

Демидёнок Константин Владимирович

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Руководитель службы Инновационных Проектов

Demidenok Konstantin Vladimirovich

CJSC METACLAY

Head of department of Innovation Projects

E-Mail: k.demidenok@metaclay.com

Бахов Фёдор Николаевич

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Начальник отдела инновационных материалов

Кандидат химических наук

Bakhov Fedor Nikolaevich

CJSC METACLAY

Innovative technology Department Manager

E-Mail: Fyodor.Bahov@metaclay.com

Черкина Ульяна Юрьевна

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Химик-технолог

Cherkina Ulyana Yurevna

CJSC METACLAY

Chemist-technologists of Innovative technology Department

E-Mail: Ulyana.Cherkina@metaclay.com

Алешинская Светлана Владимировна

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Инженер-исследователь

Aleshinskaya Svetlana Vladimirovna

CJSC METACLAY

Research engineer

E-Mail: aleshinskaya@gmail.com

05.00.00 Технические науки

Смесевые композиции на основе полиэтиленового воска и органомодифицированного монтмориллонита

Mixing of organomodified montmorillonite with polyethylene wax

Аннотация: Статья посвящена получению смесей органомодифицированного слоистого силиката монтмориллонита и полиэтиленового воска в качестве связующего, с целью дальнейшего введения частиц слоистого силиката в полиолефины и сополимеры на их основе. Системы были изучены методами дифракции рентгеновских лучей и вискозиметрией. При помощи рентгеноструктурного анализа было показано, что при смешении компонентов без существенных сдвиговых нагрузок, температурных воздействий, происходит интеркаляция молекул полиэтиленового воска в межслоевые пространства слоистого силиката. Величина раздвижения органомодифицированных силикатных пластин составляет не менее 1 нм. Характер интеркаляции зависит от концентрации органомодифицированного слоистого силиката в мастербатче – с увеличением концентрации силиката увеличивается

количество интеркалированных полиэтиленовым воском силикатных пластин. На основе соотношения интенсивностей рефлексов дифракции рентгеновских лучей сделаны выводы об увеличении количества частиц слоистого силиката, в которых состояние силикатных слоев приближено к эксфолированному. Сделанные выводы косвенным образом доказываются благодаря непропорциональному возрастанию вязкости в высококонцентрированных системах

Abstract: The article is devoted to obtaining blends of organo-modified layered silicate montmorillonite and polyethylene wax as a binder, for the purpose of further introduction of layered-silicate particles into polyolefins and copolymers based on them. The systems were examined by X-ray diffraction and viscometry methods. X-ray diffraction analysis showed that mixing the components without significant shear loads and thermal action results in intercalation of polyethylene wax molecules into interlayer space of the layered silicate. The amount of spreading of organo-modified-silicate laminae is at least 1 nm. The nature of intercalation depends on concentration of organo-modified layered silicate in masterbatch – as silicate concentration increases, number of silicate laminae intercalated with polyethylene wax increases as well. Ratio of diffraction-reflex intensities allowed to conclude that the number of layered-silicate particles with the state of silicate layers close to exfoliated is increased. The conclusions made are indirectly proved by disproportionate increase in viscosity of high-concentration systems

Ключевые слова: Органомодифицированный монтмориллонит; межслоевые пространства; интеркаляция; полиэтиленовый воск; мастербатч.

Keywords: Organomodificated montmorillonite; interlayered distances; intercalation; polyethylene wax; master batch.

Введение

Созданию композиционных материалов на основе известных различных полимеров и слоистых силикатов (глин, наноглин), используемых в качестве наполнителя, последнее время посвящается большое количество исследований и публикаций. Слоистые силикаты представляют собой агломераты, состоящие из анизотропных наноразмерных силикатных пластин. Известно, что только эксфолиация этих пластин в полимере является необходимым условием для заметного отличия в физико-механических, барьерных и других характеристиках композиционных материалов по сравнению со свойствами исходного полимера.

Первым этапом на пути к эксфолиации силикатных пластин является стадия органомодификации – обработка низкомолекулярными веществами, способными химически адсорбироваться на поверхности наноглин, придавая им гидрофобные характеристики. Однако при смешении глин с низкомолекулярными веществами эксфолиация силикатных пластин не достигается, происходит лишь интеркаляция низкомолекулярных веществ в пространства между силикатными пластинами глины [1-3]. Интеркаляция глины четвертичными солями аммония (ЧАС) является одной из самой эффективной с точки зрения увеличения межплоскостного расстояния в наноглинах. Алифатические цепи ЧАС по химической природе близки к макромолекулам различных полимеров, поэтому должны обеспечивать совместимость органомодифицированного слоистого силиката с полиолефинами.

Однако для создания композиционных и нанокомпозиционных материалов на основе полимеров и глин (наноглин) существует путь, основанный на предварительном получении смесей-концентратов органоглин с олигомерами или полимерами небольшой молекулярной

массы (т.н. «связующими»). Обычно такие олигомеры или низкомолекулярные полимеры содержат в своих цепях полярные функциональные группы (малеиновые, карбоксильные, эфирные и т.п.) [4-7]. Концентрация глины (наноглины) в таких смесях-конcentратах варьируется от 10% до 50% по массе. Такие концентраты именуют «батчами» (или «мастербатчами»). При смешении глины со «связующим» дополнительная интеркаляция и/или эксфолиация может происходить благодаря сильным сдвиговым нагрузкам, кроме того, получение концентратов является экономически обоснованным и удобным технологическим процессом. В таких концентратах глина находится в «подготовленном» (сильно интеркалированном молекулами полиэтиленового воска) состоянии для её ввода в высокомолекулярные вещества в качестве наполнителей. Именно введение в полимер сильно интеркалированных слоев глины способствует эффективному проникновению в межплоскостные пространства наноглин молекул полимера с последующей их эксфолиацией.

В данной работе исследовали смеси на основе неполярного полиэтиленового воска и органомодифицированного слоистого силиката на основе монтмориллонита с целью их дальнейшего использования в качестве функционального наполнителя в полимерные системы, используемые для создания материала для дорожной разметки.

Экспериментальная часть

1. Объекты исследования

В работе использовали слоистый силикат на основе глинистого минерала монтмориллонита (ММТ) высокой степени очистки, органомодифицированный ЧАС хлоридом диалкилдиметил аммония (коммерческий продукт «Монамет 101», ЗАО «МЕТАКЛЭЙ», Брянская область, Россия). В качестве олигомерного «связующего» для приготовления «мастербатчей» использовали неокисленный полиэтиленовый воск «Sasolwax N1» фирмы «Sasol Wax GmbH Hamburg» (Германия) с температурой размягчения – около 95 °С.

2. Смешение компонентов

Получение органомодифицированного ММТ (ОММТ) осуществляли на заводской промышленной установке компании ЗАО «МЕТАКЛЭЙ» [8,9]. Получение «мастербатчей» на основе полиэтиленового воска и органомодифицированного ММТ осуществляли с использованием самодельного Z-образного смесителя объемом 250 см³. Соотношение скоростей вращения шнеков составляет 1,5, скорость «медленного» шнека - 60 об/мин. Используемый смеситель подключен к термостату L-300 фирмы «ЛОИР» (Санкт-Петербург, Россия), в качестве теплоносителя использовали силиконовое масло ПМС-300 фирмы «Пента» (Москва, Россия). Температура смешения составляла около 90 °С. Количества ОММТ и полиэтиленового воска в «мастербатчах» рассчитывали на 100 г смеси.

3. Методы исследования

3.1. Рентгеноструктурный анализ образцов в режиме «на отражение» проводили при комнатной температуре на рентгеновской установке дифрактометре ДРОН-1,5, компьютеризированный, с модернизированной коллимацией. В установке используется медное излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.1542$ нм), монохроматизированное графитовым монокристаллом. Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения, разработанного в МГУ им. М. В. Ломоносова (Москва, Россия). Образцы отливали при температуре плавления полиэтиленового воска или размягчения мастербатчей (90-120 °С) в специальные рентгенографические кюветы. Поверхность воска выравнивали горячим ножом.

3.2. Анализ влагосодержания в образцах проводили на весовом влагомере MS-70 компании AND (Япония)

3.3. Содержание золы в образцах при прокаливании определяли с использованием муфельной печи фирмы Nabertherm, модель LE4/11R6 (Германия)

3.4. Вязкость «мастербатчей» определяли с помощью вискозиметра Брукфильда Brookfield DV-II + Pro Viscometer (Германия) с использованием шпинделя № SC4-31.

4. Обсуждение результатов

Известно, что значительная интеркаляция полимерных молекул в межслоевые пространства ММТ, и эксфолиация силикатных пластин ММТ в полимере – это главные условия для того, чтобы свойства получаемых композиционных материалов существенно превосходили свойства исходных полимеров. Благодаря упорядоченной структуре, силикатные пластины ММТ можно исследовать методом рентгеноструктурного анализа. Положение рефлекса на дифракционной кривой позволяет определить расстояние между силикатными пластинами в ММТ. Так, на рисунке №1 (кривая №1) приведен дифракционный спектр ОММТ в области малых и средних углов. Положение максимума рассеяния лучей соответствует расстоянию между силикатными пластинами в 36-38 Å. Увеличение расстояния между силикатными пластинами с первоначальных 12,5 Å [10] до 38 Å происходит благодаря интеркаляции молекул органомодификатора ЧАС диалкилдиметил аммония: они не только раздвигают слои ММТ, но и гидрофобизируют их поверхность [11]. Также на дифракционном спектре ОММТ можно наблюдать второй (18-19 Å) и третий (12-13 Å) порядки отражения основного рефлекса слоистого силиката, что свидетельствуют о высокой упорядоченности слоев полученной органоглины.

В приготовленных смесях на основе полиэтиленового воска (ПВ) и ОММТ наблюдали следующую зависимость свойств систем (см. табл. №1). С увеличением содержания ОММТ в смеси до 30% и более «мастербатч» перестает плавиться, материал лишь слегка размягчается. При 5% наполнении воска органоглиной температура размягчения смеси практически не отличается от температуры плавления, характерной для чистого ПВ. Межплоскостное расстояние в ММТ при 5% наполнении ПВ, рассчитанное исходя из положения максимума поглощения материалом рентгеновских лучей, составило 48 Å (рис. 1, кривая №2).

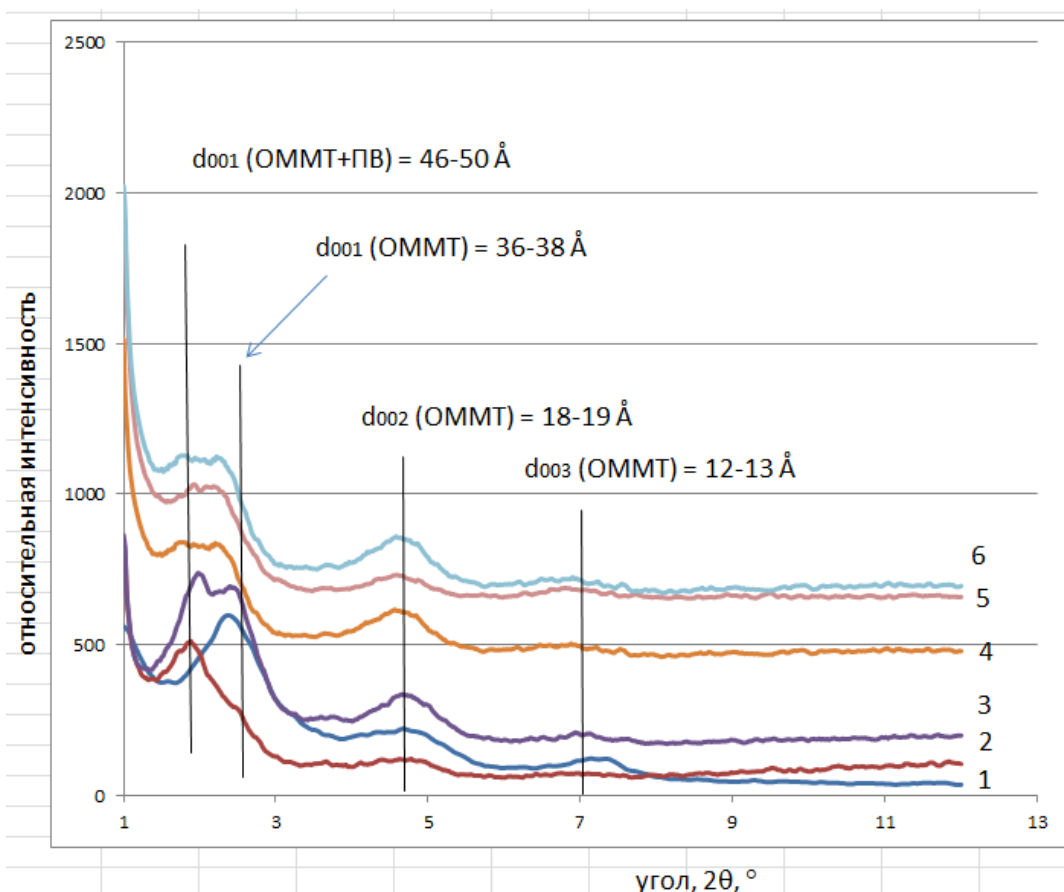


Рис. 1. Дифракционные спектры смесей ПВ-ОММТ в малоугловой области и в области средних углов. 1 – ОММТ; 2 – 5% ОММТ; 3 – 10% ОММТ; 4 – 20% ОММТ; 5 – 30% ОММТ; 6 – 40% ОММТ

Таким образом, за счет проникновения молекул ПВ в межслоевые промежутки ОММТ, расстояние между силикатными пластинами увеличивается на 10 Å. При этом на спектре системы наблюдается плечо небольшой интенсивности со средним межплоскостным расстоянием между частицами ОММТ 36-38 Å, а также второй и третий порядки отражения основного рефлекса слоистого силиката. Эти рефлексы свидетельствуют о неполной интеркаляции молекул ПВ в межплоскостные пространства ОММТ: часть силикатных пластин остаются неинтеркалированными молекулами воска. При наполнении ПВ 10% ОММТ на дифрактограмме смеси в малоугловой области наблюдается два четких максимума – один из них соответствует упорядоченным частицам с расстоянием между ними в 46 Å, а второй отвечает неинтеркалированным молекулами воска силикатным слоям ОММТ – 37 Å (рис. 1, кривая №3). При наполнении воска 20%, 30% и 40% ОММТ оба максимума становятся нечеткими, размытыми (рис. 1, кривые 4-6). Снижение интенсивности малоуглового рефлекса, соответствующего расстоянию между силикатными пластинами ОММТ 46-50 Å, означает, что часть уже наполненных слоев глины молекулами ПВ переходят в состояние, близкому к эксфолиации. Это достаточно сильное раздвижение силикатных пластин, которого обычно достаточно для последующего получения эксфолиированных или сильно интеркалированных полимерных нанокомпозитов [3]. Подобный результат при смешении органофункционализированного монтмориллонита и неокисленного полиэтиленового воска был получен и ранее авторами работы [12].

Смещение второго максимума (соответствующего расстоянию 36-38 Å) в область малых углов и падение его интенсивности означают, что часть ранее неинтеркалированных силикатных слоев ОММТ всё же наполняются молекулами ПВ, увеличивая долю

интеркалированных слоев.

Таблица 1

Основные свойства смесей ПВ-ОММТ

Соотношение ПВ-ОММТ, % / %	Температура плавления (размягчения) смесей	Влажность, %	Зольность, %
0 / 100	95	0,05	0,7
5 / 95	95	0,12	3,2
10 / 90	100	0,11	6,7
20 / 80	110	0,14	12,4
30 / 70	120 (размягчение)	0,13	18,4
40 / 60	120 (размягчение)	0,13	24,0

Таблица 2

Относительные величины площадей, сформированных рефлексами ПВ и ОММТ, а также соотношения их интенсивностей

Соотношение ПВ/ОММТ, %	S ₁ (ОММТ+ПВ), отн.ед.	S ₂ (ОММТ d ₀₀₂), отн.ед.	S ₃ (ПВ d ₀₀₁), отн.ед.	S ₁ / S ₂	S ₁ / S ₃	S ₂ / S ₃
5 / 95	0,0033	0,0010	0,0239	33,000	0,138	0,042
10 / 90	0,0105	0,0028	0,0222	3,750	0,473	0,126
20 / 80	0,0068	0,0025	0,0176	2,720	0,386	0,142
30 / 70	0,0085	0,0018	0,0184	4,722	0,462	0,098
40 / 60	0,0078	0,0020	0,0176	3,900	0,443	0,114

На рисунке №2 приведены полные дифрактограммы, включающие рефлексы ПВ. Для выяснения количества интеркалированных слоев ОММТ молекулами ПВ был произведен расчет площадей, сформированных следующими рефлексами: 1) рефлекс ОММТ+ПВ, полученный в результате дополнительной интеркаляции молекул ПВ в ОММТ; 2) рефлекс ОММТ d₀₀₂ при 2θ = 5,5 (18-19 Å) и 3) основной рефлекс ПВ d₀₀₁ при 2θ = 21,5 (4,14 Å). В таблице №2 приведены значения величин площадей соответствующих рефлексов в относительных величинах и их взаимное соотношение.

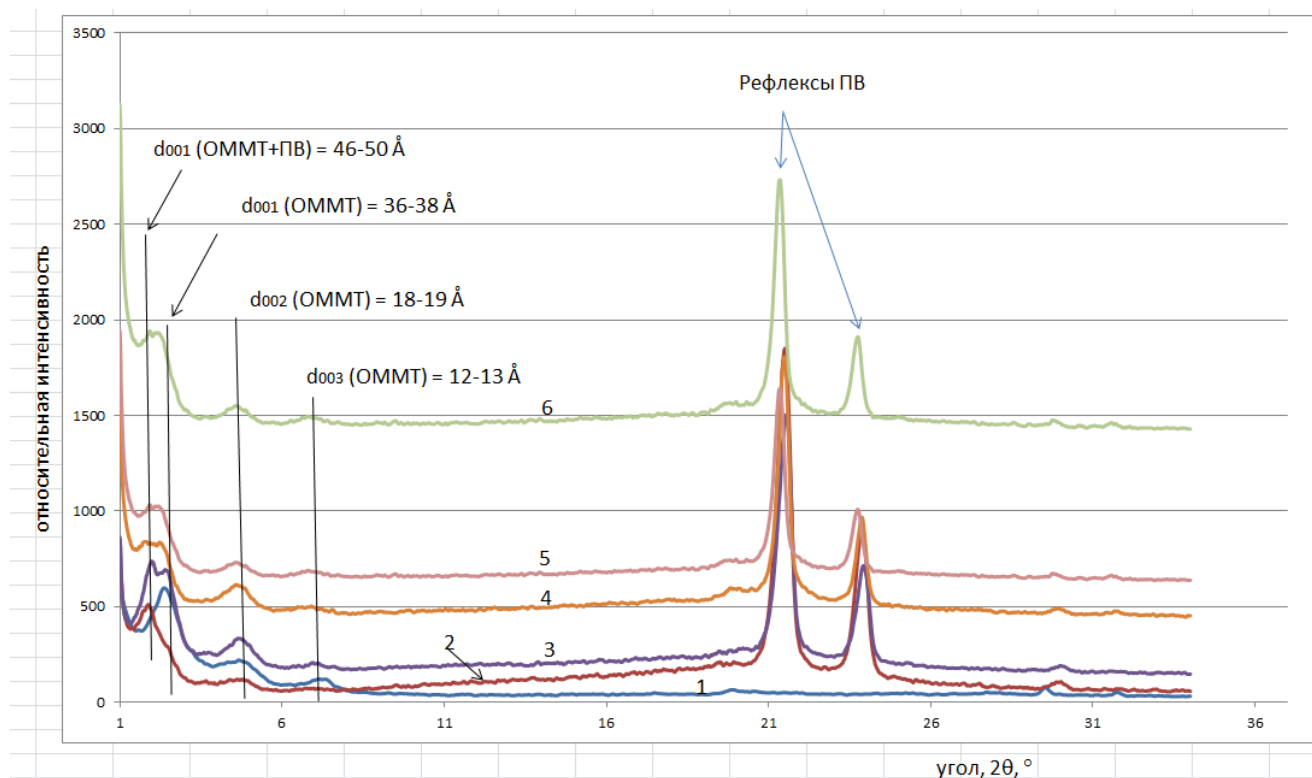


Рис. 2. Дифракционные спектры смесей ПВ-ОММТ в малугуловой области, области средних углов и в области широких углов. 1 – ОММТ; 2 – 5% ОММТ; 3 – 10% ОММТ; 4 – 20% ОММТ; 5 – 30% ОММТ; 6 – 40% ОММТ

Отношение площадей S_1/S_2 может свидетельствовать о том, что наибольшая доля интеркалированных молекулами ПВ силикатных слоев присутствует в смеси ПВ, содержащей 5% ОММТ. При увеличении доли ОММТ до 10% в смеси соотношение S_1/S_2 резко снижается (в 10 раз) и при дальнейшем увеличении содержания ОММТ в смеси практически не изменяется. Соотношение площадей S_1/S_3 показывает, как изменяются количества интеркалированной глины без ПВ и дополнительно интеркалированной ПВ (ОММТ и ОММТ+ПВ) по отношению к чистому ПВ. Как видно из динамики изменений, наименьшее значение в смеси воска с 5% ОММТ. Несмотря на то, что количество ОММТ, при переходе от системы с 5% содержанием к системе с 10% содержанием ОММТ, увеличивается в два раза, соотношение S_1/S_3 увеличивается непропорционально – более чем в три раза. С дальнейшим ростом содержания ОММТ в смесях с ПВ соотношение изменяется незначительно. Следовательно, можно сделать вывод, что при содержании ОММТ в «мастербатче» выше 10%, существует постоянная доля интеркалированной глины.

Соотношение площадей S_2/S_3 характеризует изменение количества неинтеркалированных молекулами воска силикатных слоев по отношению к количеству ПВ. Наибольшее отношение наблюдается в системе с 20% содержанием ОММТ в ПВ, затем оно незначительно уменьшается. Наименьшее соотношение S_2/S_3 фиксируется в системе с 5% наполнением ОММТ.

В связи с этим можно сделать вывод, что с увеличением содержания ОММТ в системе, соотношение количества интеркалированных ЧАС силикатных слоев и слоев, дополнительно интеркалированных молекулами воска, остается примерно одинаковым. Это означает, что часть силикатных слоев ОММТ, интеркалированных ЧАС, переходит в слои, дополнительно интеркалированные воском, а часть силикатных слоев ОММТ, которые ранее были интеркалированы молекулами ПВ при 5% содержания ОММТ в системе, переходят в

эксфолированное состояние (или состояние, приближенное к эксфолированному). Кроме того, об этом может свидетельствовать смещение малоуглового рефлекса в область меньших углов (рост расстояния между силикатными пластинами ОММТ) при увеличении содержания ОММТ в смеси с ПВ, а также уменьшение интенсивности рефлексов и их размытость.

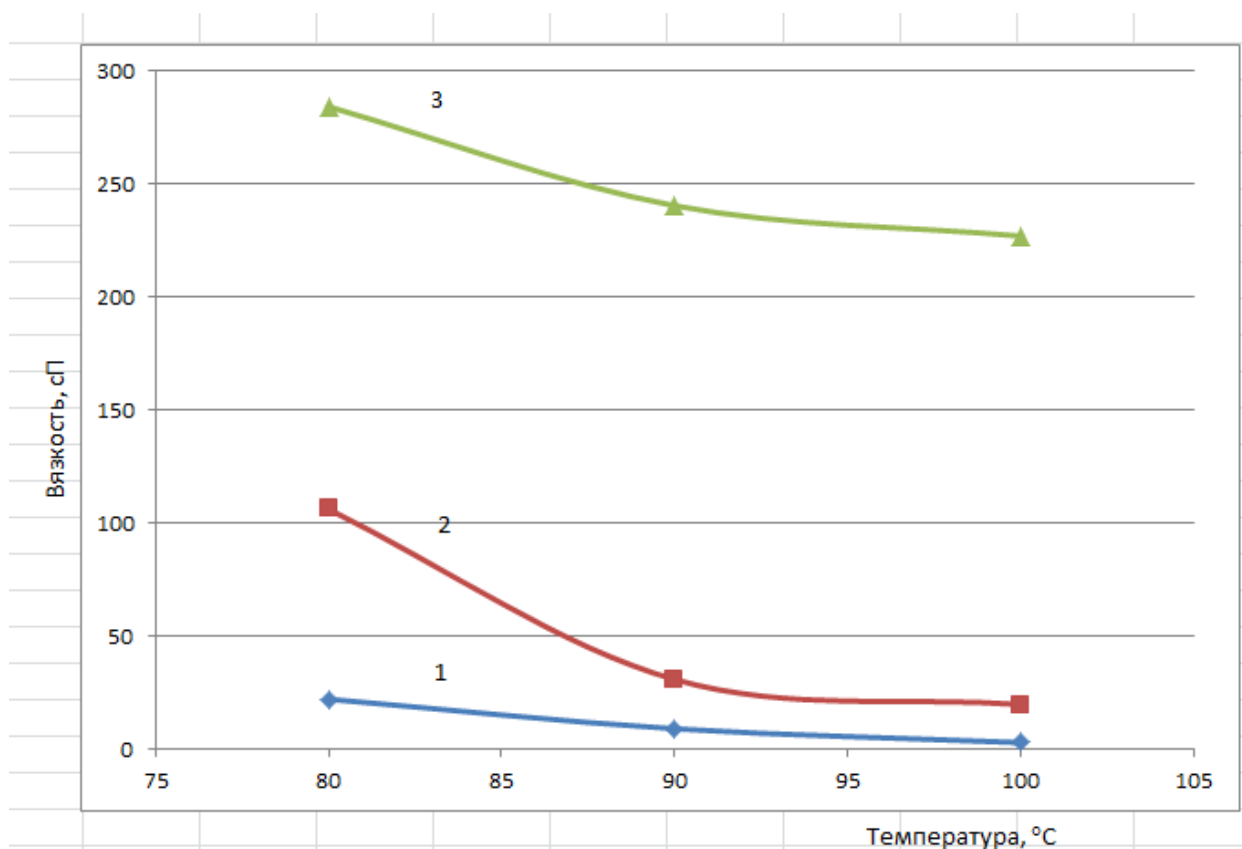


Рис. 3. Дифракционные спектры смесей ПВ-ОММТ в малоугловой области, области средних углов и в области широких углов. 1 – 0% ОММТ; 2 – 20% ОММТ; 3 – 30% ОММТ

На рисунке №3 приведены зависимости вязкости систем ПВ-ОММТ от температуры среды испытания при постоянной скорости перемешивания 100 об/мин.

Как видно из графика, при 20% наполнении ПВ органоглиной, вязкость смеси по отношению к вязкости чистого ПВ при 80 °C возрастает примерно в 4,5 раза. При увеличении количества ОММТ в смеси до 30% (в 1,5 раза), вязкость системы при 80 °C возрастает не аддитивно - в 2,7 раза. Это может свидетельствовать о том, что в системе ПВ-ОММТ при увеличении количества ОММТ начинают действовать иные факторы, влияющие на вязкость, например, частичный переход силикатных слоев глины в эксфолированное состояние. В связи с этим рекомендуемое содержание ОММТ в концентрате для дальнейшего использования данного «мастербатча» в качестве наполнителя для полимеров составляет 30% по ОММТ.

Выводы

1. Методами рентгеноструктурного анализа и вискозиметрии изучены системы ПВ-ОММТ с различным содержанием ОММТ от 5 до 40 массовых %;
2. Показано, что при смешении ОММТ с ПВ происходит интеркаляция молекул ПВ в межслоевые пространства органомодифицированного слоистого силиката. Раздвижение пластин достигает 50 Å;
3. Расчеты площадей пиков, сформированных рефлексами ОММТ и ПВ, показали, что, вероятно, часть интеркалированных молекулами ПВ слоев ОММТ переходит в эксфолиированное состояние. Эксфолиацию силикатных слоев необходимо подтвердить методами электронной микроскопии;
4. Дополнительным фактором, свидетельствующим о присутствии эксфолиированных частиц ММТ в смесях с ПВ, является неаддитивное увеличение вязкости систем при повышении в них содержания ОММТ;
5. Найдено оптимальная концентрация ОММТ в «мастербатче» ПВ-ОММТ для последующего использования данных «мастербатчей» в качестве добавок в полиолефины или сополимеры на их основе.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №14.513.11.0107).

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1635-1651;
2. Theng B. K. G. Chemistry of clay-organic reactions. London: Adam Hilger Ltd. 1974;
3. Theng B. K. G. Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier. 1979;
4. Dintsheva N.T., La Mantia F.P., Malatesta V. Effect of different dispersing additives on the morphology and the properties of polyethylene-based nanocomposite films // eXPRESS Polymer Letters. 2011. V. 5. N. 10. P. 923-935;
5. Geethamma V.G., Luyt Adrian S. Oxidized wax as compatibilizer in linear low-density polyethylene-clay nanocomposites: x-ray diffraction and dynamic mechanical analysis // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2008. V. 8. N. 4. P. 1886-1894;
6. Durmus A., Woo M., Kasgoz A., Macosho C.W., Tsapatsi M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structure, mechanical and barrier properties // European Polymer Journal. 2007. V. 43. P. 3737-3749;
7. Salimi A., Mirabedini S.M., Atai M., Mohseni M. Oxidized polypropylene wax in polypropylene nanocomposites: a comparative study on clay intercalation // Iranian Polymer Journal. 2011. V. 20. N. 5. P. 377-387;
8. Заявка на патент №2012115358. Способ получения органоглин для нанокompозитов. ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»;
9. Наседкин В.В., Демидёнок К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // Электронное научное издание «Актуальные инновационные исследования: наука и практика» 2012 г. http://actualresearch.ru/nn/2012_3/Article/geo/nasedkin20123.htm
10. Грим Р. Е. Минералогия глин. М.: Изд-во иностранной литературы. 1959. 433 с.
11. Pozsgay A., Frater T., Szazdi L., Muller P., Sajo I., Puhanszky B.. Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties // European Polymer Journal. V. 40. P. 27-36. 2004;
12. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М. Структура нанокompозитов полимер/Na⁺-монтмориллонит, полученных смешением в расплаве // Российские Нанотехнологии. 2007. Т. 2. №1-2. С. 90-105;

Рецензент: Григорьев Тимофей Евгеньевич, заместитель начальника лаборатории, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт».