

УДК 541.64:546.41

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ¹

© 2008 г. И. Л. Дубникова*, Е. И. Нижегородцева**, С. М. Ломакин***,
В. Г. Крашенинников*, А. Я. Горенберг*, В. Н. Кулезнев**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Исследована возможность одновременного увеличения модуля упругости и ударной вязкости полипропилена за счет введения ультрадисперсного CaCO₃ с размером частиц 100 (“Socal” U1S2) и 60 нм (“Socal” 312V). Проанализировано влияние содержания и размера частиц CaCO₃, а также природы ПАВ на характер распределения частиц, теплофизические характеристики полимерной матрицы, механические свойства и стойкость нанокомпозитов к тепловому воздействию. Микроскопическим методом обнаружена тенденция наночастиц к структурированию. Методом ДСК показано нуклеирующее действие ультрадисперсных частиц в процессе кристаллизации ПП. Модуль упругости при растяжении максимально возрастает для композитов сnano-CaCO₃ “Socal” 312V; при содержании наполнителя 15 об. % усиливающий эффект составляет 70–40% в зависимости от природы ПАВ. Присутствие ультрадисперсных частиц замедляет падение динамического модуля упругости ПП с температурой в диапазоне 0–50°C по сравнению с таковым для исходного ПП, в результате чего усиливающий эффект увеличивается от 30–40% в области T ниже температуры стеклования до 40–75% при 50°C. Ударная вязкость повышается во всем исследованном диапазоне наполнений для композитов с U1S2, содержащих тритон X-100 или теломер фторированного спирта; при концентрации наполнителя 15 об. % она превышает ударную вязкость исходного ПП в 3 и 4.5 раза соответственно. Обнаружен эффект термостабилизации ПП при введении 5 об. % nano-CaCO₃, составляющий порядка 50°C.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая жесткость и повышенное сопротивление ударным нагрузкам являются ключевыми требованиями, которые предъявляются к полимерным композиционным материалам конструкционного назначения. Кристаллические полимеры класса полиолефинов способны к высоким пластическим деформациям при невысоких скоростях нагружения, но характеризуются низким сопротивлением росту трещины и при ударном нагружении разрушаются хрупко. Как показали

исследования последнего десятилетия, в плане повышения жесткости полимерных материалов эффективным направлением оказалось создание нанокомпозитов с малым содержанием слоистых силикатов с эксфолированной структурой [1, 2]. Однако высокая степень анизотропии эксфолированных силикатных монослоев негативно влияет на ударную вязкость материала. Увеличения ударной вязкости традиционно достигают добавлением эластомера (10–20%), что значительно снижает модуль упругости материала. В последние годы появляется много публикаций, направленных на преодоление антагонизма между жесткостью и ударопрочностью полимерных материалов. В связи с этой проблемой активно исследуются возможности одновременного повы-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект № 3).

E-mail: ild@chph.ras.ru (Дубникова Ирина Леонидовна).

шения модуля упругости и ударной вязкости полимерных материалов за счет введения жестких наполнителей. Такие работы интенсивно проводятся в лаборатории профессора Аргона, в частности, с полиолефиновыми матрицами и направлены на оптимизацию размера жестких частиц и регулирование адгезии [3, 4].

В настоящее время активно развивается направление, связанное с использованием ультрадисперсных наполнителей с наноразмерными частицами, таких какnano- CaCO_3 , nano- BaSO_4 , SiO_2 и другие. Для улучшения диспергируемости ультрадисперсных частиц вводят разнообразные поверхностно активные добавки, чаще всего стеарат кальция. При определенных условиях авторами наблюдалась эффекты существенного (в 3–5 раз) увеличения ударной вязкости наполненных полимеров при невысоком содержании наполнителя. Однако объяснения особенностей влияния наноразмерных жестких включений изодиаметрической формы на энергию разрушения полимера часто противоречивы и неоднозначны. Наблюдаемые эффекты связывают как с повышением, так и с уменьшением адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, изменением кристаллической и сферолитной структуры полимерной матрицы или изменением механизма деформации полимера в присутствии наноразмерных включений [5–12].

Механизм увеличения ударной вязкости частично кристаллических полимеров при модификации каучуком связывают с кавитацией частиц эластомерной фазы и облегчением диссипации энергии на пластическое течение в окрестности образующихся множественных диффузных микропор (размером 1 мкм и менее) [13–16].

Образование пор наблюдается и в системах с жестким наполнителем, но уже в результате отслоения частиц. Результаты исследования возможностей повышения энергии разрушения полимеров в присутствии жестких частиц показали, что необходимыми условиями являются снижение напряжения зарождения пор и малый размер пор (менее 1 мкм) [17–19]. Исходя из этих представлений, в настоящей работе исследованы возможности повышения ударопрочности ПП за счет введения жестких включений. Цель работы состояла в одновременном увеличении жесткости (модуля упругости) и ударной вязкости наполненного полимера. Разрабатываемый подход к опти-

мизации баланса жесткость–ударопрочность предполагает реализацию в композитах с жесткими включениями микродеформационных процессов, близких по характеру к тем, которые протекают в ударопрочных системах с эластомером. Он состоит, во-первых, в использовании ультрадисперсных жестких частиц изодиаметрической формы (размером от нескольких десятков нанометров до 1 мкм) и, во-вторых, в регулировании микропроцессов межфазного расслоения (порообразования) при высокоскоростном нагружении. Предполагается, что требуемый уровень адгезии должен обеспечивать, с одной стороны, сохранение связанных между частицами и полимерной матрицей в области малых деформаций для реализации высокого модуля упругости композита и, с другой стороны, отслоение частиц и диффузное образование мелких пор на стадии развития локальных пластических деформаций для облегчения диссипации энергии при ударе.

В качестве наполнителя с изодиаметрическими ультрадисперсными частицами в работе использовали химически осажденный карбонат кальция. Основные проблемы, возникающие при применении наноразмерных частиц, связаны с их сильной тенденцией к агломерации в расплаве полимера и затрудненным отслоением мелких частиц от полимера при нагружении. С целью решения этих проблем в систему вводили добавки ПАВ и варьировали режимы смешения. В работе исследовали влияние содержания и параметров наполнителя и природы ПАВ на характер распределения частиц в полимере, теплофизические характеристики полимерной матрицы, механические свойства и стойкость к тепловому воздействию нанокомпозитов на основе ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Полимерной матрицей служил изотактический ПП с содержанием атактической фракции меньше 2%. ПП был предоставлен Московским нефтеперерабатывающим заводом. Показатель текучести расплава полипропилена при 230°C и нагрузке 2.16 кг составлял 0.9 г/10 мин, что соответствует экструзионным маркам ПП. Плотность ПП $\rho = 0.91 \text{ г}/\text{см}^3$, температура плавления 161°C.

В качестве наполнителя использовали химически осажденный карбонат кальция “Socal” (фир-

ма "Solvay", Бельгия) двух марок – с размером частиц 100 нм (U1S2, удельная поверхность 16 м²/г) и 60 нм (312V, удельная поверхность 24 м²/г), поверхностью обработанных гидроксистеариновой кислотой.

В качестве ПАВ применяли стеарат кальция, плюроник – блок-сополимер окисей этилена и пропилена, тритон X-100 – монооктилфениловый эфир полиэтиленгликоля и смесь теломеров фторированных спиртов (**ТФС**).

Получение нанокомпозитов ПП–нано–CaCO₃

Перед использованием наполнитель сушили от влаги в вакуумном шкафу при 90°C в течение 3 ч. Полимер и нано–CaCO₃ смешивали в лабораторном двухроторном смесителе при температуре 190°C в присутствии смеси двух термостабилизаторов – топанола в количестве 0.3 мас. % и дилаурилтиодипропионата в количестве 0.5 мас. %. Продолжительность смешения 25 мин. Исходный ПП также подвергали обработке в смесителе. Были приготовлены композиции с содержанием нано–CaCO₃ Φ = 5, 10 и 15 об. %. С целью предотвращения агломерации ультрадисперсных частиц и снижения межфазного взаимодействия при смешении добавляли ПАВ в количестве 1% от массы наполнителя.

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм и блоков толщиной 4 мм готовили прессованием при 190°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением водой под давлением со скоростью 16 град/мин.

Методы исследования структуры и свойств нанокомпозитов

Степень дисперсности частиц ультрадисперсного карбоната кальция в полимерной матрице изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для анализа готовили срезы нанокомпозитов толщиной около 100 нм, используя ультрамикротом “Reichert-Jung Ultracut” с алмазным ножом.

Микродеформационные процессы при нагружении исследовали на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) “JEOL JSM-35C” при ускоряющем напряжении 35 кВ. Анализировали поверхности деформированных пленочных об-

разцов и поверхность разрушения блочных образцов после ударных испытаний. Перед анализом на образцы напыляли золото.

Морфологию и теплофизические свойства ПП в нанокомпозитах исследовали методом ДСК на калориметре DSC-204 F1 (“Netzsch”, Германия) при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне 30–190°C. Температурный интервал неизотермической кристаллизации исходного полимера и полимерной матрицы в композициях определяли при постоянной скорости охлаждения 10 град/мин. Точность измерения температуры 0.1°C.

Испытания на растяжение образцов в форме двусторонних лопаток толщиной 0.5 мм проводили на испытательной машине “Инстрон-1122” при комнатной температуре и относительной скорости деформирования 0.67 мин⁻¹.

Испытания на удар осуществляли по Изоду на маятниковом копре при скорости нагружения 2.9 м/с⁻¹ при комнатной температуре на блочных образцах с V-образным надрезом. Образцы имели размер 80 × 10 × 4 мм; радиус закругления и глубина надреза составляли 0.25 и 1.5 мм соответственно.

Динамические механические свойства композиций изучали на динамическом механическом анализаторе DMA 242 C/1/F фирмы “Netzsch” (Германия). Испытания проводили в режиме растяжения на образцах в виде пленок размером около 15 × 6 × 0.46 мм в диапазоне температур –60...+160°C при скорости нагревания 2 град/мин, частоте колебаний $f = 1$ Гц и амплитуде порядка 0.2%.

ТГА нанокомпозитов выполняли на термомикровесах TG 209 F1 Iris фирмы “Netzsch” (Германия) в динамических условиях нагревания на воздухе. Навески образцов составляли 5–8 мг, скорость расхода газа – 20 мл/мин, скорость нагревания – 20 град/мин, максимальная температура – 1000°C. Температурную калибровку осуществляли по тепловым эффектам стандартных соединений (In, Sn, Bi, Zn Al, Ag).

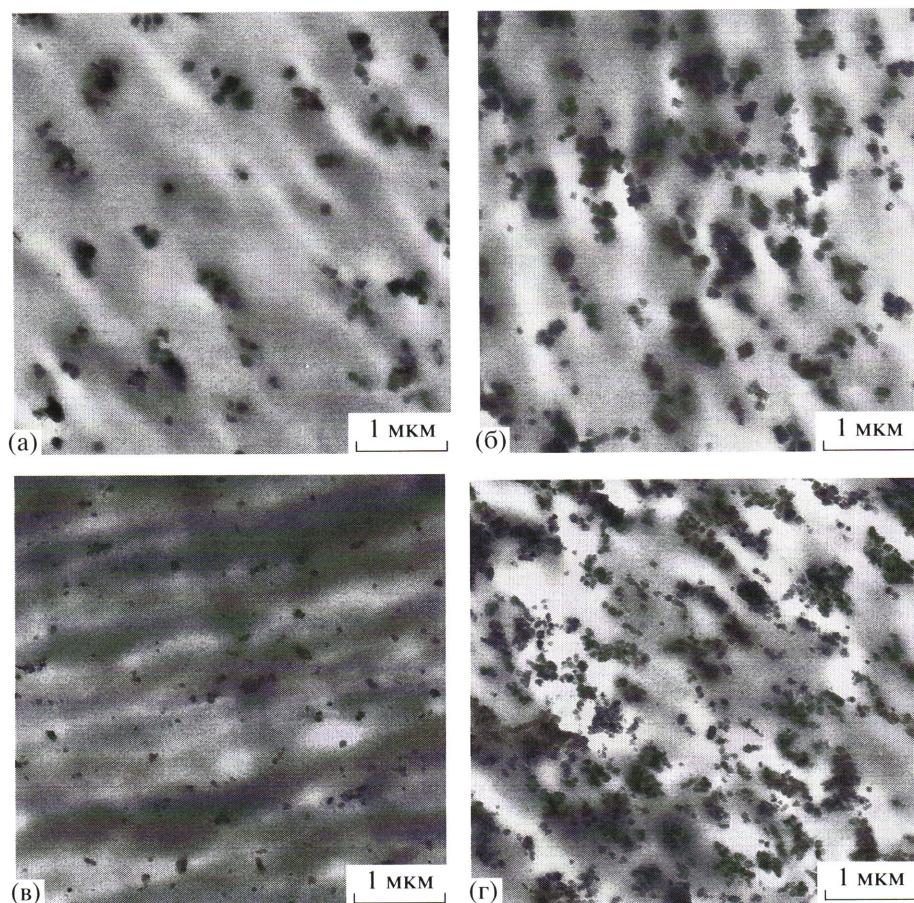


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии композиций ПП–nano- CaCO_3 U1S2 (а, б) и 312V (в, г) с содержанием наполнителя 5 (а, в) и 15 об. % (б, г) и ТФС в качестве ПАВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер распределения nano- CaCO_3 в нанокомпозитах

Характер распределения ультрадисперсных частиц CaCO_3 в композитах был проанализирован методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Типичные ПЭМ-микрофотографии композиций ПП–nano- CaCO_3 U1S2 и ПП–nano- CaCO_3 312V с 5 и 15 об. % наполнителя и ТФС в качестве ПАВ приведены на рис. 1. Видно, что наполнитель распределяется в матрице в виде индивидуальных частиц, небольших кластеров из трех–семи частиц и крупных агрегатов частиц. С увеличением содержания наполнителя появляется заметная тенденция к структурированию наночастиц с образованием цепочечных структур и повышается доля крупных агломератов размером более 1 мкм.

Путем обсчета полученных микрофотографий был проведен количественный анализ распределения ультрадисперсных частиц в композитах с содержанием наполнителя 5 и 15 об. % в отсутствие и в присутствии ПАВ разной природы. Общее число частиц при расчетах составляло не менее 300–350. Результаты анализа представлены на рис. 2 для U1S2 и 312V. Расчет показал, что в композитах с частицами обоих размеров, содержащих 5 об. % наполнителя, доля индивидуальных частиц и кластеров из 2–3 частиц с размером до 200 нм составляет 80–90%. Максимальный размер агломератов не превышает 1 мкм и доля наиболее крупных агломератов с размером 400–800 нм составляет несколько процентов. При $\Phi = 15$ об. % доля индивидуальных частиц и кластеров размером до 200 нм снижается до 50–60% и появляются крупные агломераты размером 1–2 мкм в количестве 2–7% в зависимости от природы ПАВ. Наименьшая доля таких агломератов образуется в присутствии ТФС.

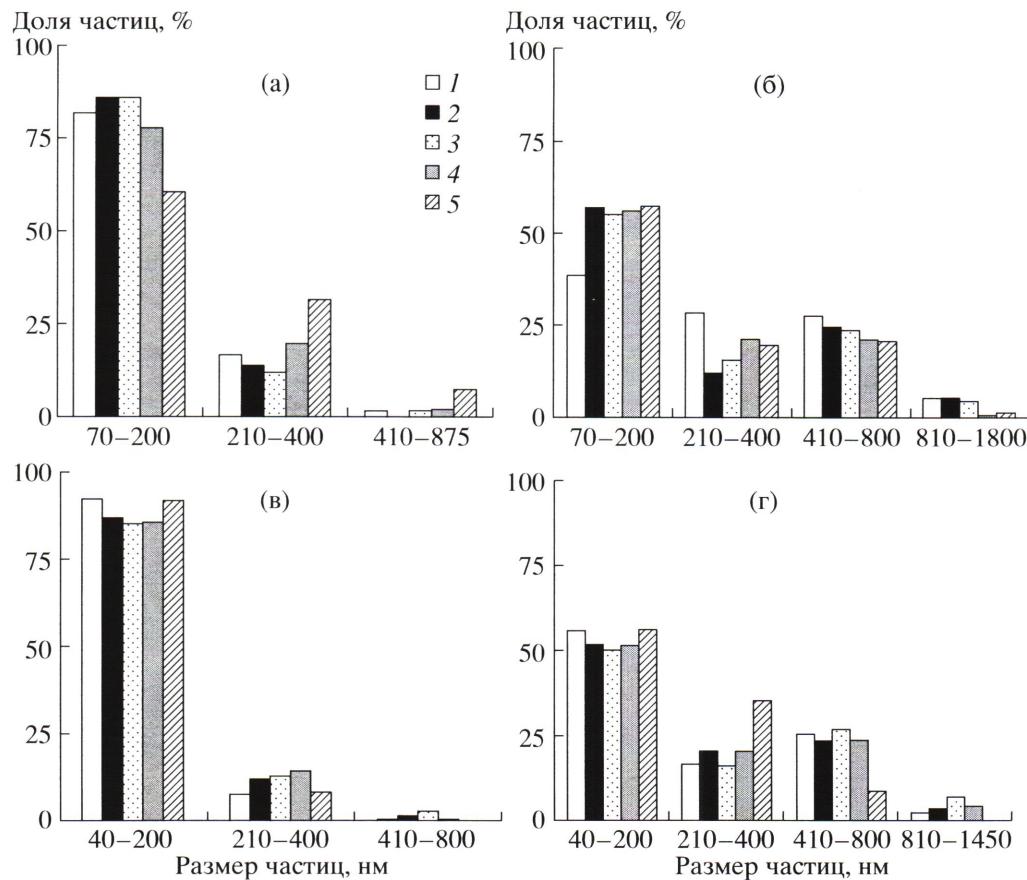


Рис. 2. Распределение частиц в композитах с 5 (а) и 15 об. % (б) нано- CaCO_3 U1S2 ($d = 100$ нм) (а, б) и 312 V ($d = 60$ нм) (в, г). I – без ПАВ, 2–5 – в присутствии стеарата кальция (2), тритона X-100 (3), плюроника (4) и ТФС (5).

Влияние частиц нано- CaCO_3 на процесс кристаллизации и кристаллическую структуру ПП

Данные по влиянию содержания нано- CaCO_3 U1S2 и природы ПАВ на теплофизические характеристики полимерной матрицы приведены в таблице. Видно, что температура плавления $T_{\text{пл}}$ и кристалличность полимерной матрицы (расчетная, исходя из стандартной теплоты плавления ΔH_0 ПП, равной 209 Дж/г) практически не зависят от состава композиций. В то же время с увеличением содержания наполнителя заметно повышается температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ полимера, что свидетельствует о нуклеирующем действии ультрадисперсных частиц в процессе кристаллизации ПП. Максимальный эффект наблюдался в композитах без ПАВ: в присутствии 15 об. % наполнителя $T_{\text{кр}}$ ПП повышалась со 110.4 до 119.2°C. Присутствие в расплаве ПАВ ослабляет нуклеирующее действие частиц, особенно в

случае ТФС. В композитах с ТФС при всех наполнениях $T_{\text{кр}}$ составляла порядка 114°C. Установленные закономерности влияния ПАВ на процесс кристаллизации ПП из расплава могут отражать изменение термодинамической совместимости полимера с минеральными частицами при введении ПАВ.

Механические свойства нанокомпозитов ПП-нано- CaCO_3

Влияние состава на механические свойства композиций при квазистатическом нагружении. Изменение относительного модуля упругости E композиций с наполнением показано на рис. 3. Видно, что при $\Phi = 15$ об. % возрастание E относительно $E_{\text{ПП}}$ максимально в случае композиций на основе нано- CaCO_3 312V, имеющего меньший размер частиц, и составляет 60–70% в отсутствие ПАВ и в присутствии стеарата кальция, и около 40% – в присутствии тритона X-100 и ТФС. В слу-

Влияние содержания нано- CaCO_3 U1S2 и природы ПАВ на теплофизические характеристики ПП

Содержание наполнителя, об. %	ПАВ	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г ПП}$	Степень кристалличности, %
0	Нет	110	163	95	45
5	Нет	118	165	88	42
	Стеарат кальция	114	163	92	44
	Плюроник	115	163	93	44
	Тритон X-100	115	163	97	46
	ТФС	114	163	93	45
	Нет	119	164	98	47
10	Стеарат кальция	118	164	93	45
	Плюроник	117	162	93	44
	Тритон X-100	117	164	95	45
	ТФС	115	162	92	44
	Нет	119	163	89	43
15	Стеарат кальция	117	164	89	42
	Плюроник	118	164	95	46
	Тритон X-100	118	163	95	46
	ТФС	114	165.7	93	44

чае нано- CaCO_3 U1S2 с $d = 100$ нм увеличение E композиций с 15 об. % наполнителя относительно $E_{\text{ПП}}$ составляет 35–40%.

На рис. 4 сравниваются усиливающие эффекты карбоната кальция с ультрадисперсными ча-

стицами и стеклосферического наполнителя с $d = 3$ мкм. Видно, что при введении 15 об. % наполнителя с частицами микронных размеров модуль материала возрастает на 25%. Повышение усиливающего эффекта частиц изодиаметрической формы при переходе к наноразмерам может быть

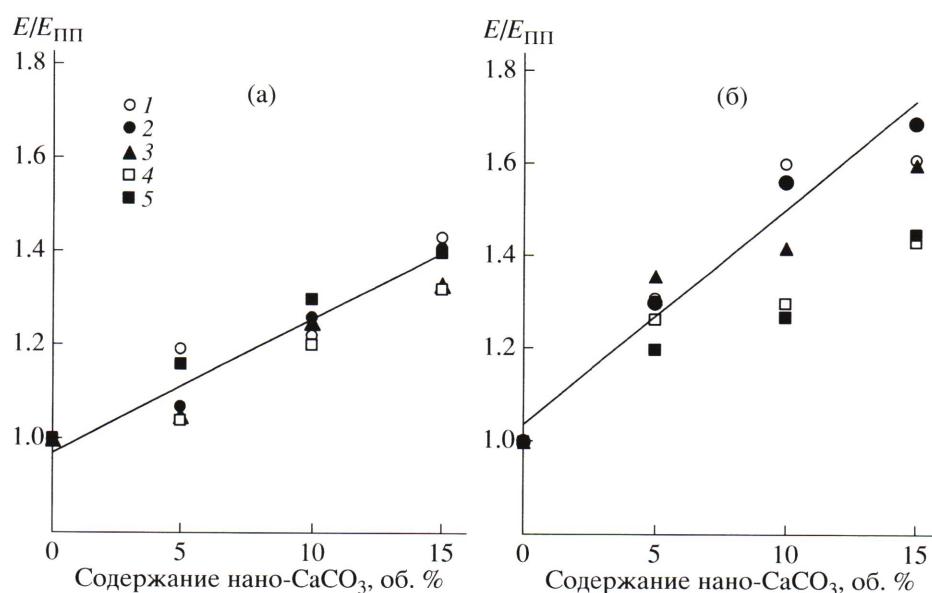


Рис. 3. Зависимости относительного модуля упругости композитов от содержания нано- CaCO_3 U1S2 (а) и 312V (б) без ПАВ (1) и в присутствии стеарата кальция (2), плюроника (3), тритона X-100 (4) и ТФС (5).

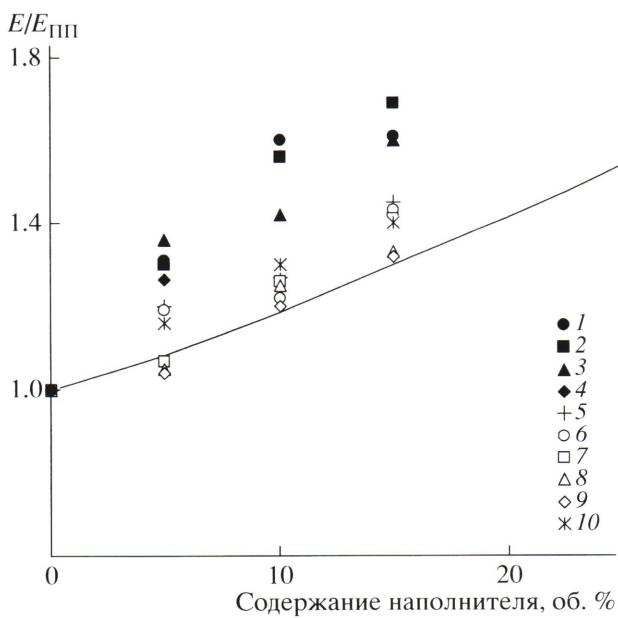


Рис. 4. Сравнение усиливающего эффекта $E/E_{\text{ПП}}$ наполнителей с наноразмерными (точки) и микроразмерными изодиаметрическими частицами (кривая). 1–5 – 312V, 6–10 – U1S2; 1, 6 – без ПАВ, 2 – стеарат кальция, 3 – плюроник, 4, 9 – тритон X-100 и 5, 10 – ТФС. Кривая – зависимость $E/E_{\text{ПП}}$ для композитов ПП со стеклофторированным наполнителем с $d = 3 \text{ мкм}$.

связано с высокой поверхностной энергией ультрадисперсных частиц и тенденцией к структурированию с образованием цепочечных (анизотропных) структур (рис. 1), подобных цепочеч-

ным структурам из частиц сажи, или с увеличением доли более жесткого пограничного полимерного слоя. Наблюдаемое различие экспериментальных значений E для композиций с nano- CaCO_3 разного состава может быть следствием влияния природы ПАВ на процесс структурирования частиц в расплаве полимера.

На рис. 5 приведены зависимости предела текучести композиций σ_t и прочности при разрушении σ_p от содержания наполнителя при разных размерах частиц. Штриховой линией показана концентрационная зависимость предела текучести $\sigma_t(\Phi)$ для композита с полностью отслоенными частицами, рассчитанная в соответствии с моделью минимального эффективно нагруженного сечения [20]. Видно, что предел текучести композиций с размером частиц наполнителя $d = 100 \text{ нм}$ снижается с наполнением (рис. 5а), что указывает на отслоение частиц и образование пор на стадии начала макроскопического пластического течения. При этом лучше всего с расчетной концентрационной зависимостью $\sigma_t(\Phi)$ согласуются экспериментальные данные для композиций с тритоном X-100, а наиболее заметно отклоняются данные для композитов без ПАВ. Для композиций с частицами меньшего размера ($d = 60 \text{ нм}$) при большом содержании включений измеренный предел текучести становится выше расчетного (рис. 5б). Это свидетельствует о том, что часть частиц при нагружении не отслаивается и остается

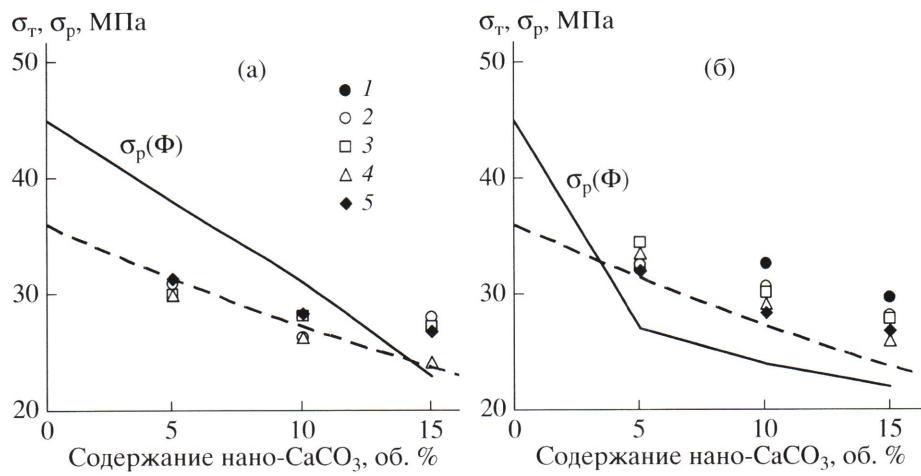


Рис. 5. Зависимости предела текучести композиций σ_t (точки) и прочности при разрушении σ_p (сплошная кривая) от содержания nano- CaCO_3 U1S2 (а) и 312V (б) без ПАВ (1) и в присутствии стеарата кальция (2), плюроника (3), тритона X-100 (4) и ТФС (5). Штриховая кривая – концентрационная зависимость $\sigma_t(\Phi)$ для композита с полностью отслоенными частицами, рассчитанная по модели минимального эффективно нагруженного сечения.

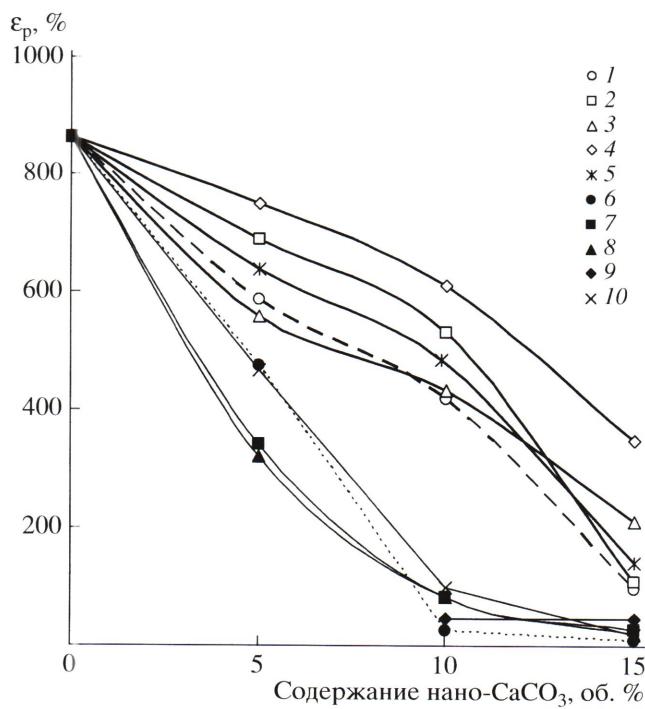


Рис. 6. Зависимость относительного удлинения композиций при растяжении от содержания и размера частиц нано- CaCO_3 U1S2 (1–5) и 312V (6–10) в отсутствие ПАВ (1, 6) и в присутствии стеарата кальция (2, 7), плюроника (3, 8), тритона X-100 (4, 9) и ТФС (5, 10).

адгезионно связанный с полимером. Из приведенных результатов следует, во-первых, что отслоение частиц затрудняется с уменьшением их размера [19], и, во-вторых, что микропроцессы межфазного расслоения и образования пор в наибольшей степени облегчаются в присутствии тритона X-100.

Изменение предельных прочностных (прочность при разрушении σ_p) и деформационных свойств (относительное удлинение ε_p) композиций с увеличением содержания наполнителя показано на рис. 5 и 6 соответственно. В случае наполнителя U1S2 с $d = 100$ нм до $\Phi = 10$ об. % прочность при разрушении превышает предел текучести ($\sigma_p > \sigma_t$) (рис. 5а), т.е. сохраняется способность композитов к образованию шейки, деформационному упрочнению и высоким пластическим деформациям (500–700%) при квазистатическом нагружении. При увеличении Φ выше 10 об. % материалы разрушаются на стадии развития шейки. Наиболее резко ε_p снижается в композитах без ПАВ ($\varepsilon_p < 100\%$), тогда как при добавле-

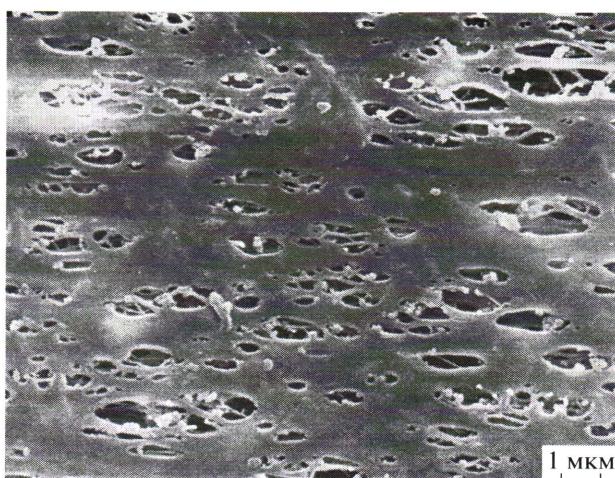


Рис. 7. СЭМ-микрофотография поверхности деформированного образца композита ПП с 15 об. % нано- CaCO_3 U1S2 в присутствии ТФС. Демонстрация образования микропор в области шейки.

нии тритона X-100 значения ε_p сохраняются на уровне 300–400%. Микроскопический анализ деформированных материалов в области шейки показал, что в процессе пластического течения происходит отслоение частиц и образование множественных микропор (рис. 7). Более мелкие частицы 312V (с $d = 60$ нм) резко снижают способность полимера к пластическому течению: при $\Phi = 5\%$ композиты разрушаются без упрочнения ($\sigma_p < \sigma_t$) (рис. 5б) на стадии распространения шейки, а уже при $\Phi > 5\%$ имеют тенденцию к охрупчиванию и разрушаются при малых деформациях на начальной стадии формирования шейки (рис. 6).

Влияние состава на ударную вязкость нанокомпозиций. Влияние содержания ультрадисперсного наполнителя и природы ПАВ на ударную вязкость композиций показано на рис. 8. Видно, что при введении в ПП нано- CaCO_3 312V с $d = 60$ нм ударная вязкость композитов слабо изменяется с повышением содержания наполнителя и лишь в присутствии тритона X-100 при $\Phi = 15$ об. % возрастает в 2.3 раза по сравнению с исходным ПП. С другой стороны, в присутствии 10 об. % более крупных частиц U1S2 ($d = 100$ нм) ударная вязкость всех композитов возрастает в 2–2.5 раза. При дальнейшем увеличении содержания нано- CaCO_3 U1S2 до 15 об. % вязкость разрушения композитов без ПАВ и композитов с плюроником падает до уровня таковой из исходного ПП,

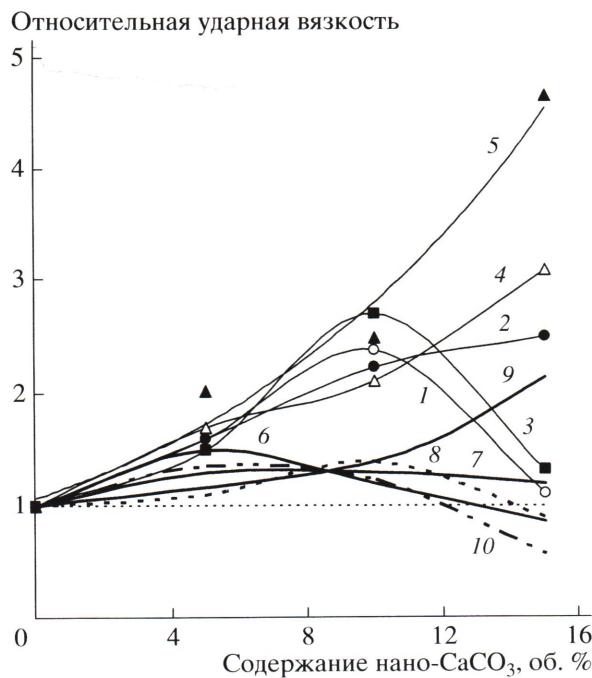


Рис. 8. Зависимость относительной ударной вязкости композитов от содержания частиц нано- CaCO_3 U1S2 (1–5) и 312V (6–10) в отсутствие ПАВ (1, 6) и со стеаратом кальция (2, 7), плюроником (3, 8), тритоном X-100 (4, 9) и ТФС (5, 10).

тогда как в присутствии тритона X-100 и ТФС она продолжает расти и превышает вязкость разрушения исходного ПП в 3 и 4.5 раза соответственно.

Влияние природы ПАВ на степень упрочнения полимера при ударных нагрузках, обусловленную введением 15 об. % U1S2, демонстрируется на рис. 9. Характер поверхностей образцов после разрушения при ударе для композиций с плюроником и с ТФС показан на микрофотографиях (рис. 10). Видно, что в первом случае разрушение происходит хрупко (рис. 10а). Более низкая ударная прочность композита с плюроником связана, по-видимому, с присутствием большего числа крупных агломератов, чем в композите с ТФС, и возникновением крупных пор, приводящих к хрупкому разрушению.

Температурные зависимости динамических механических свойств нанокомпозитов

В работе исследованы динамические механические свойства нанокомпозитов в диапазоне



Рис. 9. Влияние природы ПАВ на степень упрочнения композита ПП–нано- CaCO_3 U1S2, содержащего 15 об. % наполнителя, при ударных нагрузках.

–60...+150°C. Полученные температурные зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для композиций с 15 об. % нано- CaCO_3 U1S2 и 312V и различными ПАВ приведены на рис. 11.

Из температурных зависимостей тангенса угла механических потерь композитов следует, что ультрадисперсные включения и ПАВ не влияют на температуру стеклования T_c полимерной матрицы, составляющую, как и в исходном ПП, около 7°C, при этом интенсивность пика стеклования несколько снижается. Температура максимума менее интенсивного пика релаксационного перехода в высокотемпературной области остается около 80°C, и единственное, что можно отметить, это увеличение интенсивности пика высокотемпературного релаксационного перехода по сравнению с таковой в исходном ПП.

На рис. 2 показано изменение относительного динамического модуля $E'/E'_{\text{пп}}$ исследованных композиций с повышением температуры. Для обеих систем в диапазоне температур ниже T_c значение $E'/E'_{\text{пп}}$ практически постоянно и составляет 25–40%. Выше T_c зависимость усиливающего эффекта ультрадисперсных частиц от температуры является экстремальной: эффект возрастает и при 45–50°C составляет 35–75% (в зависимости от природы ПАВ), после чего снижается, до 130°C

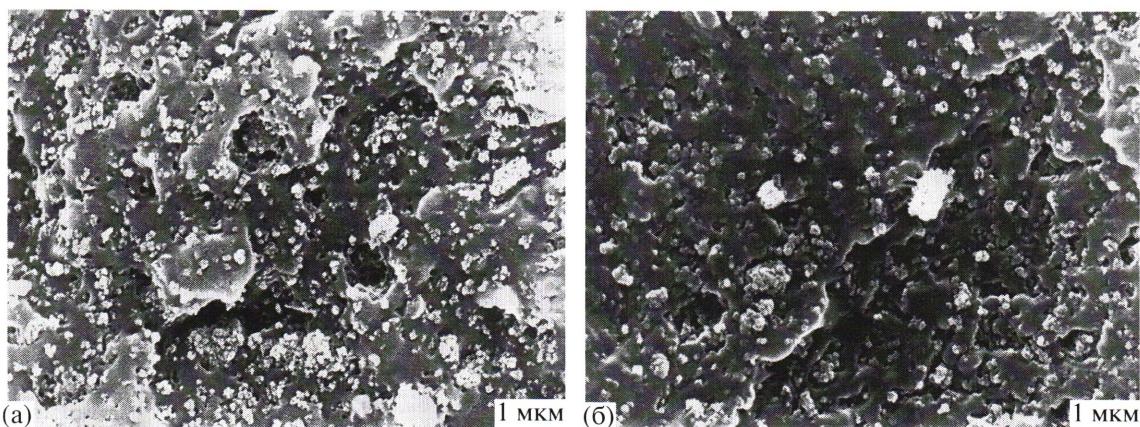


Рис. 10. СЭМ-микрофотографии поверхностей разрушения при ударе образцов композиций с 15 об. % U1S2 с плюроником (а), а также ТФС (б).

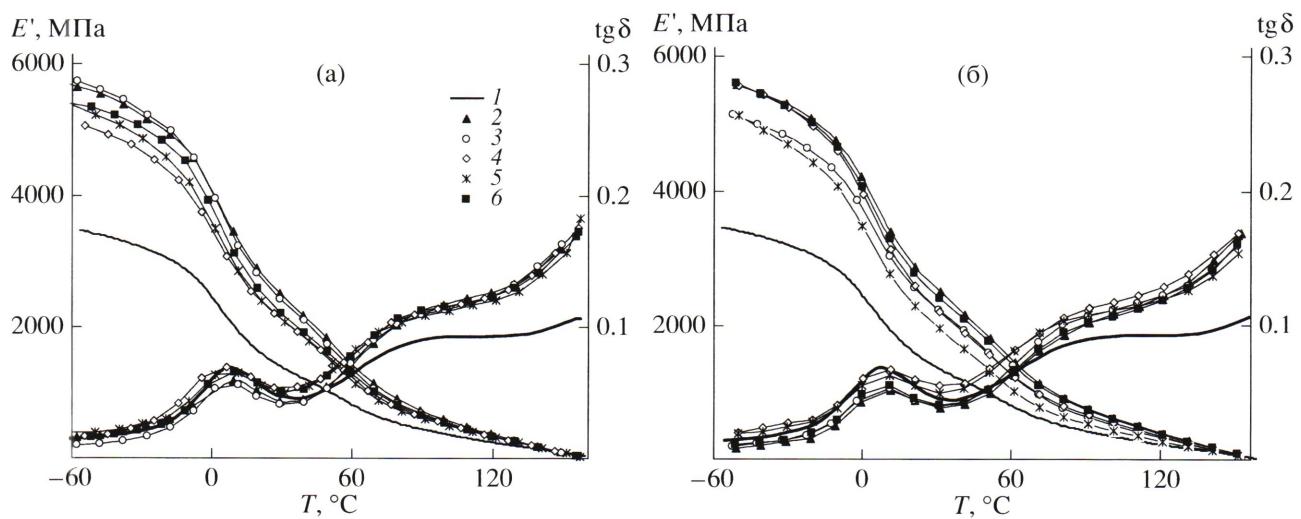


Рис. 11. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ для исходного ПП (1) и композиций с 15 об. % нано- CaCO_3 U1S2 (а) и 312V (б) в отсутствие ПАВ (2) и в присутствии стеарата кальция (3), плюроника (4), тритона X-100 (5) и ТФС (6).

сохраняется практически постоянным и затем снова понижается, но вплоть до температуры, близкой к температуре плавления ПП, остается больше единицы. Максимальное возрастание усиливающего эффекта наблюдается в композициях без ПАВ, и при температуре 50°C отношение $E'/E'_{\text{пп}}$ достигает значения 70–75%. Минимальное увеличение $E'/E'_{\text{пп}}$ с повышением температуры выше T_c характерно для композитов с тритоном X-100 и составляет порядка 30–40%. Наблюдаемый эффект возрастания значения $E'/E'_{\text{пп}}$ означает, что в присутствии жестких ультрадисперсных включений модуль упругости по-

лимерной матрицы в области перехода аморфной фазы из стеклообразного в высокоэластическое состояние снижается с температурой слабее, чем у ненаполненного ПП. Это явление может быть объяснено уменьшением доли свободной аморфной фазы полимера, участвующей в этом переходе, за счет связывания части цепей с поверхностью ультрадисперсных частиц. Такое предположение согласуется с уменьшением интенсивности пика стеклования. Размораживание связанной аморфной фазы полимера с пониженной подвижностью цепей, по-видимому, происходит в диапазоне температур, соответствующих высокотемпературному релаксационному переходу. Однако

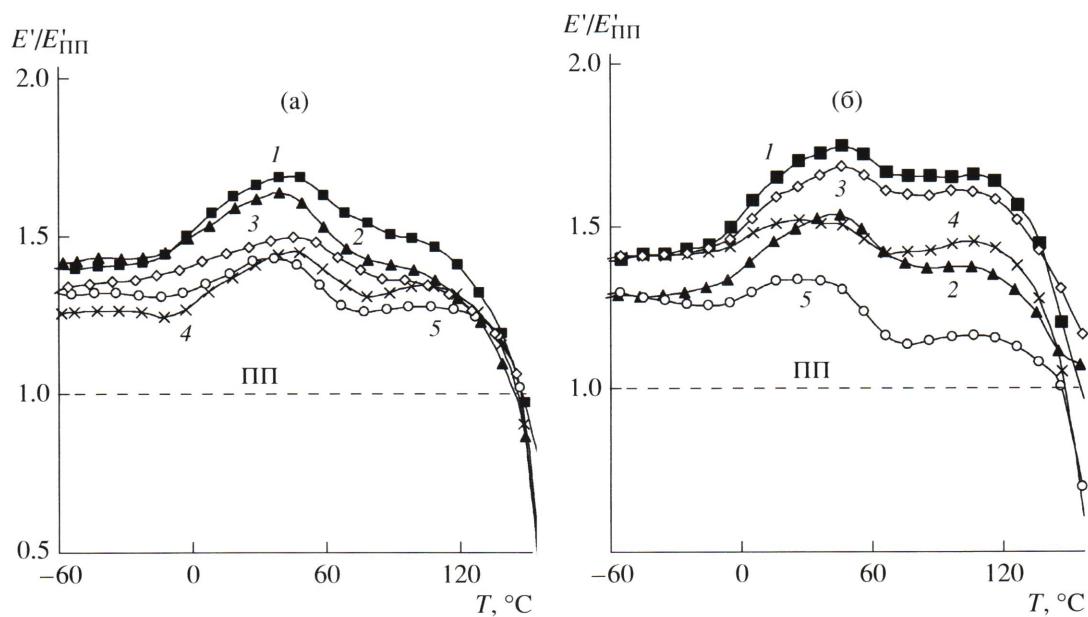


Рис. 12. Температурные зависимости относительного динамического модуля $E'/E'_\text{ПП}$ композиций с 15 об. %nano- CaCO_3 U1S2 (а) и 312V (б) без ПАВ (1) и в присутствии стеарата кальция (2), ТФС (3), плюроника (4) и тритона X-100 (5).

подтверждение данного предположения требует более глубокого анализа.

Влияние состава на термостабильность нанокомпозитов

В работе изучено влияние содержания и размера ультрадисперсных частиц, а также природы ПАВ на термическую стабильность нанокомпозитов ПП–нано- CaCO_3 .

На рис. 13а представлены характерные кривые ТГА в динамических условиях нагревания на воздухе для нанокомпозитов ПП–нано- CaCO_3 U1S2 в отсутствие ПАВ, а на рис. 13б – их производные по зависимости температура–скорость разложения ПП–нано- CaCO_3 . Значения температуры максимальной скорости термодеструкции T' были выбраны нами в качестве критерия термостабильности композиций, поскольку они однозначно определяются из условия $\frac{d^2m}{dT^2} = 0$. Из рис. 13б следует, что при введении нано- CaCO_3 U1S2 растет температура, отвечающая максимальной скорости термодеструкции ПП, а следовательно, и термостабильность нанокомпозитов. Кривые ТГА композитов с частицами нано- CaCO_3 312V меньшего размера в отсутствие ПАВ показаны на рис. 13в, 13г.

На рис. 14 приведены зависимости T' от степени наполнения для исследованных типов нано- CaCO_3 . Видно, что при введении до 5 об. % ультрадисперсных частиц температура максимальной скорости термодеструкции возрастает на 50°C по сравнению с таковой у исходного ПП, тогда как дальнейшее увеличение концентрации наполнителя слабо влияет на этот параметр. Наблюдаемое затем некоторое снижение T' для композита с более мелкими частицами наполнителя 312V, возможно, объясняется ролью теплопередачи, ускоряющей процессы термодеструкции на границе раздела фаз. Исследования также показали, что присутствие ПАВ практически не влияет на термическую устойчивость нанокомпозитов ПП–нано- CaCO_3 .

Эффект термостабилизации, обнаруженный нами в системах ПП–нано- CaCO_3 , заслуживает определенного внимания, поскольку увеличение T' на 50–63°C невозможно объяснить за счет химического влияния инертного наполнителя CaCO_3 на полимерную матрицу в процессе термоокислительного разложения. Сам нанокарбонат кальция разлагается при температуре около 700°C, поэтому никакого влияния ни он, ни продукты его разложения на полимер, полностью деструктирующий до 450°C, оказать не в состоянии. По-видимо-

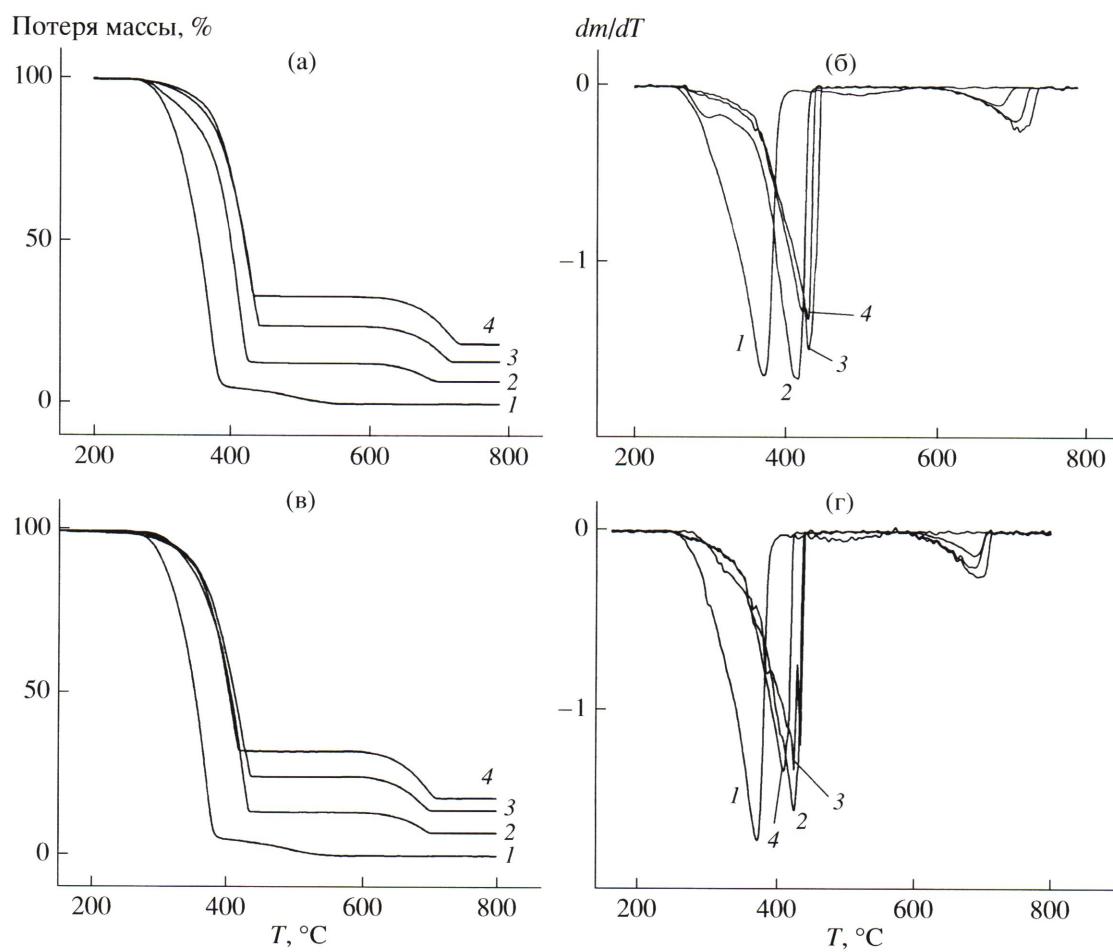


Рис. 13. Температурные зависимости потери массы (а, в) и скорости потери массы (б, г) в процессе ТГА для исходного ПП (1) и композиций с содержанием нано- CaCO_3 U1S2 (а, б) и 312V (в, г) 5 (2), 10 (3) и 15 об. % (4) в отсутствие ПАВ.

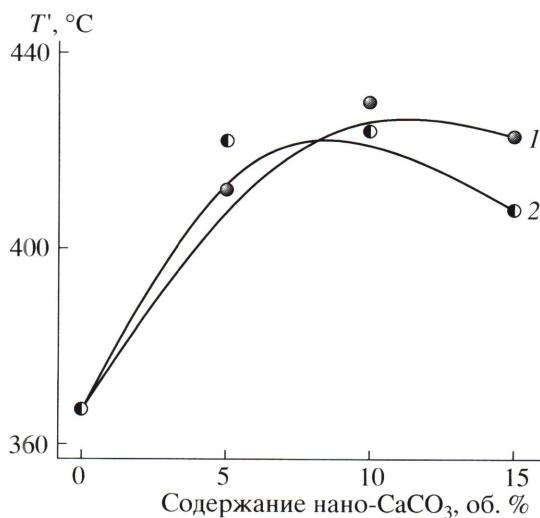


Рис. 14. Зависимость температуры максимальной скорости терморазложения нанокомпозиций T' от содержания нано- CaCO_3 : U1S2 (1) и 312V (2) в отсутствие ПАВ.

му, решающее значение на стадии пиролиза полимерных нанокомпозитов ПП–нано- CaCO_3 ($T > 400^\circ\text{C}$) играют диффузационные ограничения, свойственные тиксотропной структуре расплава пиролизата нанокомпозита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние содержания и размера частиц ультрадисперсного CaCO_3 , а также природы ПАВ на характер распределения частиц в полимере, теплофизические характеристики полимерной матрицы, механические свойства нанокомпозитов на основе ПП и их стойкость к тепловому воздействию. Тенденция ультрадисперсных частиц к агломерации в процессе смешения в расплаве снижается при использовании ПАВ, при этом наименьшая доля крупных агло-

мератов образуется в присутствии ТФС. Показано повышение T_{kp} полимера от 109 до 114–119°C (в зависимости от природы ПАВ) с увеличением содержания наполнителя, что свидетельствует о нуклеирующем действии ультрадисперсных частиц CaCO_3 в процессе кристаллизации ПП.

Модуль упругости композитов при квазистатическом растяжении максимально возрастает в случае нано- CaCO_3 312V ($d = 60$ нм). При содержании наполнителя 15 об. % усиливающий эффект частиц с $d = 60$ нм составляет 40–70%, а частиц с $d = 100$ нм – 35–40% в зависимости от природы ПАВ. Показана возможность одновременного роста модуля упругости и ударной вязкости ПП за счет введения ультрадисперсных частиц CaCO_3 . Максимальное возрастание ударной вязкости наблюдалось в случае нано- CaCO_3 U1S2 ($d = 100$ нм), и при содержании наполнителя 15 об. % ударная вязкость композитов, содержащих тритон X-100 и ТФС, превышала таковую для исходного ПП в 3 и 4.5 раза соответственно. На основании результатов анализа концентрационных зависимостей деформационно-прочностных характеристик композиционных материалов при квазистатическом растяжении и микроскопического анализа сделано заключение, что повышение энергии разрушения при ударе в композитах с более крупными частицами (U1S2) и в присутствии тритона X-100 и ТФС обусловлено облегченным протеканием микропроцессов межфазного расслоения и низкой долей агломератов частиц с размером более 1 мкм.

Изучение температурных зависимостей динамического модуля упругости композиций с содержанием нано- CaCO_3 15 об. % показало, что усиливающий эффект $E'/E'_{\text{ПП}}$ в области $T < T_c$ составляет 30–40% и возрастает до 40–75% с повышением температуры в диапазоне 0–50°C в зависимости от размера частиц и природы ПАВ. Отсюда следует, что динамический модуль упругости полимерной матрицы в присутствии ультрадисперсных включений в области перехода аморфной фазы из стеклообразного в высокоЭластическое состояние снижается с температурой слабее, чем модуль исходного ПП. Этот эффект не связан ни с повышением T_c ПП (7°C), ни с увеличением содержания кристаллической фа-

зы полимера. Он может быть объяснен уменьшением доли свободной аморфной фазы полимера, участвующей в переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, за счет связывания части цепей с поверхностью ультрадисперсных частиц.

Обнаружен эффект термостабилизации ПП при введении ультрадисперсных частиц нано- CaCO_3 . По данным ТГА, при введении 5 об. % наполнителя температура максимальной скорости термодеструкции возрастает на 50°C по сравнению с та-ковой у исходного ПП, а дальнейшее увеличение концентрации наполнителя слабо влияет на этот параметр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. // Polymer. 2004. V. 45. № 2. P. 487.
2. Usuki A., Hasegawa N., Kato M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 179. № 1. P. 135.
3. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // Polymer. 1999. V. 40. № 9. P. 2347.
4. Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // Polymer. 2002. V. 43. № 13. P. 3661.
5. Chan C.-M., Wu J., Li J.-X., Cheung Y.-K. // Polymer. 2002. V. 43. № 10. P. 2981.
6. Zhang Q.-X., Yu Z.-Z., Xie X.-L., Mai Y.-W. // Polymer. 2004. V. 45. № 17. P. 5985.
7. Guo T., Wang L., Zhang A., Cai T. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 97. № 4. P. 1154.
8. Lazzeri A., Zebarjad S.M., Pracella M., Cavalier K., Rosa R. // Polymer. 2005. V. 46. № 3. P. 827.
9. Chan C.M., Wu J., Li J.-X., Cheung Y.-K. // Polymer. 2002. V. 43. № 10. P. 2981.
10. Mishra S., Mukherji A. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. № 2. P. 670.
11. Wan W., Yu D., Xie Y., Guo X., Zhou W., Cao J. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 104. № 4. P. 3480.
12. Osman M. A., Atallah A. // Polymer. 2006. V. 47. № 7. P. 2357.
13. van der Wal A., Nijhof R., Gaymans R.J. // Polymer. 1999. V. 40. № 22. P. 6031.
14. van der Wal A., Gaymans R.J. // Polymer. 1999. V. 40. № 22. P. 6045.

15. *van der Wal A., Verheul A.J.J., Gaymans R.J.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 22. P. 6057.
16. *van der Wal A., Gaymans R.J.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 22. P. 6067.
17. *Dubnikova I.L., Berezina S.M., Antonov A.V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 85. № 9. P. 1911.
18. *Дубникова И.Л., Березина С.М., Ошмян В.Г., Кулезнев В.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 9. С. 1494.
19. *Dubnikova I.L., Berezina S.M., Antonov A.V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 94. № 5. P. 1917.
20. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

Preparation and Characteristics of Composites Based on Polypropylene and Ultradispersed Calcium Carbonate

**I. L. Dubnikova^a, E. I. Nizhegorodtseva^b, S. M. Lomakin^c,
V. G. Krashenninikov^a, A. Ya. Gorenberg^a, and V. N. Kuleznev^b**

^a Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

^b Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

^c Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: ild@chph.ras.ru

Abstract—Feasibility studies directed at the parallel increase in the elastic modulus and impact toughness of polypropylene via introduction of ultradispersed CaCO_3 particles with dimensions of 100 (Socal U1S2) and 60 nm (Socal 312V) have been performed. The effects of the content and dimensions of CaCO_3 particles and the nature of a surfactant on the character of distribution of particles, the thermophysical characteristics of the polymer matrix, and the mechanical characteristics and heat-impact resistance of the nanocomposites are analyzed. Microscopic studies reveal that nanoparticles show a tendency toward structuring. DSC studies have proved the nucleating action of ultradispersed particles during the crystallization of PP. For the composites containing 15 vol % of Socal 312V CaCO_3 nanoparticles, the increase in the tensile elastic modulus achieves its maximum; depending on the nature of the surfactant, the strengthening effect increases by 70–40%. As compared to the initial PP, the presence of ultradispersed particles in the composites prevents a decrease in the storage modulus of PP with increasing temperature from 0 to 50° N; as a result, the strengthening effect increases from 30–40% at temperatures below the glass transition temperature to 40–75% at 50°C. For the nanocomposites with U1S2 in the presence of Triton X-100 or fluorinated telomer alcohol, the impact toughness increases over the entire filler content interval; when the filler concentration is 15 vol %, the impact toughness of nanocomposites is higher than that of the initial PP by factors of 3 and 4.5, respectively. It has been found that nanocomposites containing 5 vol % CaCO_3 nanoparticles show the effect of thermal stabilization, which comes up to about 50°C.