

УДК 678.579.66

РОЛЬ НАПОЛНИТЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Масталыгина Е.Е.^{1,2}, Варьян И.А.^{1,2}, Колесникова Н.Н.¹,
Монахова Т.В.¹, Карпова С.Г.¹, Попов А.А.^{1,2}

¹ИБХФ РАН, Москва, ул. Косыгина, 4, ivetta.varyan@yandex.ru

²ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», Москва, Стремянный пер., 36.

Аннотация

Работа посвящена анализу влияния химического состава и размерных параметров частиц природных наполнителей на структуру и свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и наполнителей растительного происхождения.

Введение

На сегодняшний день остро стоит вопрос о накоплении в окружающей среде отходов синтетических полимеров, обладающих исключительной стойкостью к физико-химическому и биологическому разложению. Введение в синтетические полимеры добавок, инициирующих разложение, позволяет создавать новые материалы с повышенной способностью к биоразложению после выхода из эксплуатации [1].

Для активации разложения вышедших из эксплуатации полимеров наиболее часто используют оксо-добавки (соединения переходных металлов) [2], инициирующие фотоокислительную деструкцию материала под действием солнечного света, что редко реализуется на практике. Известен ряд композиций традиционных полимеров с добавлением биосинтезируемых полигидроксиалканоатов [3] или полилактида [4], имеющих способность к биodeградации только в особых условиях компостирования. Введение в полимеры наполнителей природного происхождения [5-7] позволяет частично заменить невозобновляемое нефтехимическое сырье на возобновляемое. Кроме того, использование в качестве наполнителей отходов различных производств снижает стоимость продукции.

В настоящей работе исследована роль наполнителей в формировании структуры свойств композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и целлюлозосодержащих компонентов. Проанализировано влияние химического состава и размерных параметров частиц природных наполнителей на степень кристалличности и молекулярную подвижность полиэтилена, его подверженность окислительной деструкции, а также физико-механические свойства композиционных материалов.

Объекты исследования

Объектами исследования являлись композиционные материалы на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 (ГОСТ 16337), предоставленного ОАО «Нефтехимсэвилен» (Казань), со следующими молекулярно-массовыми характеристиками $M_w=1.0 \times 10^5$, $M_n=1.5 \times 10^4$, $M_w/M_n=6.9$ (ГПХ, при 140°C, растворитель 1,2,4-трихлорбензол).

В качестве наполнителей использовалось легкодоступное природное сырьё, преимущественно являющееся отходами различных производств: порошковая целлюлоза (в дальнейшем целлюлоза) («Полицелл ПЦС», ТУ 5410-029-32957739), стебли масличного льна измельченные (в дальнейшем лён) (сорт ЛМ98), солома озимой пшеницы измельченная (в дальнейшем пшеница) (сорт Краснодарская-99).

Перед компаундированием наполнители высушивали в течение 3 ч при 80°C, при необходимости измельчали электрической мельницей с ротационным ножом и просеивали с помощью ситового анализатора А30. Для изготовления композиций использовалась фракция наполнителей размером частиц до 80 мкм. Содержание наполнителя во всех исследуемых композициях составляло 30 мас% к полимерной матрице.

Компаундирование компонентов осуществлялось с помощью смесителя типа Брабендер (ИХФ РАН, Россия) в атмосфере газообразного аргона при температуре $(190 \pm 2)^\circ\text{C}$ и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 5 минут. После охлаждения материал измельчали с помощью ножевой мельницы РМ 120, затем подвергали прессованию на ручном гидравлическом прессе ПРГ-

10 при (190 ± 2) °C и нагрузке 7 кН с последующим быстрым охлаждением. В результате были получены пленочные образцы толщиной 130 ± 10 мкм.

Методы исследования

Исследования материалов были проведены с привлечением оборудования ЦКП ИБХФ РАН «Новые материалы и технологии» и ЦКП РЭУ им. Г.В. Плеханова «Торговля».

Микроскопирование наполнителей и композитов проводили с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении 50x и 200x в проходящем свете.

Термическую устойчивость наполнителей определяли методом термовиметрического анализа (ТГА) на дериватографе Netzsch TG 209 F1 Iris (Германия) при скорости нагрева 20°C/мин в температурном интервале $25\div 800$ °C. Теплофизические характеристики изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-10ма (Россия). Скорость сканирования составляла 8 град/мин, навеска образца – (10 ± 0.1) мг.

Структурно-динамические свойства аморфных областей ПЭНП изучали методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (метод спинового зонда) на приборе ЭПР-В (Россия). В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1), который вводили в плёнки из паров при (30 ± 2) °C.

Влияние частиц наполнителей на вязкостные характеристики расплава ПЭНП анализировали по изменению показателя текучести расплава (ПТР), определённого с помощью капиллярного вискозиметра ИИРТ-5 (Россия) в соответствии с ISO 1133 ((190 ± 2) °C, нагрузка 5 кг). Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте 95 мас% на аналитических весах KERN ALT 220-4M (ГОСТ 15139). Кинетику поглощения образцами дистиллированной воды исследовали при (30 ± 2) °C в течение 28 суток в соответствии с DIN EN ISO 62:2008.

Деформационно-прочностные свойства при растяжении определяли на разрывной машине РМ-10 (Россия) с программным обеспечением «Stretch Test» в соответствии со стандартами BS EN ISO 527-1 и BS EN ISO 527-3 при скорости нагружения 100 мм/мин.

С целью анализа влияния наполнителей на стойкость к окислительной деструкции ПЭНП изучали кинетику твердофазного окисления при $(85\pm 2)^\circ\text{C}$ на манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления твердым КОН при давлении кислорода 500 мм рт. ст.

Результаты и обсуждение

Структура наполненных полиолефиновых композиций определяется в первую очередь дисперсностью природного наполнителя, сохраняющего форму частиц при смешении, и равномерностью его распределения в полимерной матрице. Причем, в ряде работ [7, 8] показано, что размер и форма частиц наполнителя оказывают значительное влияние не только на физико-механические свойства композитов, но и на их способность к биоразложению.

Анализ частиц наполнителей методом микроскопии показал, что наполнители имеют различную степень дисперсности и размерные параметры частиц (длина (L) и диаметр (D), характеристическое отношение $XO=L/D$) (таблица 1). Для целлюлозного наполнителя характерны продолговатые волокна с широким диапазоном дисперсности, измельченные стебли льна представляют собой жесткие продолговатые цилиндрические образования, а для частиц измельченной полумы пшеницы характерна округлая форма частиц.

Таблица 1. Свойства наполнителей, применяемых для изготовления композиций

Наполнитель	Целлюлоза	Лен	Пшеница
Размерные параметры частиц, мкм ($\Delta\pm 5$ мкм)	$L=150\div 500$, $D=20\div 40$	$L=100\div 400$, $D=25\div 50$	$L=80\div 100$, $D=20\div 40$
Характеристическое отношение ($XO = \text{длина } (L) / \text{диаметр } (D)$)	10	8	3
Объемная плотность, г/см ³ ($\Delta\pm 0.01$ г/см ³)	0.11	0.24	0.33
Температура деструкции (ТГА), $^\circ\text{C}$ ($\Delta\pm 3^\circ\text{C}$)	290	240	270
Доля растворимой в воде фракции при (30 ± 2) $^\circ\text{C}$, мас% ($\Delta\pm 5$ %)	5	25	30

Макроструктура наполненных композитов характеризуется плоскостной ориентацией частиц наполнителя в полимерной матрице, при этом форма частиц наполнителей сохраняется при их введении в ПЭНП (рисунок 1).

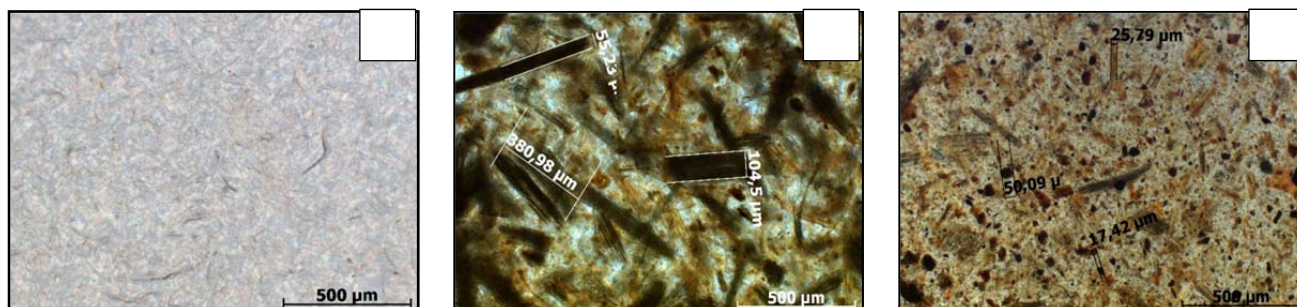


Рис. 1. Микрофотографии пленочных материалов на основе ПЭНП с наполнением: А – целлюлозой, Б – льном; В – пшеницей (проходящий свет, увеличение 50х)

Большое внимание в работе уделено роли наполнителя в формировании структуры кристаллических и аморфных областей ПЭНП. Показано, что при введении мелкодисперсных частиц наполнителя температура плавления ПЭНП сдвигается в сторону более высоких температур, а степень кристалличности повышается на 5÷7 % (в зависимости от вида наполнителя) (таблица 2). Развитая поверхность мелкодисперсных наполнителей, имеющая многочисленные центры кристаллизации [9], по-видимому, является источником формирования кристаллитов ПЭНП.

По результатам исследования молекулярной динамики в аморфных областях ПЭНП методом спинового зонда показано, что наполнение приводит к незначительному снижению сегментальной подвижности макромолекул ПЭНП (таблица 2). Установлено увеличение концентрации сорбируемого радикала-зонда в наполненный полимер (таблица 2), что может быть связано с увеличением доли поверхностных звеньев макромолекул полимеров с более высокой энергией. Применяемый нитроксильный радикал-зонд имеет двойственную природу (полярную и неполярную части), поэтому преимущественно концентрируется в областях контакта неполярного ПЭНП и полярного природного наполнителя.

Таблица 2. Свойства наполнителей, применяемых для изготовления композиций

Материал	ПЭНП	ПЭНП/ целлюлоза	ПЭНП/ лён	ПЭНП/ пшеница
Температура плавления, °C ($\Delta \pm 0.5^\circ\text{C}$)	106.7	107.8	108.5	107.0
Степень кристалличности, % ($\Delta \pm 1\%$)	21	24	25	27
Время корреляции вращения радикала-зонда, $\tau \times 10^{10}$ с ($\Delta \pm 0.5 \times 10^{10}$ с)	5.5	4.6	3.7	3.8
Равновесная концентрация радикала-зонда в 1 мкг аморфной фазы ПЭНП, $c \times 10^{-12}$ спинов ($\Delta \pm 0.3 \times 10^{-12}$ спинов)	3.4	4.8	6.2	6.7
ПТР, г/10 мин ($\Delta \pm 0.05$ г/10 мин)	7.9	0.9	2.4	3.8
Плотность некристаллических областей, г/см ³ ($\Delta \pm 0.02$ г/см ³)	0.874	1.034	1.021	1.036
Степень равновесного водопоглощения, % от исходной массы ($\Delta \pm 0.5\%$)	1.3	8.7	8.6	6.5
Степень равновесного водопоглощения с учётом вымывания, % от исходной массы ($\Delta \pm 0.5\%$)	1.3	8.7	13.3	9.9
Предел прочности при разрыве, МПа ($\Delta \pm 0.3$ МПа)	10.9	12.4	10.0	7.7
Модуль упругости при растяжении, МПа ($\Delta \pm 5$ МПа)	90	155	200	110

Важнейшей реологической характеристикой полимерных материалов является вязкость. При наполнении полимерной матрицы целлюлозой, льном и пшеницей вязкость расплава ПЭНП значительно повышается, в большей степени для волокнистых наполнителей (лён и целлюлоза).

При введении в полимерную матрицу наполнителя, он сосредотачивается в аморфной части матрицы, при этом плотность материалов увеличивается (таблица 2). Рост плотности аморфной области композитов связан с тем, что истинная плотность наполнителей превышает 1 г/см³ [10].

Высокие показатели водопоглощения материалов повышают доступность легкогидролизуемой фракции наполнителей и облегчают проникновение продуктов жизнедеятельности микроорганизмов в материалы [11]. ПЭНП характеризуется малой способностью к водопоглощению (~1% по массе образца). При введении наполнителя в полимер происходит увеличение показателя водопоглощения в 7÷9 раз (таблица 2). Следует отметить некоторую степень вымывания растворимой или легкогидролизуемой фракции льна и пшеницы из композитов – (16±1)% и (10±1)% от массы наполнителя, соответственно.

Окислительная деструкция полимера способна ускорить процесс деградации материала после его выхода из эксплуатации, а также может способствовать увеличению гидрофильности поверхности полимерного композита, что положительным образом сказывается на адсорбции микроорганизмов к поверхности материала [12]. Анализ кинетики твердофазного окисления материалов показывает, что добавка целлюлозы в матрицу ПЭНП практически не влияет на скорость окисления образцов (рисунок 2А). В то время как добавки пшеницы и льна ингибируют процесс окислительной деструкции полимера, что, возможно, обусловлено наличием в них антиоксидантов, в частности, фенольных соединений.

Влияние наполнителей на механические свойства полимеров неоднозначно. Введение в полимерную матрицу ПЭНП наполнителей, с одной стороны, приводит к армированию полимерного материала (возрастание модуля упругости), с другой – создает дополнительные перенапряжения (дефектные зоны) на границе раздела полимер – наполнитель [13]. В результате пластическое течение полимеров сводится к минимуму (относительное удлинение при растяжении образцов значительно снижается) (рисунок 2Б). Наполнители, имеющие продолговатую форму частиц (целлюлоза и лен) (кривые 1 и 2), в большей степени способствуют повышению модуля упругости полимерных материалов по сравнению с пшеницей с округлой формой частиц (кривая 3).

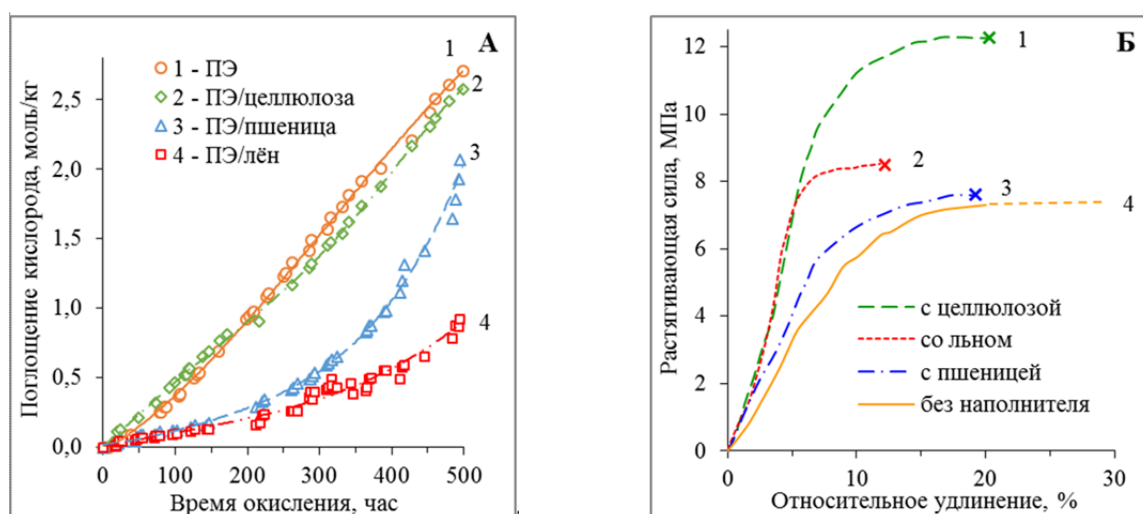


Рис. 2. А – Кинетические кривые поглощения кислорода при 85°C ПЭНП (1), ПЭНП/целлюлоза (2), ПЭНП/пшеница (3), ПЭНП/лён (4) (в пересчете на ПЭНП); Б – Диаграммы растяжения композиций ПЭНП с наполнением целлюлозой (1), льном (2), пшеницей (3) и без наполнителя (4)

Заключение

Определяющая роль в формировании структуры и свойств композиций ПЭНП/наполнитель принадлежит природе и размерным параметрам наполнителя. Введение наполнителя приводит к увеличению доли и совершенства кристаллической фазы ПЭНП, а также оказывает армирующее действие при растяжении наполненных композиций. При этом присутствие частиц наполнителя значительно снижает пластическое течение полимеров, что выражается в более низких значениях относительного удлинения при разрыве. Ряд компонентов наполнителей способен растворяться в полимерной матрице, оказывая влияние на стойкость материалов к окислительной деструкции. Так, наличие в составе наполнителей антиоксидантов обуславливает способность наполнителей льна и пшеницы ингибировать процесс окисления полимера.

Литература

1. Vasile C., Seymour R.B. Degradation and decomposition // Handbook of polyolefines synthesis and properties. – New York: Marcel Dekker Inc, 1993, P. 479-509.
2. Montagna L.S., A. Catto L., Forte M., Chiellini E., Corti A., Morelli A., Campomanes Santana R.M. Comparative assessment of degradation in aqueous medium of polypropylene films doped with transition metal free (experimental) and transition metal containing (commercial) pro-oxidant/pro-degradant additives after exposure to controlled UV radiation // Polym Degrad Stabil, 2015. – Vol. 120. – P. 186-192.
3. Olkhov A. A., Markin V. S., Kosenko R. Yu., Goldshtrakh M. A., Zaikov G. E., Iordanskiy A. L., Pankova Yu. N. Biodegradable blends based on polyhydroxybutyrate: structure and water diffusion // Вестник волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность, 2015. – №2. – С. 59-72.
4. Cruz-Navarro D.S., Espinosa-Valdemar R.M., Beltrán-Villavicencio M., Vázquez-Morillas A. Degradation of Oxo-Degradable-Polyethylene and Pol-

- ylactic Acid Films Embodied in the Substrate of the Edible Fungus *Pleurotus ostreatus* // *Nat Resour*, 2014. – №5. – P. 949-957.
5. Youssef A. M., El-Gendy A., Kamel S. Evaluation of corn husk fibers reinforced recycled low density polyethylene composites // *Mater Chem Phys*, 2015. – Vol. 152. – P. 26-33.
 6. Mastalygina E.E., Kolesnikova N.N., Popov A.A., Olkhov A.A. Environmental degradation study of multilevel biocomposites based on polyolefins // *AIP Conf Proc*, 2015. – Vol. 1683, № 020143. – <http://dx.doi.org/10.1063/1.4932833>.
 7. Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Popov A.A. Preparation, structure, and properties of biocomposites based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers // *Polym Composite*, 2016. – Vol. 37, Is. 5. – P. 1461-1472.
 8. Migneault S., Koubaa A., Erchiqui F., Chalaal A. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites // *MP Wolcott Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009. – Vol. 40, №1. – P. 80-85.
 9. Nourbakhsh A., Hosseinzadeh A., Basiji F. Effects of Filler Content and Compatibilizing Agents on Mechanical Behavior of the Particle-Reinforced Composites // *J Polym Environ*, 2011. – №19. – P. 908-911.
 10. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы // М.-Л., АН СССР, Институт высокомолекулярных соединений, 1962. – 711 с.
 11. Ołdak D., Kaczmarek H., Buffeteau T., Sourisseau C. Photo- and biodegradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and Raman spectroscopies // *J Mater Sci*, 2005. – Vol. 40, Is. 16. – P. 4189-4198.
 12. Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Biodeterioration of polymeric materials generalized kinetic data // *Polym Degrad Stabil*, 1995. – Vol. 48. – P. 411-415.
 13. Bledzki A.K., Jaszkievicz A. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres – a comparative study to PP // *Compos Sci Technol*, 2010. – Vol. 70, №12. – P. 1687-1696.