

СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ АППРЕТИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦА И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Р.В. Курбанова, Н.Т. Кахраманов, М.И. Шатинова, А.М. Музафаров,
Ю.Н. Кахраманлы, У.М. Мамедли

Рена Вагиф гызы Курбанова, Юнис Наджаф оглы Кахраманлы

Кафедра химии и технологии неорганических веществ, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, просп. Азадлыг, 20, Баку, Азербайджан, AZ1010

E-mail: rena0.72@yandex.ru, yunis1m@yahoo.com

Наджаф Тофик оглы Кахраманов *, Махруза Исмаил гызы Шатинова,
Ульвия Мамедгусейн гызы Мамедли

Лаборатория механохимической модификации и переработки полимеров, Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, ул. С.Вургуна, 124, Сумгайыт, Азербайджан, AZ5004.

E-mail: najaf1946@rambler.ru *, mshatirova@mail.ru, ulviyyam@mail.ru

Азиз Мансурович Музафаров

Институт элементоорганических соединений РАН, ул. Вавилова, 28, ГСП-1, Москва, В-334, 119991, Российская Федерация

E-mail: larina@ineos.ac.ru

Разработан метод синтеза кремнийсодержащих эпоксидных соединений на основе реакции гидросилилирования глицидиловых эфиров аллилового ряда с метилдиэтилсиланом в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Установлено, что последние вступают в реакцию по оксирановому кольцу с различными реагентами, и образуются соответствующие кремнийсодержащие производные. Синтезированные 12 кремнийорганических соединений были использованы в качестве аппретов наночастиц кварца. Показано, что синтезированные кремнийорганические соединения обладают хорошими аппретирующими свойствами, способствующими улучшению совместимости минерального наполнителя с полимерной матрицей. В качестве минерального наполнителя используется кварц нано-размерного уровня (до 100 нм). Наночастицы кварца получали на аналитической мельнице А-11 при скорости вращения ротора - 28000 об/мин. Размер наночастиц составлял 20-100 нм, определение проводили на приборе модели STA PT1600 Linseiz Германия. Для исследования физико-механических свойств полимерных нанокмпозитов их подвергали прессованию при температуре 190-200 °С. Из прессованных пластин вырубали образцы для определения разрушающего напряжения, относительного удлинения, прочности на изгиб наполненных композитов. Приводятся результаты исследования влияния типа и концентрации аппретов и наполнителя на основные физико-механические свойства нанокмпозитов. Аппретирование наночастиц осуществляли в 0,5 – 2,0% водном растворе кремнийорганического соединения, подкисленном уксусной кислотой до pH = 3,5, при температуре 55 °С в течении 60 мин. Установлены оптимальные концентрации аппретов и наполнителя, обеспечивающие максимальные значения физико-механических характеристик композитов. Выявлены основные причины, способствующие улучшению прочностных характеристик аппретированных нанокмпозитов. Сопоставительный анализ полученных экспериментальных данных показывает, что относительно высокими физико-механическими свойствами характеризуются нанокмпозиты, в которых в качестве аппрета используется 2-метил-5-метилдиэтилсиллил-2-(метиленокси-1,3-диоксолано)-пентан.

Ключевые слова: глицидиловые эфиры, кремнийсодержащие спирты, аппреты, нанокмпозит, разрушающее напряжение, модуль упругости на изгиб

SYNTHESIS OF ORGANOSILICON COMPOUNDS FOR DRESSING OF NANOCOMPOSITES ON BASIS OF QUARTZ AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE

R.V. Gurbanova, N.T. Kakhramanov, M.I. Shatirova, A.M. Muzafarov,
Yu.N. Kahramanly, U.M. Mammadli

Rena V. Gurbanova, Yunis N. Kahramanly

Department of Chemistry and Chemical Technology of Inorganic Chemistry, Azerbaijan State Oil and Industrial University, Azadliq ave., 20, Baku, AZ1010, Azerbaijan

E-mail: rena0.72@yandex.ru, yunis1m@yahoo.com

Najaf T. Kakhramanov *, Makhruza I. Shatirova, Ulviya M. Mamedli

Laboratory of Mechanochemical Modification and Processing of Polymers, Institute of Polymer Materials of Azerbaijan NAS, S. Vurgun st., 124, Sumgait, AZ5004, Azerbaijan

E-mail: najaf1946@rambler.ru *, mshatirova@mail.ru, ulviyyam@mail.ru

Aziz M. Muzafarov

Institute of Elementoorganic Compounds of RAS, Vavilov st., 28, QSP-1, Moscow, V-334, 119991, Russia

E-mail: larina@ineos.ac.ru

The method of synthesis of epoxy compounds containing silicon on basis of hydrosilylation reaction of allyl derivatives of glycidyl ethers with methyl diethyl silane in the presence of platinum-hydrochloric acid was developed. It was determined that these silanes enter into the reaction with various agents bound with oxirane ring by forming corresponding derivatives of organosilicon compounds. Twelve synthesized organosilicon compounds were used as coupling agents for quartz nanoparticles. It was determined that synthesized organosilicon compounds have good coupling agents promoting improvement of compatibility of mineral filler with polymeric matrix. Quartz nanoparticles (up to 100 nanometers) were used as mineral filler. Nanoparticles quartz received on analytical mill A-11 at speed of rotation of a rotor of 28000 turn/min. The dimension of nanoparticles was defined on the device of model STA PT1600 Linseiz Germany and compounded 20-100 nm. For research of physical-mechanical properties of the polymerous nano composites they subjected to pressing at temperature of 190-200 °C. From the pressed plates samples for definition of breaking stress, specific elongation, flexural strength of the filled composites cut down. Research results of influence of type and concentration of coupling agent and filler upon main physical-mechanical properties of nanocomposites are given. Dressing nanoparticles carried out in 0.5 - 2.0 % water solution of the silicoorganic compound acidified by acetic acid to pH = 3.5, at temperature of 55 °C in flow during 60 min. Optimal concentrations of coupling agents and filler, which provide maximal values of composites physical-mechanical properties, were determined. Main reasons providing improvement of strength properties of finished nanocomposites were revealed. The comparative analysis of the data obtained shows that rather high physical-mechanical properties possess nanocomposites in which as dressing 2-metil-5-metildietylsilil-2- (methylenoxy-1,3-dioxosolano) – pentane was used.

Key words: glycidyl ethers, silicon-containing alcohols, coupling agents, nanocomposites, breaking stress, flex modulus

Для цитирования:

Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т., Шати́рова М.И., Музафаров А.М., Кахраманлы Ю.Н., Мамедли У.М. Синтез кремнийорганических соединений для аппретирования нанокomпозитов на основе кварца и полиэтилена высокой плотности. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 65–72

For citation:

Gurbanova R.V., Kakhramanov N.T., Shatirova M.I., Muzafarov A.M., Kahramanly Yu.N., Mammadli U.M. Synthesis of organosilicon compounds for dressing of nanocomposites on basis of quartz and high density polyethylene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 65–72

ВВЕДЕНИЕ

В процессе совершенствования технологии введения nano-частиц в состав полимерных материалов, исследования структуры и свойств нанокомпозитов в литературе накопилось достаточно много информации относительно механизма формирования микроструктур в надмолекулярном пространстве. Большинство исследователей стали рассматривать нанокомпозиты, как перспективную возможность целенаправленного изменения структуры и свойств полимерных материалов [1-5]. В результате постепенного перехода от использования мелкодисперсных наполнителей к нанопополненным материалам представилась возможность в определенной степени изменить систему устоявшихся научных подходов к оценке структурных особенностей и качественных характеристик полимерных композитов [6,7].

В данной работе представлены методы синтеза кремнийсодержащих глицидиловых эфиров, их аминопроизводных, которые, как было показано ниже, могут быть использованы в качестве аппретов минеральных наполнителей, используемых для получения композитных материалов на основе полимеров. С учетом того, что минеральные наполнители плохо смачиваются полиолефинами, проблема улучшения качества полимерных материалов, в особенности нанокомпозитов, является весьма актуальной научной проблемой [8].

В связи с этим, целью проводимых исследований является синтез кремнийорганических соединений, предназначенных для использования в качестве аппрета nano-размерного минерального наполнителя в полимерных нанокомпозитах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК спектры синтезированных кремнийорганических соединений были сняты на ИК-Фурье спектрофотометре ALPHA FT-IR (фирма BRUKER Германия) на кристалле ZnSe в диапазоне волновых чисел 600-4000 cm^{-1} . Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре «Bruker AFR-300» (300,13 МГц). В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан, растворитель – CCl_4 .

4,4-Диметил-1-метилдиэтилсиллил-5-окса-7,8-эпоксиктан (ДИМЭТОЭП) (I). Реакционную смесь, состоящую из 12,9 г (0,05 моля) 2-глицидилокси-2-метилпентена-5 и 5,1 г (0,05 моль) метилдиэтилсиллана, кипятили 15 ч в присутствии 0,1 мл 0,1н платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте в среде 30 мл бензола. После отгонки растворителя перегонкой в

вакууме выделили 9,8 г (84,9%) соединения (I) с $T_{\text{кип}}=73-74\text{ }^\circ\text{C}$ (0,5 мм), n_{D}^{20} 1,4578, d_4^{20} 0,9565.

Аналогичным способом получены вещества (II-IV), которые характеризуются следующими константами: (P, мм рт.ст.), n_{D}^{20} , d_4^{20} , выход, %: **4,4-диметил-1-метилдиэтилсиллил-5-окса-2-хлор-7,8-эпоксиктан (ДИМЭСИХЭ) (II)**, 91-92 $^\circ\text{C}$ (0,5), 1,4752, 1,0996, 79,7%; **5-окса-4-метил-1-метилдиэтилсиллил-4-этил-7,8-эпоксиктан (ОМЭСИЭТЭ) (III)**, 102-103 $^\circ\text{C}$ (0,5), 1,4608, 0,9599, 84,3%; **5-окса-4-метил-1-метилдиэтилсиллил-2-хлор-4-этил-7,8-эпоксиктан (ОМЭСИХЭП) (IV)**, 120-121 $^\circ\text{C}$ (0,5), 1,4782, 1,1029, 79,7%.

4,4-Диметил-7-гидрокси-N-(β -этиламино)-1-метилдиэтилсиллил-5-оксаоктиламин (ДИГОЭМСИОК) (V). К 15,0 г (0,25моль) этилендиамина при перемешивании и температуре, не превышающей 30-35 $^\circ\text{C}$, добавляли по каплям 6,5 г (0,025моль) глицидилового эфира (I) и выдерживали 18 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь сушили K_2CO_3 , и перегонкой в вакууме выделили соединение (V) с $T_{\text{кип}}=138-139\text{ }^\circ\text{C}$ (0,5 мм), n_{D}^{20} 1,4904, d_4^{20} 1,0227, выход 84,3%.

Аналогичным способом получены органические вещества (VI-VIII), которые характеризуются следующими константами: (P, мм рт.ст.), n_{D}^{20} , d_4^{20} , выход, %: **4,4-диметил-7-гидрокси-N-(β -этиламино)-1-метилдиэтилсиллил-5-окса-2-хлороктиламин-8 (ДИГЭМЭСЭХ) (VI)**, 152-153 $^\circ\text{C}$ (0,5), 1,5078, 1,1656, 79,7%; **N-аллиламино-4,4-диметил-7-гидрокси-1-метилдиэтилсиллил-5-окса-октиламин-8 (АДМЭТСИОК) (VII)**, 141-142 $^\circ\text{C}$ (0,5), 1,4688, 0,9313; **N-Аллиламино-4,4-диметил-7-гидрокси-1-метилдиэтилсиллил-5-окса-2-хлороктиламин-8 (АМОМЭСИХОК) (VIII)**, 155-156 $^\circ\text{C}$ (0,5), 1,4860, 1,0743.

2-Метил-5-метилдиэтилсиллил-2-(метиленокси-1,3-диоксолано)-пентан (МЭТСИОКС) (IX). К смеси 8,1 г ацетона, содержащего 0,1 мл эфирата трехфтористого бора, добавляли 2,6 г (0,01 моль) глицидилового эфира (I). При этом наблюдалось небольшое повышение температуры. После отстаивания в течение 1 сут реакционную смесь тщательно обрабатывали насыщенным водным раствором поташа, отделяли органический слой, сушили над MgSO_4 , и разгонкой в вакууме выделяли 9 г (48%) соединения (IX) с $T_{\text{кип}} 90-91\text{ }^\circ\text{C}$ (0,5 мм), n_{D}^{20} 1,4656, d_4^{20} 0,9576.

Аналогичным способом получено вещество **2-метил-5-метил-диэтилсиллил-2-(метиленокси-1,3-диоксолано)-2-хлор-пентан (МЭТСИМОКСО) (X)** с $T_{\text{кип}}=118-119\text{ }^\circ\text{C}$ (0,5 мм), n_{D}^{20} 1,4828, d_4^{20} 1,1004.

4,4-Диметил-1-метилдиэтилсилил-5-окса-7,8-эпителиоктан (ДИМЭСИОЭПОК) (XI). В колбу емкостью 250 мл загружали 6,2 г (0,024 моль) глицидилового эфира (I), 6,5 г (0,086 моль) тиомочевины и 50 мл абсолютного метилового спирта. Содержимое колбы перемешивали при температуре (60-65 °С) в течение 24 ч, затем обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и сушили над $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме и выделяли 4,7 г (71%) соединения (XI) с $T_{кип}=90-91$ °С (0,5 мм), n_D^{20} 1,44848, d_4^{20} 1,0755.

Аналогичным способом получено вещество **4,4-диметил-1-метилдиэтилсилил-5-окса-2-хлор-7,8-эпителиоктан (ДИМЭТСИОХЭ) (XII)** с $T_{кип}=112-113$ °С (0,5 мм), n_D^{20} 1,5012, d_4^{20} 1,1176.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки P-Y456 характеризуется нижеследующими свойствами: плотность – 0,956 г/см³, показатель текучести расплава (ПТР) – 0,5 г/10 мин, разрушающее напряжение – 31,0 МПа, относительное удлинение 580%, твердость по Шору-65, модуль упругости на изгиб 1210 МПа.

В качестве минерального наполнителя использовали кварцевую муку, которая производится путем помола химически чистого, природного кварцевого песка до тонкодисперсного состояния. Массовая доля окиси кремния (SiO_2) составляет – 99,5%. Кварц является одним из самых твердых минеральных наполнителей. Твердость кварца объясняется строением его кристаллической решетки. Ленточное строение тетраэдров SiO_2 в структуре кварца способствует образованию при дроблении и помолу вытянутых, остроугольных частиц.

Приготовление полимерного композита: 0,5-2,0% водный раствор аппрета, подкисленный уксусной кислотой до pH = 3,5, интенсивно перемешивали с дисперсными частицами кварца при температуре 55 °С в течении 60 мин. Варьируя кон-

центрацией частиц наполнителя и аппрета в водном растворе, представлялась возможным в довольно широких пределах изменять его концентрацию на поверхности частиц наполнителя от 0,5 до 3,0 % масс. от массы взятого кварца. После чего раствор отфильтровывали, и наполнитель, пропитанный аппретом, подвергали вакуумной сушке при температуре 75-80 °С. Аппретированные наночастицы в течение 3-5 мин вводили в расплав ПП на вальцах при температуре 190 °С.

Наночастицы кварца получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора – 28000 об/мин. Размер наночастиц определяли на приборе модели STA RT1600 Linseiz Германия, и он составлял 20-95 нм.

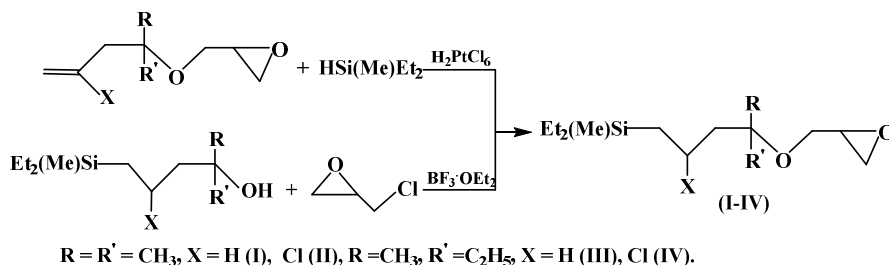
Для исследования физико-механических свойств полимерных нанокомпозитов их подвергали прессованию при температуре 190-200 °С. Из прессованных пластин вырубали образцы для определения разрушающего напряжения, относительного удлинения, прочности на изгиб наполненных композитов.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Прочность при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 9550-81.

Показатель текучести расплава (ПТР) композитов ПП определяли на приборе ИИРТ при температуре 190 °С и нагрузке 5,0 кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. *Синтез кремнийорганических соединений.* Установлено, что глицидиловые эфиры аллилового ряда вступают в реакцию гидросилилирования с метилдиэтилсиланом в присутствии платинохлористоводородной кислоты по двойной СС связи против правила Марковникова с образованием соответствующих кремнийсодержащих эфиров (I-VI) с выходами 65-75% по схеме:

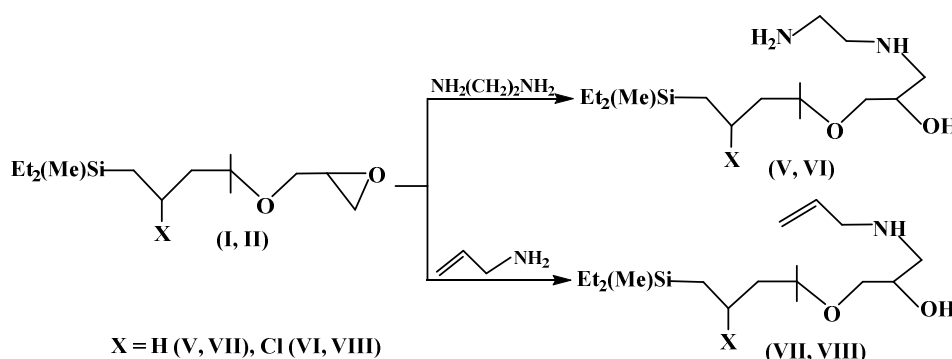


Строение синтезированных соединений (I-IV) подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии и встречным синтезом – взаимодействием соответствующих кремнийсодержащих спиртов с эпихлоргидрином. В ИК спектрах соединений присутствуют

полосы поглощения в области 780-820 см⁻¹, характерные для C-Si≡ связи. Наряду с этим присутствуют полосы при 3065, 1240 и 950 см⁻¹ характерные для эпоксидного кольца. При этом полосы поглощения свойственные для $CH_2=C$ фрагмента отсутствуют [9,10].

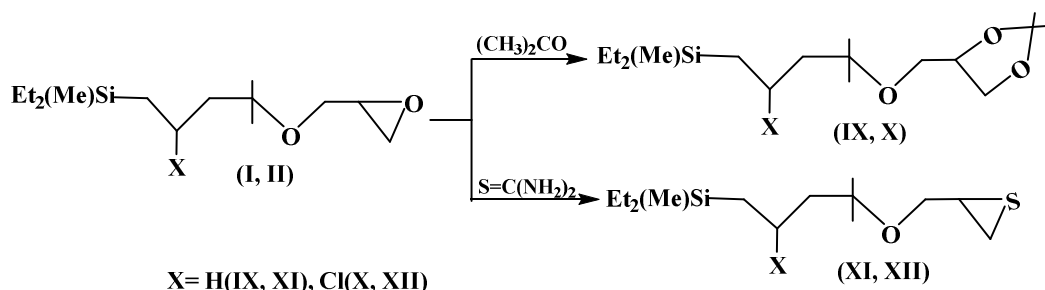
Синтезированные кремнийсодержащие глицидиловые эфиры (I, II), благодаря эпоксидному кольцу, легко вступают в реакцию с этилендиами

ном и аллиламином по правилу Красуского при 50 °С и образуются соответствующие аминоспирты (V-VIII) с выходами 70-80%:



В ИК спектрах аминоспиртов (V-VIII) отсутствуют полосы поглощения, характерные для эпоксидного кольца, и при этом обнаружены полосы валентных колебаний NH₂ группы в области 3305-3240 см⁻¹ и полосы поглощения при 3210 см⁻¹ и 3455 см⁻¹, характерные для NH и OH группы. В их ПМР ¹H спектре в виде синглета идентифицирован сигнал протонов метиленовой группы (-N-CH₂-) с химическим сдвигом δ = 2,4 м.д. Сигнал протонов NH₂ представлен с химическим сдвигом при δ = 3,7 м.д., а сигнал протона NH группы обнаружен при δ = 8,1 м.д.

Установлено, что непредельные кремнийсодержащие оксираны (I-IV) легко вступают в реакцию с различными электрофильными и нуклеофильными реагентами по кратной связи и оксирановому циклу с образованием карбо- и гетероциклических соединений. В частности, показано, что взаимодействие оксиранов (I, II) с ацетоном протекает при комнатной температуре в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием 1,3-диоксолановых соединений (IX, X) с выходами 70-80%, а реакция их с тиомочевинной протекает с заменой оксиранового кислорода серой, приводя к получению соответствующих тиранов (XI, XII), по схеме:



Строение синтезированных гетероциклических соединений (IX-XII) подтверждено изучением их ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах 1,3-диоксоланов (IX, X) присутствуют полосы поглощения в области 1130, 1055-1080 см⁻¹, характерные для колебаний 1,3-диоксоланового кольца. В ИК спектрах тиранов (XI, XII), наряду с другими полосами, обнаружена полоса поглощения при 3000 см⁻¹, характерная для тиранового кольца. В спектре ПМР соединения (XI, XII) имеется сигнал при δ = 2,27 м.д., свойственный метиленовым протонам тиранов фрагмента.

Таким образом, следует отметить, что соединения, полученные на основе кремнийсодержа-

щих глицидиловых эфиров, являются весьма реакционно-способными соединениями и, как будет показано ниже, могут быть использованы не только в органическом синтезе, но и в качестве аппретов в полимер-минеральных композитах.

2. *Свойства аппретированных нанокомпозитов.* Для примера в качестве аппрета предварительно использовали один из синтезированных нами кремнийорганических соединений - **4,4-диметил-1-метилдиэтилсиллил-5-окса-7,8-эпоксиоктан (ДИМЭТОЭП) (I)** Представлялось интересным выяснить, насколько эффективными являются синтезированные аппреты при оценке физико-механических характеристик нанокомпозитов на основе ПЭВП и кварцевой муки (КМ).

В табл. 1 приводятся результаты аналитического исследования свойств нанокompозитов в зависимости от концентрации аппрета и наночастиц. Из сопоставительного анализа данных, представленных в этой таблице, можно установить, что аппрет оказывает существенное влияние на улучшение свойств нанокompозитов. По мере увеличения концентрации ДИМЭТОЭП в составе ненаполненного ПЭВП от 0,2 до 0,7% от массы полимера

можно установить, что наиболее оптимальными свойствами обладают образцы с 0,3% содержанием аппрета. Более высокая концентрация аппрета в составе ПЭВП нежелательна, так как он в этом случае ведет себя, как пластификатор, способствующий ослаблению надмолекулярной структуры, а соответственно, прочностных характеристик нанокompозитов.

Таблица 1

Влияние концентрации ДИМЭТОЭП на физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПЭВП+КМ

Table 1. Influence of DIMETOEP concentration on the physico-mechanical properties of nanocomposites based on HDPE + KM

№	Состав композита, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости на изгиб, МПа	ПТР, г/10 мин,
1	ПЭВП	31,0	580	1210	0,50
2	ПЭВП+0,2А	31,3	580	1222	0,51
3	ПЭВП+0,3А	32,9	590	1256	0,59
4	ПЭВП+0,5А	32,2	590	1218	0,72
5	ПЭВП+0,7А	30,2	590	1190	0,93
6	ПЭВП+5КМ	33,4	535	1234	0,45
7	ПЭВП+10КМ	32,8	210	1296	0,28
8	ПЭВП+20КМ	28,7	95	1322	0,13
9	ПЭВП+30КМ	25,2	35	1410	0,06
10	ПЭВП+5КМ+1,0А	33,2	550	1287	0,64
11	ПЭВП+5КМ+2,0А	34,6	575	1321	0,92
12	ПЭВП+5КМ+3,0А	33,8	515	1305	1,16
13	ПЭВП+10КМ+1,0А	34,7	250	1372	0,52
14	ПЭВП+10КМ+2,0А	38,5	295	1658	0,87
15	ПЭВП+10КМ+3,0А	35,3	270	1565	1,02
16	ПЭВП+20КМ+1,0А	29,9	125	1378	0,27
17	ПЭВП+20КМ+2,0А	31,2	175	1455	0,52
18	ПЭВП+20КМ+3,0А	31,5	155	1510	0,88
19	ПЭВП+30КМ+1,0А	26,6	50	1523	0,15
20	ПЭВП+30КМ+2,0А	28,5	75	1645	0,44
21	ПЭВП+30КМ+3,0А	29,7	90	1698	0,55

Примечание: *КМ- кварц молотый, А- аппрет

Note: * KM - ground quartz, A - sizing

Раздельное исследование влияния концентрации КМ (без аппрета) на свойства показало, что при ее концентрации свыше 5,0% масс. наблюдается ухудшение всех характеристик нанокompозитов за исключением модуля упругости на изгиб. Есть основание полагать, что при использовании наноразмерных наполнителей максимальное значение разрушающего напряжения наступает, как правило, при их относительно низких концентрациях. По-видимому, наночастицы способствуют формированию в расплаве полимеров гетерогенных центров зародышеобразования, которые, в конечном счете, способствуют формированию в кристаллических полимерах мелкосферолитной надмолекулярной структуры. При более высокой

концентрации наночастиц часть их расходуется на создание гетерогенных центров зародышеобразования, а оставшая часть, в процессе роста сферолитов, выталкивается в межсферолитное пространство – аморфную область. Аморфная область преимущественно состоит из «проходных макроцепей», которые играют существенную роль в формировании прочности образца в процессе одноосного удлинения. По мере накопления наночастиц в межсферолитном пространстве последние снижают конформационную подвижность проходных цепей, способствуя тем самым ухудшению относительного удлинения композитов [11].

Согласно данным, представленным в табл. 1, можно заметить, что введение аппрета

(ДИМЭТОЭП) в состав нанокомпозитов приводит к заметному улучшению их свойств. При 5,0 и 10 % масс. содержании наночастиц максимальные значения разрушающего напряжения достигается при 2,0 % масс. содержании аппрета от массы наполнителя. Однако, при более высокой концентрации наполнителя оптимальное содержание аппрета доходит до 3,0 % масс. Поэтому в каждом

Таблица 2

Влияние различных типов кремнийорганических соединений на основные физико-механические свойства нанокомпозитов ПЭВП+10% КМ +2% аппрета

Table 2. Influence of various types of organosilicon compounds on main physico-mechanical properties of nanocomposites HDPE + 10% and CM + 2% of sizing

Номера используемых аппретов	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости на изгиб, МПа	ПТР, г/10 мин.
I	38,5	295	1658	0,87
II	35,5	325	1510	0,94
III	37,7	315	1623	1,02
IV	36,8	240	1533	0,75
V	37,0	275	1518	0,81
VI	38,4	255	1756	0,95
VII	38,7	265	1780	1,03
VIII	37,9	250	1712	1,07
IX	39,0	285	1845	0,99
X	36,8	310	1514	1,12
XI	38,5	310	1733	0,89
XII	38,2	305	1745	0,88

конкретном случае нужен индивидуальный подход к выбору типа и концентрации аппрета. В рассматриваемом случае наиболее оптимальным соотношением компонентов, предопределившим относительно высокие значения прочностных свойств, является образец (14) из табл. 1 следующего состава: ПЭВП+10%КМ+2,0% аппрета. Следует при этом отметить, что во всех случаях аппретированные нанокомпозиты характеризуются сравнительно высокими значениями ПТР.

Ниже в табл. 2 на примере этого образца (14), только с различными синтезированными аппретатами приводятся результаты исследования физико-механических характеристик нанокомпозитов на их основе. Сопоставительный анализ данных этой таблицы показывает, что относительно высокими физико-механическими свойствами характеризуются нанокомпозиты, в которых в качестве аппрета используется 2-метил-5-метилдиэтил-силлил-2-(метиленокси-1,3-диоксолано)-пентан (IX).

Таким образом, синтез новых типов кремнийорганических соединений позволил всесторонне подойти к изучению проблемы аппретирования наночастиц. Установленные закономерности изменения свойств дают возможность получить достаточно емкую информацию относительно механизма действия аппретов на поверхности наночастиц. Введение синтезированных аппретов в состав нанокомпозитов способствует существенному улучшению их основных физико-механических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Вишняков Л.Р., Петропольский В.С., Морозова В.Н. Нанокомпозиты на полимерной основе. *Вестн. инж. акад. Украины*. 2013. № 3-4. С. 202-205.
2. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. *Пласт. массы*. 2016. № 1-2. С. 49-57.
3. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов. *Нанотехника*. 2006. № 3(7). С. 27-35.
4. Стадничук М.Д., Воропаева Т.И. Кремнийсодержащие 1,3-алкадиены и их функциональные производные в органическом синтезе. *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 1. С. 28-50.
5. Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И. Взаимодействие алициклических эпоксидных соединений с кислородсодержащими нуклеофильными реагентами. *ЖОрХ*. 2006. Т. 42. Вып. 3. С. 327-354.
6. Велиев М.Г., Ищенко Н.Я., Чалабиева А.З. Изучение модифицирующих свойств некоторых эпоксидных соединений ацетиленового ряда. *Пласт. массы*. 2007. № 10. С. 21-22.

1. Vishnyakov L.R., Petropolskiy V.S., Morozova V.N. Nanocomposites based on polymer. *Vest. Inzh. Acad. Ukrainy*. 2013. N 3-4. P. 202-205 (in Russian).
2. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S. Nanostructured composites and polymer materials science. *Plastich. massy*. 2016. N 1-2. P. 49-57 (in Russian).
3. Kodolov V.I., Khokhryakov N.V., Kuznetsov A.P. On the mechanism of the influence of nanostructures on structurally changing media during the formation of "intelligent" composites. *Nanotekhnika*. 2006. N 3(7). P. 27-35 (in Russian).
4. Stadnichuk M.D., Voropaeva T.I. Silicon-containing 1,3-alkadienes and their functional derivatives in organic synthesis. *Usp. Khim.* 1995. V. 64. N 1. P. 28-50 (in Russian).
5. Kasyan L.I., Kasyan A.O., Okovity S.I. Interaction of alicyclic epoxy compounds with oxygen-containing nucleophilic reagents. *Zhurn. Org. Khim.* 2006. V. 42. N 3. P. 327-354 (in Russian).
6. Veliev M.G., Ishchenko N.Ya., Chalabieva A.Z. Study of the modifying properties of some epoxy compounds of the acetylene series. *Plastich. Massy*. 2007. N 10. P. 21-22 (in Russian).

7. **Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Ищенко Н.Я., Аскеров О.В.** Исследование модифицирующих свойств некоторых функциональнозамещенных кремнийорганических соединений. *Пласт. массы*. 2005. № 10. С. 24-25.
8. **Кахраманов Н.Т., Курбанова Р.В., Кахраманлы Ю.Н.** Состояние проблемы получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров. *Журн. Евразийских Союз Ученых*. 2016. Т. 6. № 27. С. 112-118.
9. **Сильверстейн Р., Баслер Г., Моррил Т.** Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир. 1997. 590 с.
10. **Плеханова Н.С., Иванов В.В., Копылов В.М., Киреев В.В.** Гидролитическая поликонденсация октилтриэтоксисилана при кислотном катализе. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2004. Т. 46. № 7. С. 688-692.
11. **Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mammadli U.M., Martinova Q.S.** Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. *Am. Scientific J.* 2016. N 4 (4). P. 60-65.
7. **Veliev M.G., Chalabieva A.Z., Ishchenko N.Ya., Askerov O.V.** Investigation of the modifying properties of some functionally substituted organosilicon compounds. *Plastich. massy*. 2005. N 10. P. 24-25 (in Russian).
8. **Kakhramanov N.T., Gurbanova R.V., Gahramanly Yu.N.** The state of the problem of obtaining, investigating and using silicone polymers. *J. Eur. Soyuz Uchenykh*. 2016. V. 6. N 27. P. 112-118 (in Russian).
9. **Silversteyin P, Basler G, Morrill T.** Spectrometric identification of organic compounds. M.: Mir. 1997. 590 p. (in Russian).
10. **Plekhanova N.S., Ivanov V.V., Kopylov V.M., Kireev V.V.** Hydrolytic polycondensation of octyltriethoxysilane in acid catalysis. *Vysokomolek. Soed. Ser. A*. 2004. V. 46. N 7. P. 688-692 (in Russian).
11. **Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mammadli U.M., Martinova Q.S.** Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. *Am. Scientific J.* 2016. N 4(4). P. 60-65.

Поступила в редакцию 31.08.2017
Принята к опубликованию 27.11.2017

Received 31.08.2017
Accepted 27.11.2017