

УДК 678.742.2+547.458.61

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ, НАНОГЛИНЫ И МОТОРНОГО МАСЛА SAE5W30

Г.Ш. Гасимова

*Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004, г. Сумгайыт, ул. С.Вургуна, 124; e-mail: gulnara.qasimova.68@mail.ru*

В статье приводятся результаты исследований по разработке наполненных композиционных полимерных материалов на основе полипропилена, сополимеров этилена с пропиленом) и модификаторов - азербайджанских наноглин и моторного масла SAE5W30.

Установлено, что при сочетании в композиции вышеуказанных полимерных матриц и незначительных количеств наноглины и моторного масла достигаются достаточно высокие антифрикционные показатели созданных материалов. Коэффициент трения материала, полученного вальцеванием (при 180°С) смеси, состоящей: а) из 84% мас. ПП, 15% мас. глины и 1 % мас. моторного масла, равен 0.15; б) из 72 мас.% этилен-пропиленового сополимера, 25 % мас. глины 3% мас. моторного масла - 0.11.

Ключевые слова: полипропилен, сополимеры этилена с пропиленом, модификаторы, моторное масло, композиционные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

При разработке полимерных композиционных материалов, используемых в различных отраслях техники, в трущихся узлах машин и механизмов, особое внимание уделяется их антифрикционным и прочностным свойствам в системах полимер-полимер или полимер-металл, от которых в значительной степени зависят сроки их нормальной эксплуатации [1].

Как известно, наиболее широко применяемыми промышленными полимерами являются полиолефины (полиэтилен ПЭ, полипропилен ПП), а также сополимеры этилена с пропиленом и другими сомономерами (блок-сополимер пропилен с этиленом БЭП марки НВ240 и рандом этилен-пропиленовый сополимер РЭП марки РР2400) [2]. Однако в зависимости от их назначения для конкретных целей, требуется удовлетворение по ряду важных показателей предъявляемым нормам.

Они часто не обладают требуемыми свойствами, и приходится их модифицировать путем применения наполнителей, пластификаторов и других вспомогательных веществ. В этом отношении большим пре-

имуществом обладают материалы, полученные введением в состав полимерной композиции подходящих наполнителей из числа сульфидов металлов (MoS_2 , WS_2), порошков металлов, углеродных нанотрубок, графита и других веществ [3-7]. В последние годы расширились исследования, связанные с созданием полимер-силикатных нанокомпозитов, обладающих улучшенными физико-химическими свойствами. Так, в работе [8] описан интересный синтез нанокомпозитов на основе ПЭ и слоистых силикатов, в частности, монтмориллонита, основанный на интеркаляционной полимеризации в присутствии катализаторов Циглера-Натта, а также гомогенных металлоценовых катализаторов. При этом достигается равномерное внедрение наночастиц наполнителя в межслойное пространство полимера. Полученный материал обладает достаточно высокими прочностными и другими свойствами по сравнению с материалом, полученным механическим смешиванием расплава полимера с силикатным нанонаполнителем, при котором достигается интеркаляция частиц си-

ликата полимером. Обнаружено, что часть частиц эксфолирует на монослой толщиной ~ 1 нм.

Композиционные материалы, полученные на основе полиолефиновых матриц и природных силикатов (матриц) и которые можно перерабатывать общепринятыми способами, являются весьма перспективными [9].

Учитывая вышеизложенное, нами ставилась цель: разработать подобные наноконкомпозиты с использованием ПП, сополимеров этилена с пропиленом и модификаторов – наноглины и моторного масла SAE5W30 (последний выполняет роль структурного пластификатора).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики использованных в качестве матриц полимеров приводятся в таблице 1.

Табл. 1. Характеристики матриц полимеров

Показатели	ПП	БЭП	РЭП
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	910	930	920
Показатель текучести расплава, г/10мин (при 190 ⁰ С)	3.8	7.1	8.7
Температура расплава, ⁰ С	170-175	175-180	181 -185
Предел прочности, МПА при растяжении	31.4	25.6	28.5
Относительное удлинение, ⁰ С при разрыве, %	185	200	600
Водопоглощение (30 суток, 20 ⁰ С), %	0.030	0.003	0.005

Характеристики использованных в работе модификаторов:

- 1) Наноглина (из месторождения Гызыл-Даре Азербайджанской Республики) представляет собой осадочную горную породу (пылевидную в сухом состоянии и пластическую при увлажнении). Состоит из одного или нескольких минералов группы каолинита, монтмориллонита или других слоистых алюмосиликатов. Состав (% мас.): SiO₂ – 47.0; Al₂O₃ - 39.0; H₂O - 14.0.
- 2) Моторное масло SAE5W30: кинематическая вязкость при 100⁰С ~ 10 мм²/с, температура вспышки (в открытом тигле) 180-182⁰С, температура застывания -33-34⁰С.

Были составлены композиции на основе вышеуказанных полимерных матриц и различных количеств наполнителя (глины) и масла SAE5W30 (выполняющего роль структурного пластификатора). Об-

разцы готовились на горячих вальцах при температуре 180⁰С и продолжительности 8-10 мин.

Сначала в расплав вводили наполнитель (глину) в рассчитанном количестве (от 4-5 до 25%), далее масло SAE5W30 (структурный пластификатор от 0.5 до 4%). Смесь тщательно перемешивалась до получения однородной массы. Композит (в количестве 30г) помещали в прессформу и осуществляли прессование. Из полученных пластин вырубали образцы для последующих испытаний.

Оценочными показателями служили значения разрушающего напряжения (при растяжении) и относительно удлинения (по ГОСТ 17370-71), коэффициент трения (по ГОСТ 11012-69). Кроме того, измеряли текучесть расплава композиции (перед отверждением).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из таблицы 2, в которой представлены результаты испытаний полученных композиционных материалов, видно, что используя в качестве матрицы промышленный ПП, а в качестве модифицирующих ингредиентов наноглину и моторное масло SAE5W30 в различных массовых соотношениях, можно регулировать показатели разрушающего напряжения при разрыве и

коэффициент трения. Из результатов сравнительных испытаний можно заключить о важности включения в композицию моторного масла с тем, чтобы снизить коэффициент трения от 0.22-0.29 (без масла) до 0.15-0.18 с 1-3% масла, что явно указывает на пластифицирующее влияние его на полипропиленовые цепи.

Табл. 2. Результаты испытаний полученных композитных материалов

Соотношение компонентов, %	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Показатель расплава, г/10мм	Коэффициент трения
ПП : наноглина : моторное масло				
75:25:0	26.4	хрупкий	13.6	0.22
85:15:0	27.32	хрупкий	11.4	0.29
71:25:4	26.2	5	17.2	0.23
70:26:4	22.3	15	12.7	0.24
72:25:3	29.4	15	15.8	0.18
84:15:1	31.6	10	13.4	0.15
94:5:1	35.5	10	7.2	0.28
95,5:4:0,5	33.7	10	7.9	0.29
БЭП : наноглина : моторное масло				
85:15:0	24.3	35	3.9	0.21
75:25:0	22.5	15	5.6	0.24
70:26:4	22.7	40	6.6	0.17
72:25:3	25.9	70	7.5	0.11
93:5:2	27.7	170	3.8	0.13
95,5:4:0,5	27.4	90	2.1	0.19
РЭП : наноглины : моторное масло				
75:25:0	22.3	35	1.8	0.25
70:26:4	23.5	75	2.9	0.17
72:25:3	27.3	80	4.5	0.11
95,5:4:0,5	29.8	505	2.5	0.15
95:5:0	27.1	480	1.0	0.21

Что же касается результатов испытаний композиций, составленных на основе БЭП (или РЭП), наноглины и моторного масла, то можно сказать, что закономерности, установленные с использованием ПП в качестве матрицы, почти сохраняются. Достаточно ввести в состав композицию всего 2-4% моторного масла, чтобы достичь высоких антифрикционных свойств полученных материалов (коэффициент тре-

ния при расходе 3-4% масла составляет 0.11-0.17).

Композиции на основе БЭП и РЭП обладают более высокими значениями относительного удлинения, чем полученные на основе ПП. Так, например, композит, полученный из 95% РЭП и 5% наполнителя (глины), обладает высокой эластичностью (относительное удлинение при разрыве составляет 480%). При добавлении в компо-

зицию всего 0.5% моторного масла увеличивает его до 505%.

Таким образом, природа использованной матрицы (при прочих равных условиях) оказывает существенное влияние на эластичность композиции. С увеличением содержания инертного наполнителя (глины) в составе композиции, как и следовало ожидать, способствует снижению эластичных свойств.

Таким образом, проведенные нами эксперименты показывают, что путём изменения соотношения компонентов в исходной смеси можно легко регулировать свойства полученных наполненных композиционных материалов, обладающих достаточно высокими антифрикционными и прочностными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Под ред. В.А. Каргина. Энциклопедия полимеров. /Советская Энциклопедия, 1972, т. 1, С. 198-203.
2. Герасин В.А., Гусева М.А., Ребров А.В., Королев Ю. М., Антипов Е. М. Влияние физико-механических характеристик полимерной матрицы и структуры наполнителя на деформирование и поведение наномпозитов полимер-монтмориллонит. // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2009, т. 51, №3, с. 454-468.
3. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Новый подход к созданию нанокompозитов с полимерной матрицей. // Высокомолекулярные соединения, 2011, серия Б, т. 53, №7, с. 1203-1216.
4. Haggenuelleretal R. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. //Chem. Phys. Lett., 2000, 330, № 3-4, pp. 219-225.
5. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты. // Успехи химии, 2000, т. 69, №7, с. 60-89.
6. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. // Высокомолекулярные соединения, 2006, серия Б. т. 48, №8, с. 1531-1541.
7. Суслов А.Ю., Бондаренко Г.Н. и др. Строение поверхностно-модифицированных трибоактивных наночастиц трисульфида молибдена. // Нефтехимия, 2005, т. 45, № 1, с. 21-24.
8. Ковалева Н.Ю., Бревнов П.Н. и др. Синтез нанокompозитов на основе полиэтилена и слоистых силикатов методом интеркаляционной полимеризации. // Высокомолекулярные соединения, 2004, серия Б, т. 46, № 5, с. 1045-1051.
9. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Мамедли У.М., Ляляева Р.Н., Гулиев А.М. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе блоксополимера пропилена с этиленом. // Kimya Problemleri. 2017 (15) 2, с. 167-172.

REFERENCES

1. Encyclopedia of polymers./Sovetskaya Encyclopedia. Edited by V.A.Kargin. 1972, vol. 1, pp. 198-203. (In Russian).
2. Gerasin V.A., Rebrov A.V., Korolev Yu.M., Antipov E.M. Influence of physical-mechanical characteristic of polymer matrix and structure of filler on the formation and behavior of nanocomposite of polymer-montmorillonite. *Vysokomolekulyarniye soyedineniya -Polymer Science. Series A*, 2009, vol. 51, no. 3, pp. 454-468. (In Russian).
3. Volynskiy A.L., Bakeev N.F. A new approach to the creation of nanocomposites with polymer matrix *Vysokomolekulyarniye soyedineniya - Polymer Science. Series B*. 2011, vol. 53, no. 7, pp. 1203-1216.
4. Haggenuelleretal R. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 330, № 3-4, p. 219-225.
5. Pomogaylo A.D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. *Uspekhi khimii- Russian Chem.Rev.* 2000, vol. 69, no. 7, pp. 60-89.

6. Ivantsev S.S., Ozerin A.N. Nanostructures in polymer systems. *Vysokomolekulyarniye soyedineniya - Polymer Science. Series B*, 2006, vol. 48, no. 8, pp. 1531-1541. (In Russian).
7. Suslov A.Yu., Bondarenko G.N. and et al. Structure of surface-modified tribo-active nanoparticles of molybdenum trisulfide. *Neftehimiya - Petrochemistry*, 2005, vol. 45, no. 1, pp. 21-24.
8. Kovaleva N.Yu., Brevnov P.N. and et al. Synthesis of nanocomposites based on polyethylene and laminate silicates by means of intercalation polymerization. *Vysokomolekulyarniye soyedineniya - Polymer Science. Series B*, 2004, vol. 46, no. 5, pp. 1045-1051. (In Russian).
9. Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T., Mammadli U.M., Lalayeva R.N., Guliyev A.M. Physical-mechanical properties of nano-composites based on ethylene-propylene block copolymer. *Kimya Problemleri - Chemical problems*. 2017, no. 2, pp.167-172. (In Azerbaijan).

DEVELOPMENT OF NEW COMPOSITION MATERIALS ON THE BASIS OF POLYPROPYLENE, COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH PROPYLENE, NANOCILAY AND MOTOR OIL SAE5W30

G.Sh. Gasimova

*Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
S.Vurgun str. 124, AZ 5004, Sumgait, Azerbaijan; e-mail: gulnara.qasimova.68@mail.ru*

The paper presents results of the research into the development of filled composition polymer materials based on propylene, copolymers of ethylene with propylene and modifiers - Azerbaijan nanoclays and motor oil SAE5W30. It found that in combination with composition of the above-mentioned polymer matrices and insignificant quantity of nanoclay and motor oil there are obtained sufficiently high antifriction indices of materials produced. A coefficient of material friction prepared by rolling (at 180°) of mixture consisting of: a) 84% mass of PP, 15% of clay and 1% of motor oil, is equal to 0.15; b) 72 mass. % of ethylene-propylene copolymer, 25 mass.% of clay and 3% mass of motor oil, is equal to 0.11.

Keywords: polypropylene, copolymers of ethylene with propylene, modifiers, motor oil, composition materials.

POLİPROPİLEN, ETİLEN-PROPİLEN SOPOLİMERLƏRİ, NANOGİL VƏ SAE5W30 MOTOR YAĞI ƏSASINDA YENİ KOMPOZİT MATERIALLARININ İŞLƏNİB HAZIRLANMASI

G.Ş. Qasımova

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Polimer Materialları İnstitutu,
AZ5004, Sumqayıt ş. S.Vurğun küç. 124; e-mail: gulnara.qasimova.68@mail.ru*

Azərbaycan yataqlarından alınan nanogil və SAE5W30 motor yağı ilə doldurulmuş poliolefinlər (polipropilen PP, etilen – propilen sopolimerləri) əsasında yeni kompozit materiallarının alınması tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, polimer matrislərə az miqdarda nanogil və motor yağı əlavə etməklə alınan materiallarda çox yüksək antifriksion xassələr yaranır.Vərdənədə (180°C) alınan materialın sürtünmə əmsali: a)84 küt.%PP, 15 küt.% gil və1 küt.% motor yağı olan tərkibdə 0.15;b) 72 küt.% etilen- propilen sopolimeri, 25 küt.% gil və 3 küt. % motor yağı olan tərkibdə 0.11 olur.

Açar sözlər: polipropilen, etilen- propilen sopolimerləri, motor yağı, kompozit materialları.

Поступила в редакцию 21.09.2017.