемпературной области, скорее всего, связан с уменьшением движения сегментов в результате их адсорбции на поверхности наносиликата. Наблюдаемый эффект возрастания значения  $G''$



означает, что в присутствии жёстких нанодисперсных включений модуль упругости полимерной матрицы в области перехода аморфной фазы со стеклообразного в высокоэластичного состояния снижается с температурой слабее, чем у ненаполненного ПП. Это явление может быть объяснено уменьшением доли свободной аморфной фазы полимера, участвующей в этом переходе, за счёт связывания части цепей с поверхностью нанодисперсных частиц. Освобождение связанной аморфной фазы полимера с пониженной подвижностью цепей, по-видимому, происходит в диапазоне температур, соответствующих высокотемпературному релаксационному переходу. Анализ результатов реометрических испытаний нанокомпозита ПП показывает, что с увеличением процентного содержания СГ в ПП величины  $G'$  (рис.11),  $G''$  (рис.12) и вязкости ( $\eta$ ) (рис.13) увеличиваются и особенно сильно на границах перехода. Степень увеличения величины  $G'$  намного больше, чем  $G''$ , и этим

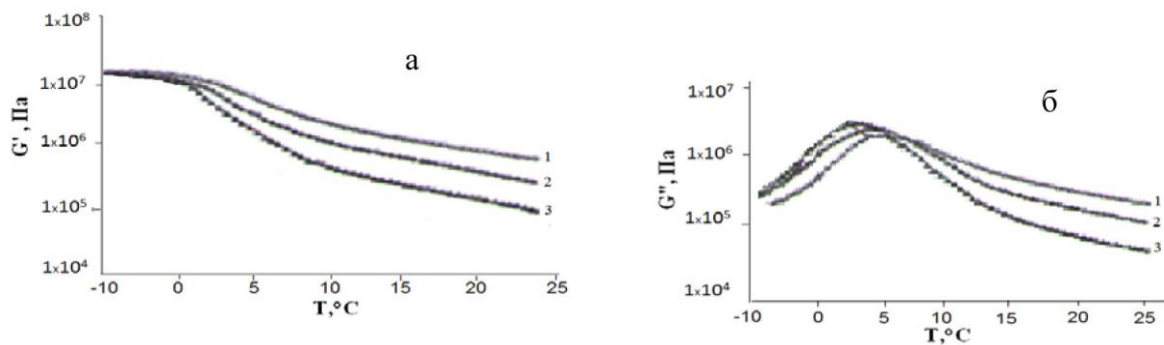


Рисунок 9 - Зависимости модулей упругости (а) и потери (б) нанокомпозита ПП с нано-СГ от  $T$  при разных СН, %: 5,0 (1), 3,0(2) и 1,0(3).

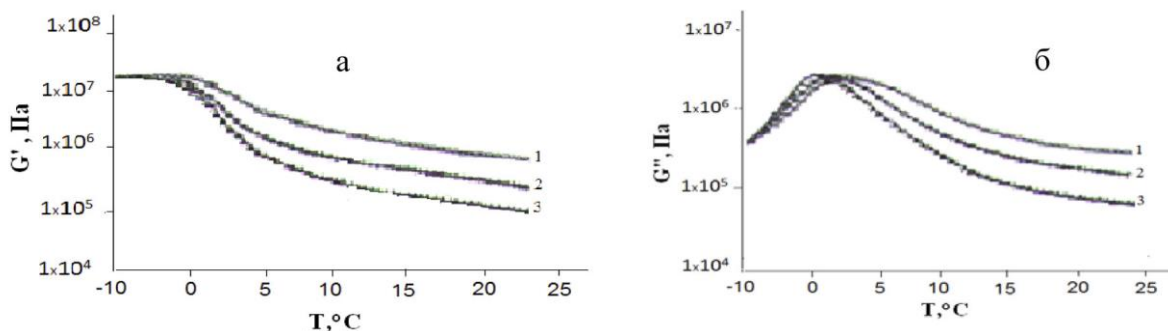
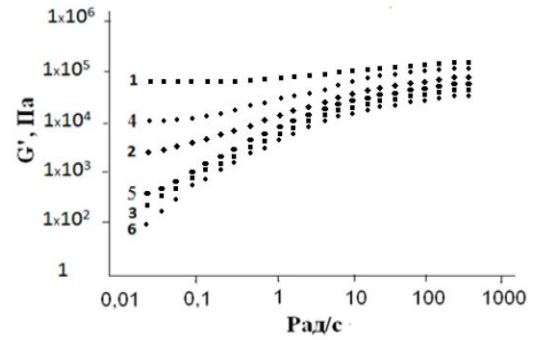


Рисунок 10 - Зависимости модулей упругости (а) и потери (б) нанокомпозита ПП с мод-ГАПМС-нано-СГ от  $T$  при разных СН, %: 5,0 (1), 3,0(2) и 1,0(3).

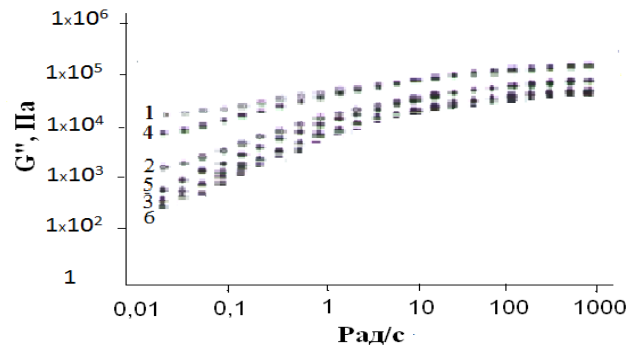
Рисунок 11 - Зависимость величин  $G'$  нанокompозита ПП от частоты для nano-СГ (1,2,3) и мод-ГАПМС-nano-СГ (4, 5, 6) при различных СН, %: 5.0 (1, 4), 3.0(2, 5) и 1.0(3, 6).



связано превращению композита в области

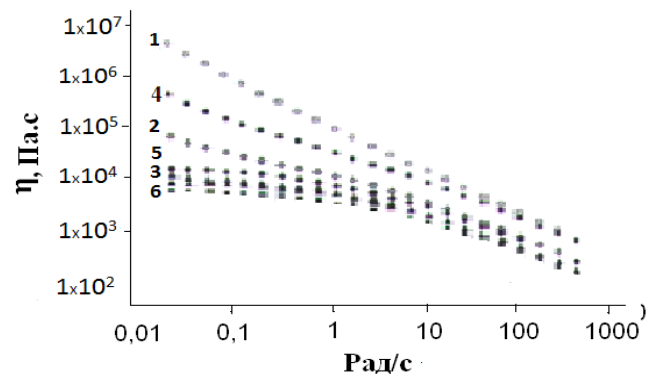
малых частот из эластического в стеклообразного состояния, что обусловлено, по-видимому, с влиянием агломератов наполнителя. Модификация поверхности силикагеля гидрофобными агентами способствует лучшему взаимодействию частиц наполнителя с матрицей полимера, равномерному распределению, препятствует образованию агломератов, что, в конечном счёте, увеличивает упругость композиционного материала и улучшает его сопротивляемость к внешним воздействиям.

Рисунок 12 - Зависимость величин  $G''$  нанокompозита ПП от частоты для исходного (1, 2, 3) и мод-ГАПМС-nano-СГ (4, 5, 6) при различных СН, %: 5.0 (1, 4), 3.0(2, 5) и 1.0(3, 6).



Необходимое количество nano-СГ для превращения ПП из вязкотекучего в твёрдое состояние составляет 2,5%. При прочих равных условиях, с увеличением на такую же величину содержания мод-ГАПМС-nano-СГ в ПП, полученный композит остается в высокоэластическом состоянии.

Рисунок 13 - Зависимость вязкости ( $\eta$ ) нанокompозита ПП от частоты для nano-СГ (1, 2, 3) и мод-ГАПМС-nano-СГ (4, 5, 6) при различных СН, %: 5.0 (1, 4), 3.0(2, 5) и 1.0(3, 6).



Увеличение содержания

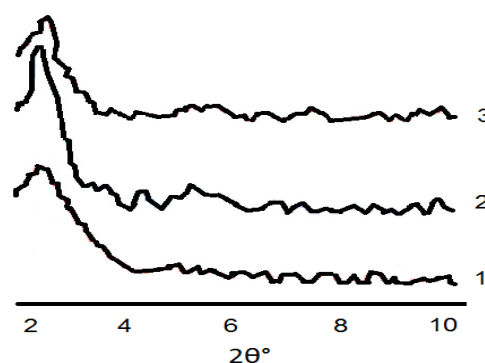
добавки до 5%, как для исходного, так и для модифицированного ПП, приводит к возрастанию величины  $G'$  в большей степени, чем  $G''$ , и все частотные свойства полимера полностью становятся такими же, как в твёрдом состоянии. При использовании модифицированной добавки, при частотах от 0,1 до 1 Гц диаграмма  $G'$  становится ниже, чем диаграмма  $G''$ , и полимер будет находиться в жидкотекучем состоянии (рис.11,12). Сохранение жидкотекучего состояния композитов является одним из важнейших свойств, способствующих формованию различных изделий, обладающих достаточной прочностью и устойчивостью к воздействию частотной нагрузки.

Таким образом, результаты электронно-микроскопического, механико-динамического и реологического исследований ПП, наполненного нано-СГ и нано-СГ, модифицированным ГАПМС, свидетельствуют, что модификация поверхности СГ гидрофобными агентами способствует лучшему взаимодействию частиц наполнителя с матрицей полимера, способствует равномерному распределению, препятствует образованию агломератов и, в конечном счете, увеличивает упругость композиционного материала, улучшает его сопротивляемость к внешним воздействиям.

#### 4. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена, наполненного монтмориллонитом

Монтмориллонит - один из наиболее распространенных минералов, который широко используется в различных отраслях народного хозяйства из-за его высокой катионообменной способности, набухаемости и высокой адсорбционной способности. Целью настоящей части работы состояла в создании нанокompозиционных материалов на основе ПП и модифицированного ММЛ в виде Cloisite 15A, разработки способов их совместимости. Дифракция рентгеновских лучей нанокompозита ПП, наполненного Cloisite 15A, представлена на рисунке 14.

Рисунок 14 - Дифракция рентгеновских лучей наполненного нанокompозита ПП с содержанием Cloisite 15A: 1- 1%, 2-3%, 3-5%



Как видно из рисунка, при увеличении содержания Cloisite 15A от 1 до 3% расстояния между слоями минерала увеличиваются.

Рефлекс дифрактограммы ПП с Cloisite 15A проявляется при  $2\theta=2,81^\circ$  и при расстоянии между слоями  $d_{001}=31,39$  нм. С изменением содержания Cloisite 15A в области от 1 до 3% рефлекс дифрактограммы нанокompозита изменяется в направлении более низкого угла  $2\theta =2,37^\circ$ , с расстоянием между слоями  $d_{001}=37,31$  нм. При увеличении содержания Cloisite 15A до 5%, расстояние между слоями уменьшается, что, по-видимому, связано с возрастанием концентрации агломератов ( $d_{001}=35,33$  нм,  $2\theta =2,45^\circ$ ). Как показывает рисунок 14, расстояния между слоями мод-ММЛ в нанокompозиции увеличиваются и его морфологическая структура имеет вид интеркаляции. При этом рефлекс, сохранившийся соответствующей кристаллической области Cloisite 15A, уменьшился всего на  $2\theta$ . Это означает, что пространство между слоями мод-ММЛ увеличивается в результате проникновения полимерных цепей, но полного разделения соответствующих слоев не происходит.

Подтверждением заключения, сделанного из данных рентгеноструктурного анализа, может служить прямое электронно-микроскопическое исследование (рис. 15) поверхности нанокompозита ПП с Cloisite 15A с содержанием последнего в 3% и 5% массы.

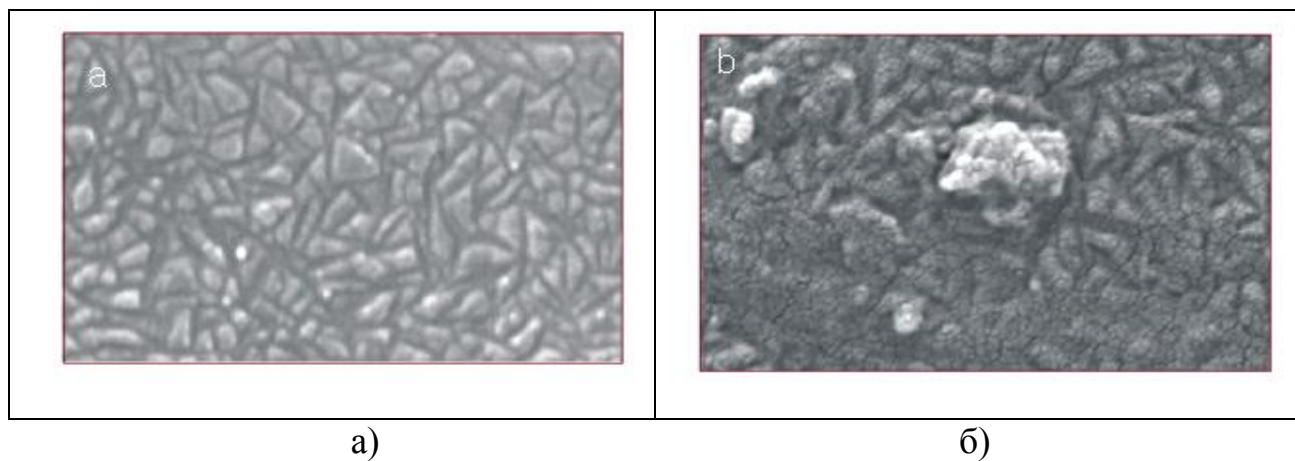


Рисунок 15 - Электронно-микроскопические снимки поверхности нанокompозита ПП, наполненного Cloisite 15A: а – 3 %, б -5 %. 1см=1 $\mu$ m

Как видно, увеличение содержания Cloisite 15A до 5% приводит к накоплению агрегации наночастиц, что является причиной резкого снижения эффективности действия мод-ММЛ. Так, на рисунке 16 продемонстрировано влияние содержания Cloisite 15A на предел прочности и модуль упругости ком-

позита при изгибе, а также разрывное напряжение образцов. Видно, что лучшие результаты по показателям всех трех параметров наблюдаются в интервале до 3% масс содержания Cloisite 15A, а при увеличении содержания наполнителя соответствующие параметры снова уменьшаются.

Одним из альтернативных путей улучшения совместимости ПП с наполнителем является увеличение его полярности, что, как правило, достигается путем сополимеризации ПП с полярными мономерами, такими как малеиновый ангидрид или непосредственно добавляют их в расплав нанокompозитов при формировании соответствующих изделий. Действительно добавление МА в расплав ПП с добавками мод-СГ или мод-ММЛ приводит к существенному изменению комплекса физико-механических свойств соответствующих наноматериалов (рис. 16 и 17).

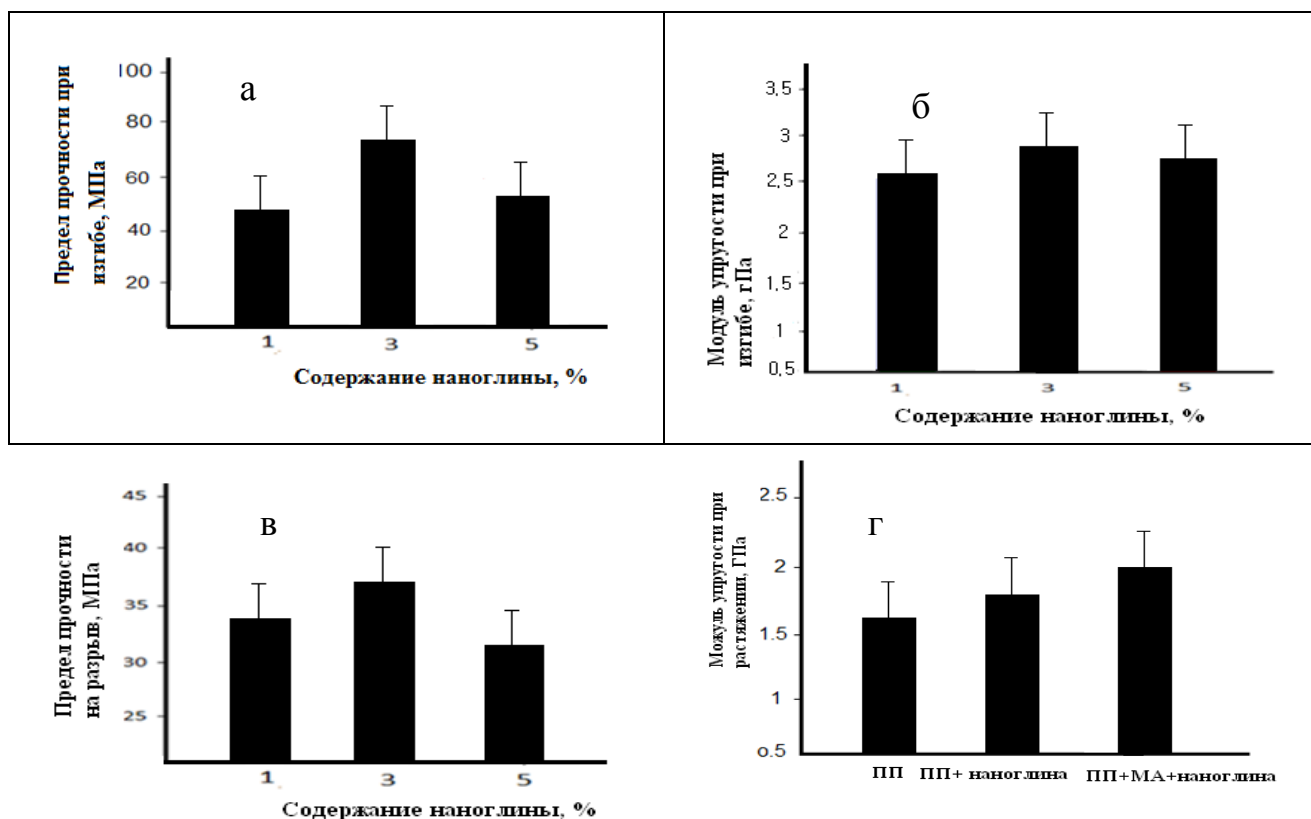


Рисунок 16 - Влияние содержания Cloisite 15A в композите ПП на физико-механические свойства нанокompозита.

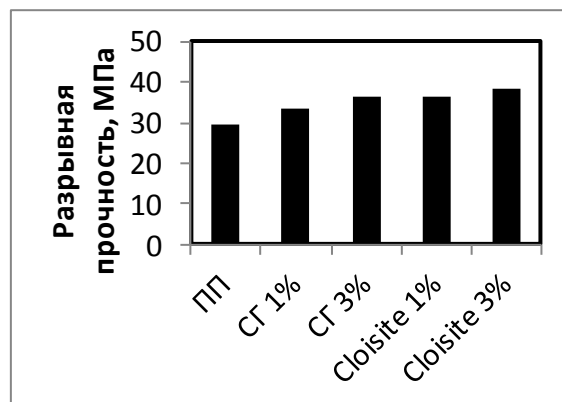
Это, по-видимому, связано с тем, что в материале формируется структура, в которой отдельные вытянутые полимерные цепи ПП интеркалированы в межслоевые пространства глины, образуя тем самым хорошо упорядоченную систему

чередующегося полимерных и силикатных слоев. Однако при этом алюмосиликатные слои, скорее всего, не диспергированы в полимерной матрице и при этом не возникает эксфолиированная структура нанокompозита. Так, например, для модифицированного силикагеля относительно короткие углеводородные хвосты гамма-аминопропилтриметоксисилана, образуя небольшой адсорбционный слой с параллельной ориентацией цепей относительно плоскости силикатных пластин, незначительно увеличивают межслоевые расстояния. В случае Cloisite 15A из-за наличия длинного хвоста аммониевой соли диметилди(гидрогенизированных жиров(65%С18, 30%С16, 5%С14) возможно возникновение третьего адсорбционного слоя с значительным увеличением межслоевого расстояния и интеркалирования полимерных цепей. К этому следует добавить, что падение механических параметров нанокompозитов в области более 3% глины, кроме агрегации, скорее всего, связаны с уменьшением гибкости цепи в результате их адсорбции на поверхности наночастиц в результате возрастания их концентрации.

Рисунок 17 - Влияние природы и содержания наполнителей на разрывную прочность нанокompозитов.

На основании полученных данных, разработана принципиальная технологическая схема производства нанокompозитов,

которая апробирована при выпуске деталей машин на заводе «Масуди» по производству автозапчастей города Алиобод Гулистанской области Исламской республики Иран.



## Выводы

1. Изучено формирование адсорбционного слоя на поверхности наночастиц силикагеля производными кремниевой кислоты и монтмориллонита октадециламмонийбромидом, которые наряду с промышленно-модифицированными глинами ММЛ Cloisite 15A проявляют высокую совместимость с полипропиленом, приводящего к созданию нанокompо-

зиционных материалов с комплексом улучшенных физико-механических и пластических свойств.

2. Использованием реакции переэтерификации гидроксильных групп силикагеля и сложноэфирных групп производных кремниевой кислоты проведены модификации поверхности наночастиц силикагеля гамма-аминопропилтриметоксисиланом, пропилтриметоксисиланом и винилтри(2-метоксиэтокси)силаном, а также реакцией ионного обмена модификации наночастиц монтмориллонита октадециламмонийбромидом.
3. Методами рентгеноструктурного, дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии показано, что при модификации наночастиц силикагеля и монтмориллонита происходит значительная гидрофобизация их поверхности, что способствует возрастанию степени интеркалирования полимерных цепей в наночастицы слоистых силикатов и равномерному распределению наполнителя в матрице полимера.
4. Результаты электронно-микроскопического, механико-динамического и реологического исследования композитов, наполненных модифицированными наносиликагелем, монтмориллонитом и Cloisite 15A, свидетельствуют, что формирование гидрофобных оболочек на поверхности наночастиц приводит к улучшению взаимодействия наполнителя с матрицей полимера. Эти данные также свидетельствуют о равномерном распределении силикатов в композите, отсутствии агломератов, что приводит к увеличению прочности при одновременном возрастании упругости композиционных материалов.
5. Исследованы физико-механические свойства композиционных материалов на основе полипропилена и малеинового ангидрида, наполненных различными количествами Cloisite15A. Обнаружены экстремальные изменения механических параметров композиционных материалов при содержании наполнителя до 5%, что по данным рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов связано со структурной одно-

родностью материала в области максимума и плохой совместимостью полимера и Cloisite15A за пределами области максимума. Использование модифицированного полипропилена с малеиновым ангидридом приводит к улучшению совместимости полимера и наполнителя, что одновременно улучшает физико-механические свойства.

6. Полученные комплексы физико-механических закономерностей могут являться основой при характеристике композиционных материалов, полученных на основе ПП. Композиционные материалы на основе ПП, наполненные наносиликагелем и Cloisite15A, использованы при выпуске деталей машин на промышленном комплексе по производству автозапчастей «Масуди» города Исфахан (ИРИ).

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Модификации поверхности наночастиц силикагеля производными кремневой кислоты, изучение их структуры и теплофизических свойств / ДАН РТ -2012. - Т.55, №3.- С. 232-238.
2. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Физико-механические свойства композиций полипропилена, наполненных модифицированными наносиликатами / ДАН РТ -2012. - Т.55, №12.- С. 981-988.
3. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Физико-механические свойства нанокмппозитов на основе полипропилена, модифицированного монтмориллонитом / ДАН РТ -2013. - Т.56, №3.- С. 215-221.
4. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Гидрофобизация поверхности наночастиц монтмориллонита октадециламинобромидом / ДАН РТ -2013. - Т.56, №4.- С. 314-317.
5. Gharehbash, N., Shakeri A., Khalikov D. A study of physical and mechanical properties of polypropylene Nanocomposites modified Nano clay/ Life Sci J. -2013. -V. 10(2). -pp.458-463.



6. Gharehbash, N. Shakeri A. Modification of the surface of silica nanoparticles: studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing Nanocomposites / J.Am Sci. -2013. -V. 9(4). -pp.602-606.
7. Garehbash N. Shakeri A. Thermal behavior and mechanical properties of nanocomposites PP / nano-silica modified by the presence of compatibilizer / National Conference on investigations and Advances in Chemistry /Iran,- Gorgan, February, 2013. -pp.749-755.
8. Garehbash, N. Shakeri A. Modification of the surface of nanosilica and study of physical and mechanical properties of Nanocomposites based on PP / Nano silica / 16 th Iranian physic. Chem. conf. Babolsar, Iran, 29-31 Oct. 2013.-pp. 1168- 1171.
9. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Модификации поверхности наночастиц силикагеля производными кремниевой кислоты и использование их в качестве наполнителя полипропилена / Сборник тезисов Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (04-07 июня 2013 г., Душанбе, Таджикистан), С. 168-169.
10. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена и наполнителя из наносиликатов / Материалы Республиканской конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», посвященной 20-летию кафедры ВМС и ХТ ТНУ. (25-26 декабря 2012. –Душанбе, Таджикистан), С. 170-172.
11. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Свойства композиции на основе полипропилена и модифицированной наноглины / V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Тезисы докл., 16 - 19 сентября 2013 г. - Иваново, Россия), С. 64-65.
12. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена и наполнителя из наносиликатов / V

- Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Тезисы докл., 16 - 19 сентября 2013 г. - Иваново, Россия), С. 65.
13. Гаребаш Н., Халиков Д.Х. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена и наносиликатов / Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Тезисы докл., 05 - 07 ноября 2013 г. - Ташкент, Узбекистан), С. 40-42.
14. Гарехбаш Н., Халиков Д.Х. Нанокompозиты на основе наполненного полипропилена / Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2014» (Тезисы докл., 27 - 31 января 2014 г. - Москва, Россия), том 2 часть 2, С. 751.
15. Халиков Д.Х., Гарехбаш Н.А. Структура и физико-механические свойства композитов полипропилена, наполненных модифицированными наносиликатами и монтмориллонитом / Международная научно-практическая конференция «Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: Синтез, свойства и применение» (Сб. тезисов докл., 5-6 ноября 2014 г. - Ташкент, Узбекистан), С. 5-7.

Сдано в печать 07.05.2015г. Разрешено в печать 06.05.2015г.  
Формат 60x84 1/16. Гарнитура литературная. Объем 1,0 усл. п.л.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз.  
Заказ №08/15

Издательство ООО «Промэкспорт».  
734042, Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 13в.  
Тел. 227-63-73. E-mail: [promexpo\\_tj@mail.ru](mailto:promexpo_tj@mail.ru)