

УДК: 544

МЕХАНИЗМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ С МИНЕРАЛЬНЫМИ, УГЛЕГРАФИТОВЫМИ И ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Тухташева Малохат Нафасовна¹ – доктор философии по техническим наукам (PhD), доцент, ORCID: 0009-0006-8434-5891, E-mail: nafasovnanafasovna@gmail.com

Эшкobilов Олим Холикулович² – доктор технических наук, профессор, ORCID: 0000-0001-7012-5632, E-mail: polegon@11mail.ru

Чуллийев Зулфикор Фуркат угли² – ассистент, ORCID: 0009-0004-2863-0116, E-mail: zulfigor3367@gmail.com

¹Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан

²Каршинский государственный технический университет, г. Карши, Узбекистан

***Аннотация.** Проведен анализ структурных особенностей полиолефинов и выявлен механизм физико-химического взаимодействия компонентов композиционных полимерных материалов, наполненных минеральными, углеграфитовыми и волокнистыми наполнителями.*

Макромолекула полипропилена содержит атомы водорода, которые являются наиболее подвижными, а значит, наиболее активными и положительно заряженными, поэтому предложены возможные схемы их химического взаимодействия с наполнителями полипропилена. В системе полипропилен-каолин, каолин проявляется как тонкодисперсная, слоистая горная порода, основным компонентом которой является каолинит — гидросиликат алюминия. Было установлено, что атомы водорода, расположенные в альфа-состоянии рядом с метильными группами полипропилена, вступают во взаимодействие с этим наполнителем, образуя водородные связи. Также было показано, что в процессе взаимодействия полипропилена с такими наполнителями, как тальк и волластонит, образуются водородные связи.

Установлено, что с наряду с водородно-кислородными или водородно-углеродными связями возникают связи, обусловленные действием сил Ван-дер-ваальса, приводящие к упрочнению межмолекулярных связей между макромолекулами полимеров, улучшающих свойства композиционных полимерных материалов.

***Ключевые слова:** наполнитель, полимер, механоактивация, полипропилен, композиционных полимерных материалов.*

UDC: 544

MECHANISM OF PHYSICAL AND CHEMICAL INTERACTIONS OF POLYOLEFENES WITH MINERAL, CELLULAR AND FIBROUS FILLERS

Tukhtasheva Malokhat Nafasovna¹ – Doctor of Philosophy in Technical Sciences (PhD), Associate professor

Eshkobilov Olim Kholikulovich² – Doctor of Technical Sciences, professor

Chulliev Zulfikor Furkat ugli² – Junior Teacher

¹Tashkent institute of chemical technology, Tashkent city, Uzbekistan

²Karshi State Technical University, Karshi city, Uzbekistan

***Abstract.** The structural features of polyolefins are analyzed and the mechanism of the physicochemical interaction of the components of composite polymeric materials filled with mineral, carbon-graphite and fibrous fillers is revealed.*

The macromolecule of polypropylene contains hydrogen atoms, which are the most mobile, and therefore the most active and positively charged. As a result, possible schemes of their chemical interaction with polypropylene fillers have been proposed. In the polypropylene-kaolin system, kaolin appears as a fine-dispersed, layered rock, the main component of which is kaolinite — an aluminum hydrosilicate. It was found that hydrogen atoms, located in the alpha state near the methyl groups of polypropylene, interact with this filler, forming hydrogen bonds. It was also shown that during the interaction of polypropylene with fillers such as talc and wollastonite, hydrogen bonds are formed.

It was established that, along with hydrogen-oxygen or hydrogen-carbon bonds, bonds arise due to the action of van der Waals forces, leading to the strengthening of intermolecular bonds between polymer macromolecules, which improve the properties of composite polymeric materials.

Keywords: filler, polymer, mechanical activation, polypropylene, composite polymer materials.

UO‘K: 544

MINERAL, UGLEGRAFIT VA TOLALI TO‘LDIRIUVCHILAR BILAN POLIOLEFINLARNING FIZIK-KIMYOVIY TA‘SIRLARI MEXANIZMI

Tuxtasheva Maloxat Nafasovna¹ – texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD), dotsent
Eshqobilov Olim Xoliqulovich² – texnika fanlari doktori, professor
Cho‘lliyev Zulfqor Furqat o‘g‘li² – assistent

¹Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent sh., O‘zbekiston

²Qarshi davlat texnika universiteti, Qarshi sh., O‘zbekiston

***Annotatsiya.** Poliolefinlarning stukturaviy xususiyatlari tahlil qilingan va mineral, uglegrafit va tolali to‘ldiruvchilar bilan to‘ldirilgan kompozitsion polimer materiallarni komponentlarining fizik-kimyoviy o‘zaro ta‘sirlari mexanizmi aniqlangan.*

Polipropilen makromolekulasi tarkibidagi vodorod atomlari eng harakatchan, ya‘ni eng faol va musbat zaryadga ega bo‘lganligi uchun, polipropilenning to‘ldiruvchilar bilan eng ko‘p kimyoviy o‘zaro ta‘sirlardagi ehtimoliy sxemalarini taklif qilingan. Polipropilen va kaolin tizimida kaolin asosiy tarkibi kaolinit–alyuminiy gidrosilikati bo‘lgan nozik dispersli, qatlamli jins sifatida namoyon bo‘lib, polipropilenning metil guruhlari yaqinidagi α -holatda joylashgan vodorod atomlari bilan o‘zaro ta‘sirga kirishishi natijasida vodorod bilan bog‘ hosil qilishi aniqlandi. Shuningdek, talk va vollastonit kabi to‘ldiruvchilarning polipropilen bilan o‘zaro ta‘siridagi vodorod bog‘lari hosil bo‘lishi namoyon qilingan.

Vodorodno-kislorod yoki vodorodno-uglerod bog‘lanishlar bilan bir qatorda Van-der-vaal’s kuchlari ta‘siri bilan shartlangan bog‘lanishlar paydo bo‘lishi aniqlangan. Ular kompozitsion polimer materiallar xossalari yaxshilanishiga olib keluvchi polimer makromolekulalri orasidagi molekulyararo bog‘lanishlarni mustahkamlaydi.

***Kalit so‘zlar:** to‘ldiruvchi, polimer, mexanik aktivatsiya, polipropilen, kompozitsion polimer material.*

Введение

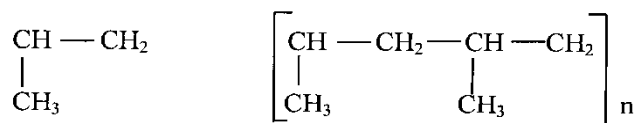
Известно, что введение наполнителей в полимер заметно улучшает его свойства. Это свидетельствует о том, что после наполнения мы получаем новый материал - композиционный полимерный материал, механизм взаимодействия которого практически не изучен. При получении композиционных полимерных материалов на основе термопластичного полимера – полипропилена, наряду с физическими и механическими влияниями составляющих компонентов друг на друга в определенной степени протекают и химические взаимодействия между ними [1]. Такое взаимодействие может проявляться в виде образования водородных связей, донорно-акцепторных или ионных связей между компонентами, а иногда даже с образованием выраженных комплексов.

Методы и материалы

Механизм физико-химических взаимодействий полимера с минеральными наполнителями. Рассмотрим в качестве примера химическое взаимодействие в системе полипропилена и минеральных наполнителей. Частицы наполнителя в технологических условиях синтеза, композиционные полимерные материалы смачиваются расплавленным полимером. Происходит образование адгезионных связей за счет слабых сил притяжения Ван-дер-Ваальса с энергией связи $E = 0,1-1,0$ ккал/моль и за счет химических сил взаимодействия, возникающих между макромолекулами полипропилена и структурными группами частиц наполнителей [2]. Из имеющихся в макромолекуле полипропилена атомов водорода наиболее подвижным и положительно заряженным, т.е. активным, является атом водорода, находящийся в α - положении к метильной группе СН. Поэтому вероятней всего,

что именно данные атомы водорода больше всего участвуют в химических взаимодействиях макромолекул полипропилена. В связи с этим предлагаем следующие наиболее вероятные схемы взаимодействия полипропилена с наполнителями.

Структурные формулы мономера и макромолекулы полипропилена, соответственно, имеют вид:



где $n = 80000-200000$ в зависимости от качества полипропилена.

Размеры макромолекул равны соответственно 20–50 мкм. Линейные полимеры полипропилена обладают высокой пространственной регулярностью и способны кристаллизоваться. Большинство кристаллических модификаций, устойчивых до температуры плавления (160–175 °С), имеют спиралевидную моноклинную структуру.

Одним из важных методов количественной оценки изменения структуры полимера в присутствии наполнителя является удельная поверхность и объём пор, позволяющие дать ценную информацию о плотности упаковки макромолекул, о размере надмолекулярных образований, о характере возникновения и развития дефектов, и распределение напряжений в системе в целом [3].

В соответствии с вышеизложенным представляет интерес изучение влияния как неактивированного, так и механоактивированного наполнителя на характер изменения структуры полиолефинов. Установлено, что при механической обработке алюмосиликатного наполнителя типа каолин под действием ударно раскалывающей истирающей деформации они претерпевают существенные структурные изменения, в частности, возрастание удельной поверхности, адсорбционной способности и проявление активных центров в зависимости от условий механоактивации (табл. 1).

Таблица 1

Адсорбционные характеристики каолина

Показатель	Исходный каолин	Активированный каолин
Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	24	35
Адсорбция дибутилфталата, см ³ /100 г	31	43

Как видно из данных таблицы 1, механоактивация способствует увеличению удельной поверхности и повышению адсорбционных характеристик наполнителей.

Результаты

Анализом особенностей механизмов взаимодействия композиционных полимерных материалов, наполненных минеральными наполнителями установлено, что при получении композиционных полимерных материалов происходит химическое взаимодействие наполнителей с полимером. Это связь обеспечивает образование плотного адсорбционного слоя и адгезионных связей за счет химических сил взаимодействия, возникающих между макромолекулами полимера и структурными группами частиц наполнителя [4]. При этом возникают водородно-кислородные или водородно-углеродные, а также Ван-дер-ваальсовы связи, приводящие к упрочнению межмолекулярных связей между макромолекулами полимеров, улучшающих свойства композиционных полимерных материалов. Кроме того, установлено, что структура композиционного полимерного материала представляет высоко кристаллическую структуру полимера с сопряженной с ней упруго жёсткой целостной протяженной цепочкой частиц дисперсных наполнителей.

В системе полипропилен+каолин каолин представляет собой тонкодисперсную пластинчатую породу, состоящую, в основном, из минерала каолинита - гидросиликата алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. При использовании каолина в качестве наполнителя, по-видимому, с полипропиленом взаимодействуют все составляющие компоненты каолинита (Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O) с атомами водорода полипропилена находящиеся в α -положении к метильным группам, с образованием водородных связей по схеме:

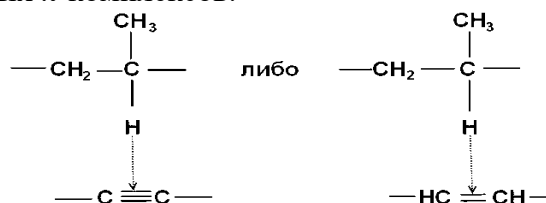
увеличивает число частиц, удельную поверхность частиц и способствует активации поверхности, возникающей в процессе измельчения частиц

Система полипропилен–сажа, полипропилен–графит. Важно отметить, что вязкоупругие свойства наполненных полиолефинов, прежде всего, определяются природой химии поверхности наполнителя, структурой сетки наполнителя, степенью взаимодействия между полимерами и наполнителями и молекулярной подвижностью цепей.

В связи с этим особый интерес представляют композиционные полимерные материалы, состоящие из полипропилена-сажи, являющиеся микрогетерогенной системой из адсорбционных на поверхности сажи макромолекул полиолефинов.

Разумно было бы предположить, что, благодаря специфике химии поверхности дисперсного углерода, наличие полярных функциональных групп: карбоксильных, фенольных, гидроксильных, альдегидных, катонных и других, представляет значительный интерес при создании композиционных антистатических-теплопроводящих полимерных материалов с высокой прочностью и износостойкостью [8].

В системе полипропилен-сажа, частицы сажи с полипропиленом образуют усиленную микрогетерогенную структуру за счет адсорбции и ориентации участков макромолекул, а также вследствие влияния сажи на строение вулканизационной сетки. При этом значительно повышается прочность и износостойкость полипропилена. Структурную формулу сажи условно можно представить в виде $(-C \equiv C-)_n1$ или даже $(=C=C=)_n2$, т.е. в обоих случаях в молекулах сажи присутствуют π – связи. Эта связь из-за подвижности составляющей ее электронной пары легко взаимодействует с α – водородом полипропилена с образованием не очень прочных так называемых π -комплексов:



В отдельных случаях, например, при повышенных температурах, α -водород может присоединиться к саже. При этом происходит сшивание макромолекул полипропилена.

Кристаллическая решетка графита гексагональная и состоит из бесконечных плоских параллельных слоев, образованных правильными шестиугольниками из атомов углерода с расстоянием C - C 1,42 Å. Слои отстоят друг от друга на 3,35 Å. Каждый атом углерода связан с соседними тремя σ = связями, а четвертый электрон фактически остается неспаренным. Из-за этого элементарное звено графита значительно реакционноспособно и весьма склонно к образованию водородной связи, в частности с α – водородом макромолекул полипропилена.

Кроме того, при формировании композиционных материалов под действием повышенной температуры может оторваться α - водород от макромолекул полипропилена. В результате этого, очевидно, посредством графита происходит сшивание макромолекул полипропилена.

Очевидно, что в процессе переработки между активными центрами частиц углеграфитовых наполнителей и макромолекулами полипропилена происходит молекулярное взаимодействие. Для крупных частиц эти связи носят единичный характер, а для мелких – множественный характер. В последнем случае наблюдается упрочнение межмолекулярных связей между макромолекулами полипропилена, даже если некоторые из этих макромолекул имеют атактическое строение. Имеет место своеобразная сшивка макромолекул полипропилена [9]. Наблюдаемую картину можно представить как точечное армирование полимера, в результате которого образуется качественно новый композиционный полимерный материал. Этот материал, благодаря совершенству структуры, будет иметь улучшенные физико-механические характеристики. При этом сажа и графит уменьшат коэффициент трения. Эта связь из-за подвижности составляющей ее электронной пары легко взаимодействует с α – водородом полипропилена с образованием не очень прочных, так называемых π – комплексов.

В условиях переработки саженаполненной полипропиленовой композиции литьем под давлением при повышенных температурах, возможно, имеет место взаимодействие α -

водорода с активными центрами в структуре сажи, приводящее к сшиванию макромолекул полипропилена.

Подобные закономерности образования молекулярного взаимодействия наблюдались при использовании механоактивированного графита в качестве наполнителя в полимерных композиционных материалах. При этом каждый атом углерода связан с соседними тремя σ – связями, а четвертый электрон фактически остается неспаренным. Из-за этого элементарное звено графита значительно реакционноспособно и весьма склонно к образованию водородной связи, в частности, с α – водородом макромолекул полипропилена.

Кроме того, при формировании композиционных материалов под действием повышенной температуры может оторваться α – водород от макромолекул полипропилена. В результате этого, очевидно, посредством графита может происходить сшивание макромолекул полипропилена [10].

Резюмируя вышеизложенное, можно прийти к заключению о том, что все функциональные группы на поверхности дисперсного углерода характеризуются разной степенью активности и влияют на молекулярный состав адсорбционных слоев. Отмечено, что с увеличением содержания кислорода до 5–6 % в функциональных группах технического углерода возрастает интенсивность взаимодействия его с полимерами, создавая благоприятные условия усиления межфазного взаимодействия, приводящее к усилению физико-механических показателей композиционных полимерных материалов.

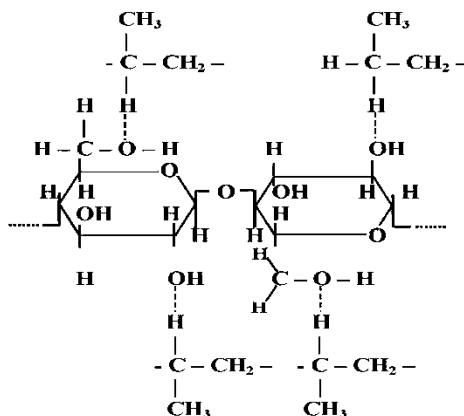
Механизм взаимодействия полимеров с волокнистыми наполнителями.

В системе полипропилен-стекловолокно, стекловолокно-искусственное волокно, получаемое вытягиванием или расчленением расплавленного стекла состава, вес %: SiO_2 – 56; Al_2O_3 – 5; CaO – 22; Na_2O – 11; MgO – 6. Оно обладает высокой механической прочностью, химической устойчивостью, высокими термическими свойствами [11].

Все составляющие - оксидные компоненты стекловолокна, способны образовывать водородные связи между α - водородами полипропилена и кислородными атомами, присутствующими в оксидах металлов.

Хлопковый линт - отход переработки хлопковой целлюлозы, представляет собой полисахарид, построенный из элементарных звеньев ангидро-D-глюкозы, которая насыщена гидроксильными группами. Последние взаимодействуют с α – водородом полипропилена, создавая прочные кислородно-водородные связи.

Как известно у целлюлозы, в том числе и у линта, сильное взаимодействие между макромолекулами из-за наличия многочисленных водородных связей, в основном, между атомами кислорода гидроксильных групп и атомами водорода элементарных звеньев. Причем, атомы кислорода гидроксильных групп линта могут также взаимодействовать и с другими водородсодержащими реагентами, в том числе с полимерами типа полипропилена из-за наличия в его макромолекулах более активных d атомов водорода, например по следующей схеме:



Обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что структура композиционного полимерного материала представляет собой высоко кристаллическую структуру полимера с

сопряженной с ней упруго жесткой целостной протяженной цепочкой частиц дисперсного наполнителя для эффективного точечного армирования полипропилена.

Заклучение

Таким образом, проведен анализ структурных особенностей и выявлен механизм физико-химического взаимодействия компонентов композиционных полимерных материалов, наполненных волокнистыми наполнителями. Выявлено, что физико-химическое взаимодействие наполнителей с полимером образует прочные связи частиц наполнителей с полимером, обеспечивающих образование плотного адсорбционного слоя и адгезионных связей, возникающих между макромолекулами полимера и структурными группами частиц наполнителя. При этом наряду с водородно-кислородными или водородно-углеродными связями возникают также связи, обусловленные действием сил Ван-дер-ваальса, происходит упрочнение межмолекулярных связей между макромолекулами полимеров, улучшающих свойства композиционных полимерных материалов. Кроме того, установлено, что структура композиционного полимерного материала представляет высоко кристаллическую структуру полимера с сопряженной с ней упруго-жесткой целостной протяженной цепочкой частиц дисперсных наполнителей. Целенаправленное использование комбинаций органоминеральных наполнителей, благодаря особенностям специфики структур, создает благоприятные условия переработки композиционных полимерных материалов с пониженной усадкой, достаточной плотностью и улучшенными механическими и антифрикционными характеристиками, которые являются весьма важными при изготовлении деталей из композиционных полимерных материалов сложной конструкции.

Литература

- [1] Tim A. Osswald, Georg Menges. Material Science of Polymers for Engineers. - Sweden: Hanser Garden Publications, 2012. - 595 p.
- [2] Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. - Санкт-Петербург: НОТ, 2013. - 720 с.
- [3] Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И. и др. Физические и химические процессы при переработке полимеров. - Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2013. - 320 с.
- [4] Баженов С.Л. Механика и технология композиционных материалов. - Долгопрудный: Интеллект, 2014. - 328 с.
- [5] Матренин С.В., Овечкин Б.Б. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе. – Томск: ТПУ, 2008. - 197 с.
- [6] Mouritz A. P., Gibson A.G. Fire Properties of Polymer Composite Materials (Solid Mechanics and Its Applications). - Netherland: Springer, 2007. - 401 p.
- [7] Рогов В.А., Соловьев В.В., Копылов В.В. Новые материалы в машиностроении. - М.: РУДН, 2008. - 324 с.
- [8] Абед Н.С., Негматов С.С., Гулямов Г., Тухташева М.Н. Композиционные антифрикционно-износостойкие материалы и технология их получения. –Ташкент: Fan va texnologiya, 2017. -200 с.
- [9] Негматов С.С. Основы процессов контактного взаимодействия композиционных полимерных материалов с волокнистой массой. – Ташкент: Фан, 1984. -296 с.
- [10] Абед Н.С., Гулямов Г., Негматов С.С., Тухташева М.Н. Современное состояние разработки эффективных композиционных полимерных материалов триботехнического и конструкционного назначения // Композиционные материалы. -Ташкент, 2017. - №2.
- [11] Абед, Н.С., Гулямов Г., Негматов С.С., Тухташева М.Н. Исследования закономерностей процессов формирования физико-механических и триботехнических свойств композиционных полимерных материалов // Композиционные материалы. -Ташкент, 2017. - №3.