

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КЛИНОПТИЛЛОЛИТА И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Н.Т. Кахраманов, Н.С. Косева, Р.В. Курбанова, И.В. Байрамова,
Н.Б. Арзуманова, А.Д. Исмайылзаде

Наджаф Тофик оглы Кахраманов*, Илаха Вилаят гызы Байрамова, Нушаба Баба гызы Арзуманова
Лаборатория механохимической модификации и переработки полимеров, Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, ул. Самеда Вургуна, 124, Сумгайыт, Азербайджан, AZ5004
E-mail: najaf1946@rambler.ru*, arzumanova-nushaba@rambler.ru, ilahe.bayramova@sokar.az

Нели Стоянова Косева

Лаборатория фосфорсодержащих полимеров и мономеров, Институт полимеров АН Болгарии, ул. Акад. Георги Бончев, бл. 103, София, Болгария, 1113
E-mail: office@polymer.bas.bg

Рена Вагиф гызы Курбанова

Кафедра химии и технологии неорганических веществ, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, просп. Азадлыг 20, Баку, Азербайджан, AZ1010
E-mail: rena72@yandex.ru

Ариф Джафар оглы Исмайылзаде

Секция «Петрология», Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 119, Баку, Азербайджан, AZ1143
E-mail: arifismail@exite.com

В работе приводятся результаты исследования влияния концентрации клиноптиллолита, напряжения сдвига и температуры на эффективную вязкость, скорость сдвига и энергию активации вязкого течения нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности. Показано, что в составе природного минерала содержится каолинит или наноглина. В процессе диффузии макроцепей в межслоевое пространство наноглины, последняя распадается и имеющиеся там поверхностно-активные вещества, обменные катионы или анионы, стеараты мигрируют в полимерную матрицу и затем, как агенты смазки способствуют улучшению текучести расплава нанокompозита. Впервые показано, что природные минералы Азербайджана относятся к числу бифункциональных наполнителей, способствующих усилению полимерных композитов и одновременно улучшению текучести их расплава. Реологические исследования проводили на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) в температурном диапазоне расплава 190-250 °С и в интервале нагрузок – 2,16 – 21,6 кг. Размер наночастиц композитов определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz Германия, который изменялся в интервале 14-110 нм. Наночастицы клиноптиллолита получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 28000 об/мин. Определены кривые течения нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и клиноптиллолита. Установлено, что введение 5%мас. клиноптиллолита способствует повышению скорости сдвига в 2,62 раза. Приводятся результаты исследования влияния концентрации клиноптиллолита на реологические и физико-механические характеристики нанокompозитов. Показано, что при повышении концентрации клиноптиллолита в полимерной матрице от 5 до 15% масс. скорость сдвига несколько снижается, но остается выше, чем у исходного полиолефина.

Ключевые слова: реология, разрушающее напряжение, вязкость, скорость сдвига, сополимер, наполнитель, композит

RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITES BASED ON CLINOPTILOLITE AND LINEAR POLYETHYLENE OF LOW DENSITY

N.T. Kakhramanov, N.S. Koseva, R.V. Kurbanova, I.V. Bayramova, N.B. Arzumanova, A.C. Ismailzade

Najaf T. Kakhramanov*, Ilaha V. Bayramova, Nushaba B. Arzumanova

Laboratory of Mechano-Chemical Modification and Processing of Polymers", Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, S. Vurgun st., 124, Sumgayit, AZ5004, Azerbaijan
E-mail: najaf1946@rambler.ru*, ilahe.bayramova@sokar.az, arzumanova-nushaba@rambler.ru

Neli S. Koseva

Laboratory of Phosphorus-Containing Polymers and Monomers, Institute of Polymers of the Bulgarian Academy of Sciences, Acad. Georgi Bonchev st.,103, Sofia, 1113, Bulgaria
E-mail: office@polymer.bas.bg

Rena V. Kurbanova

Chair of Chemistry and Technology of Inorganic Substances, Azerbaijan State University of Oil and Industry, prosp. Azadlig, 20, Baku, AZ1010, Azerbaijan
E-mail: rena72@yandex.ru

Arif D. Ismayilzade

Section "Petrology", Institute of Geology and Geophysics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Pr. G. Javid, 119, Baku, AZ1143, Azerbaijan
E-mail: arifismail@exite.com

In the paper the results of the study of the influence of clinoptilolite concentration, shear stress and temperature on the effective viscosity, shear rate and activation energy of the viscous flow of nanocomposites based on linear low-density polyethylene were presented. It was shown that the in the composition of the natural mineral contains kaolinite or nanoclay. During the diffusion of macro chains into the interlayer space of nanoclays, the latter decays and the surfactant, exchanged cations or anions, stearates present there, as a result migrate into the polymer matrix and then, as lubricants, improve the flowability of the melt of the nanocomposite. For the first time it was shown that natural minerals of Azerbaijan belong to the number of bifunctional fillers, which contribute to the enhancement of polymer composites and, at the same time, improve the flowability of their melt. Rheological studies were carried out on the MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Italy) capillary rheometer in the temperature range of 190-250 °C and the load of 2.16 - 21.6 kg. The size of the nanoparticles of the composites was determined using the device model of STA PT1600 Linseiz, Germany, which varied from 14 to 110 nm. The nanoparticles of clinoptilolite were obtained in the analytical mill A-11 at the maximum rotor speed of 28,000 rpm. Flow curves of nanocomposites based on linear low density polyethylene and clinoptilolite were determined. It was established that introduction of 5% wt. clinoptilolite promotes an increase in shear rate 2.62 times. The results of the study of the influence of clinoptilolite concentration on the rheological and physico-mechanical characteristics of nanocomposites were presented. It was shown that when the concentration of clinoptilolite in the polymer matrix increases from 5 to 15wt% the shear rate is somewhat reduced, but remains higher than that of the initial polyolefin.

Keywords: rheology, breaking stress, viscosity, shear rate, copolymer, filler, composite

Для цитирования:

Кахраманов Н.Т., Косева Н.С., Курбанова Р.В., Байрамова И.В., Арзуманова Н.Б., Исмайлзаде А.Д. Реологические характеристики нанокомпозитов на основе клиноптиллолита и линейного полиэтилена низкой плотности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 106–113

For citation:

Kakhramanov N.T., Koseva N.S., Kurbanova R.V., Bayramova I.V., Arzumanova N.B., Ismailzade A.C. Rheological characteristics of nanocomposites based on clinoptilolite and linear polyethylene of low density. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 106–113

Несмотря на большое число работ, посвященных проблеме получения и исследования наполненных композитов на основе полиолефинов, весьма ограничены исследования, касающиеся модификации сополимеров этилена с α -олефинами [1-5]. Эти полимеры относятся к категории пластмасс, именуемых как линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Сополимеризация этилена с 2-5 % масс α -олефина позволяет получить полимерные материалы с уникальным сочетанием технологических и физико-механических характеристик [6-9]. К числу таких α -олефинов относятся бутен-1, пентен-1, гексен-1 и т.д. При этом, по мере увеличения длины бокового заместителя эффективность действия α -олефинов на надмолекулярную структуру и свойства существенно возрастает. Все ограничены исследования, касающиеся изучения влияния наполнителей на реологические свойства вышеуказанных сополимеров [10-12]. Практически остаются неизученными закономерности изменения физико-механических свойств нанокompозитов на их основе, в особенности, когда в качестве наполнителя используется природный минерал клиноптиллолит.

Следует также отметить, что введение природных минеральных наполнителей в состав полиолефинов позволяет решить не только проблему усиления нанокompозитов, но и существенно сказывается на снижении их себестоимости [13-15]. Однако, при этом, как правило, имеет место повышение вязкости расплава композита, что существенным образом создает определенные технологические проблемы, связанные с их переработкой в конкретные виды изделий методами литья под давлением и экструзии. Для улучшения перерабатываемости наполненных композитов обычно в состав полимерной матрицы дополнительно вводят агенты смазки или пластификаторы [16, 17]. Однако, нам впервые удалось выяснить, что введение природного минерала клиноптиллолита в состав полимерной матрицы способствует не только усилению нанокompозитов, но и существенному улучшению текучести их расплава. Введение до 15 % масс. наночастиц сопровождается многократным снижением эффективной вязкости расплава. Поэтому для всестороннего изучения этого феномена представлялось интересным более подробно остановиться на всестороннем исследовании реологических характеристик полимерного нанокompозита.

Для правильного выбора технологического режима переработки подобного типа нанокompозитов необходимо было располагать убедительными данными, характеризующими реологические особенности течения их расплава в зависимости от

температуры, концентрации наполнителя и напряжения сдвига. Проведение исследований в этом направлении позволит целенаправленно подойти к реализации проблем, связанных с переработкой наполненных композитов методами литья под давлением и экструзии.

В связи с этим, целью данной работы является проведение комплекса исследований реологических характеристик нанокompозитов на основе сополимера этилена с бутеном-1 (ЛПЭНП) и выдача рекомендаций по их практическому использованию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном случае в качестве объекта исследования использовали линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) – сополимер этилена с бутеном-1 (СЭБ) марки HD5030SA, который отличается следующими основными свойствами: разрушающее напряжение – 25,5 МПа, относительное удлинение – 850%, теплостойкость по Вика – 140 °С, температура плавления 119 °С.

Клиноптиллолит (КТЛ) Агдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а вероятная кристаллическая – $\text{Ca}_{4,5}\text{Al}_9\text{SiO}_{24}\text{O}_{72}$. Мелкодисперсный клиноптиллолит был представлен Институтом Геологии и Геофизики НАН Азербайджана.

Наночастицы КТЛ получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 28000 об/мин.

Размер наночастиц композитов, который изменялся в интервале 14-110 нм, определяли на приборе модели STA RT1600 Linseiz (Германия).

Наночастицы вводили в состав ЛПЭНП на вальцах при температуре 180-190 °С в течение 7 мин.

Реологические исследования полимерных материалов проводили на капиллярном реометре MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) в температурном диапазоне расплава 190-250 °С и в интервале нагрузок – 2,16-21,6 кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общеизвестно, что для первичной оценки реологических особенностей синтезированных промышленных термопластичных полимеров в качестве основного технологического показателя используют, как правило, показатель текучести расплава (ПТР), который дает возможность предопределить его марочный ассортимент. Именно этот показатель позволяет различить экструзионную марку пластика от литьевой. Однако, когда речь идет о научном подходе к оценке текучести расплава, использование этого показателя оказывается недостаточным, а в ряде случаев создает не со-

всем верное представление о закономерности течения полимерных композитов, и в особенности нанокомпозитов.

Проведение комплекса реологических исследований нанокомпозитов в широком диапазоне температур и напряжений сдвига позволяет исследователю шире и глубже взглянуть на те процессы, которые имеют место в расплаве. Наряду с этим, использование наночастиц вносит новый вклад в оценку структуры и свойств композитных материалов.

По мнению ряда ученых, улучшение свойств нанокомпозитов определяется тем, что наночастицы взаимодействуют между собой и с матрицей иначе, чем крупные частицы. Расстояние, на котором происходит это взаимодействие, соизмеримо с размером самих частиц [18].

На рис. 1 приводятся кривые течения нанокомпозитов на основе ЛПЭНП, которые однозначно подтверждают, что введение 5,0 масс. % КТЛ приводит при 190 °С к существенному повышению скорости сдвига, примерно в 2,62 раза, а при 250 °С в 1,41 раза. Для того, чтобы интерпретировать обнаруженные закономерности, нами методом рентгенофазового анализа был идентифицирован состав КТЛ. В составе КТЛ было установлено наличие 12 % масс. каолинита или наноглины, которая, как известно, характеризуется слоистой структурой. Слоистая структура наноглин характеризуется тем, что под влиянием напряжения сдвига и термического воздействия в расплаве происходит интеркаляция макроцепей в коридоры межслоевого пространства. Такое вторжение макроцепей во внутренний объем наночастиц в ряде случаев завершается «экслоированием» наноглины, т.е. разрушением наноструктуры на более мелкие минеральные частицы. Это обстоятельство довольно подробно освещено в литературе для глиносодержащих полимеров и в данном случае определяется влиянием гидрофильно-гидрофобного баланса клиноптиллолита на способность к формированию интеркалированного нанокомпозита, который, собственно, может определенным образом повлиять на улучшение текучести расплава нанокомпозита [9, 19, 20].

Полагаем, что в межслоевом пространстве наноглины имеются полярные жидкости (глицерин), обменные катионы, анионы или поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые в процессе эксфолирования ее структуры мигрируют в полимерную матрицу и подобно агенту смазки способствуют существенному улучшению текучести расплава нанокомпозитов.

Для большей наглядности на рис. 2 а,б в логарифмических координатах приводятся зависимости вязкости расплава исходного ЛПЭНП и его на-

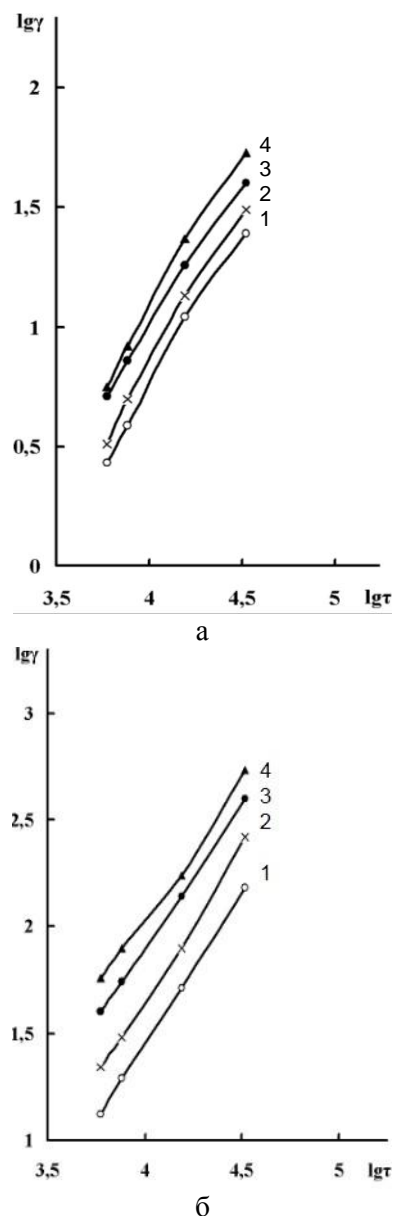


Рис. 1. Кривые течения ЛПЭНП (а) и ЛПЭНП+5%масс. КТЛ (б) при температуре: 1 – 190 °С; 2 – 210 °С; 3 – 230 °С; 4 – 250 °С
Fig. 1. Flow curves of the LPLD (a) and LPLD + 5% CTL (б) at the temperature of: 1 – 190 °С; 2 – 210 °С; 3 – 230 °С; 4 – 250 °С

нокомпозита от скорости сдвига. Сопоставляя полученные результаты на этом рисунке, можно установить, что для ЛПЭНП при относительно больших скоростях сдвига наиболее отчетливо проявляется область наименьшей ньютоновской вязкости. Эта область характеризуется тем, что вязкость практически не зависит от скорости течения, т.е. кривые становятся параллельными оси абсцисс. В случае нанокомпозита эта область не проявляется. Это обстоятельство имеет важное значение, так как позволяет утверждать, что наночастицы КТЛ оказывают существенное влияние на процесс агломе-

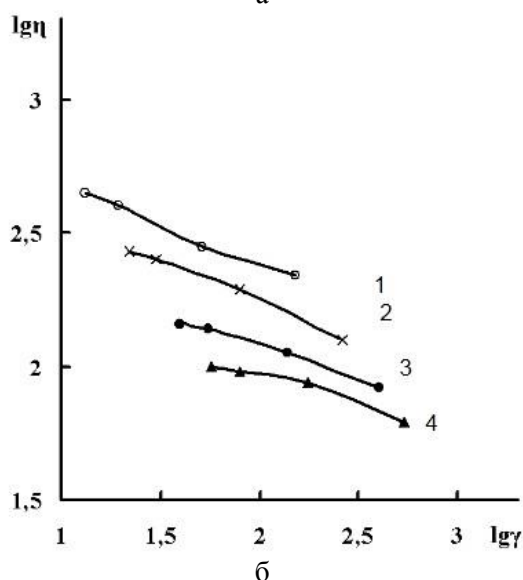
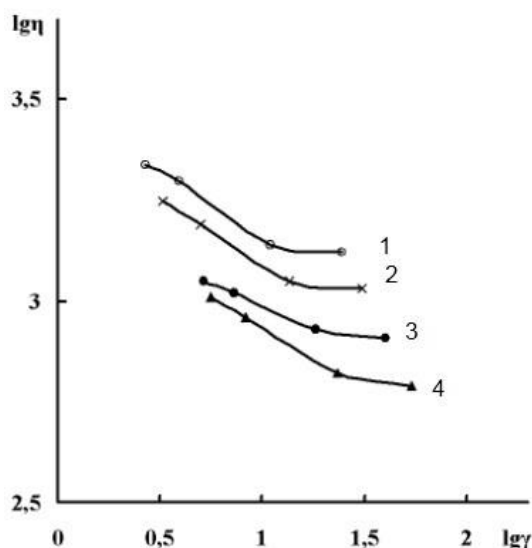


Рис. 2. Зависимость вязкости расплава исходного ЛПЭНП (а) и нанокompозита ЛПЭНП+5% масс. КТЛ от скорости сдвига при различных температурах: 1 – 190 °С; 2 – 210 °С; 3 – 230 °С; 4 – 250 °С

Fig. 2. The dependence of the melt viscosity of the initial LPLD (а) and the nanocomposite of LPLD + 5% wt. of CTL on the shear rate at different temperatures: 1 – 190 °С; 2 – 210 °С; 3 – 230 °С; 4 – 250 °С

рации и формирования устойчивых первичных структур в расплаве нанокompозита. В результате термомеханического воздействия происходит структурное течение расплава, выражающееся в изменении соотношения скоростей разрушения и восстановления агломератов. Следует принять во внимание и то обстоятельство, что наночастицы, подобно структурообразователю, способны к формированию гетерогенных структур. Возникновение подобных структур характерно для наночастиц и происходит в результате ориентации макроцепей на развитой поверхности наночастиц. С другой

стороны, следует принять во внимание и то, что, чем меньше размеры наночастиц, тем больше вероятность их соизмеримости с микроструктурами полимерной матрицы в расплаве. Наряду с этим, сами макроцепи полимерной матрицы в результате термофлуктуационных и самоориентационных процессов способны самостоятельно формировать первичные структуры в расплаве полимерной матрицы. Чем выше температура опыта, тем выше скорость разрушения агломератов, и, следовательно, текучесть расплава полимерной матрицы.

Таблица 1

Влияние концентрации клиноптиллолита на физико-механические свойства нанокompозитов на основе ЛПЭНП+КТЛ

Table 1. Influence of clinoptilolite concentration on the physico-mechanical properties of nanocomposites based on LPLD + CTL

№	Состав полимерного композита (ЛПЭНП + % КТЛ)	Теплостойкость, °С	Температура начала кристаллизации, °С	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
1	ЛПЭНП	110	114	25,5	850
2	ЛПЭНП+1,0	110	114	31,9	850
3	ЛПЭНП+5,0	110	114	29,8	755
4	ЛПЭНП+10,0	111	115	30,2	245
5	ЛПЭНП+15,0	111	115	30,8	210
6	ЛПЭНП+20,0	112	116	31,3	105
7	ЛПЭНП+30,0	112	116	31,8	85
8	ЛПЭНП+40,0	113	117	24,8	15

Подтверждением сказанному являются результаты исследования влияния наночастиц на физико-механические свойства композитов, которые представлены в табл. 1. Анализируя данные, представленные в таблице, можно заметить, что с увеличением концентрации КТЛ наблюдается тенденция к повышению теплостойкости. Улучшение теплостойкости нанокompозитов однозначно доказывает сам факт существования удовлетворительного адгезионного контакта между полимерной матрицей и поверхностью наночастиц. Вместе с тем, с увеличением концентрации КТЛ наблюдается синхронное возрастание температуры кристаллизации и теплостойкости нанокompозитов. Возрастание температуры кристаллизации нанокompозита с ростом концентрации КТЛ подтверждает ранее высказанное предположение о формировании в расплаве полимерной матрицы гетерогенных центров зародышеобразования. В процессе охлаждения расплава нанокompозита от 210 до 20 °С в начальный момент кристаллизуются сформированные наночастицами гетерогенные центры зародышеобразования. Далее

этот процесс кристаллизации завершают гомогенные центры зародышеобразования (агломераты), образованные в результате самоориентации между собой макросегментов полимерной матрицы.

Кристаллизацию нанокомпозитов изучали на dilatометре методом ступенчатого охлаждения образцов от 210 до 20 °С и постоянной нагрузке. По результатам экспериментальных исследований нанокомпозитов кристаллизация, т.е. фазовый переход первого рода, как правило, протекает в узком температурном интервале 2-5 °С, а для исходного ЛПЭНП в интервале 1-3 °С. Следует отметить также, что согласно данным табл. 1, введение 1,0 % масс. КТЛ способствует всплеску разрушающего напряжения до 31,9 МПа при сохранении относительного удлинения без изменения. Возможно, что в данном случае наночастицы КТЛ можно рассматривать, как активный структурообразующий агент композитного материала. Дальнейшее повышение концентрации КТЛ приводит лишь к незначительному изменению разрушающего напряжения и сохранению его значения вплоть до 30 % масс. содержания наполнителя. Относительное удлинение в этом диапазоне снижается по мере увеличения концентрации наночастиц, но при этом нанокомпозиты сохраняют свою пластичность. При 40 % масс. наполнении нанокомпозита наблюдается резкое снижение разрушающего напряжения и относительного удлинения образцов. Ухудшение относительного удлинения нанокомпозитов с ростом концентрации КТЛ свидетельствует о том, что в процессе роста кристаллов полимерной матрицы основная масса наполнителя вытесняется в межсферолитную или аморфную область. По мере накопления наночастиц в аморфных областях они сперва армируют аморфную область. Однако, при очень больших концентрациях наполнителя они затрудняют конформационную подвижность «проходных цепей» в процессе одноосного растяжения, способствуя тем самым хрупкому разрушению нанокомпозитов. Иначе говоря, межфазная область – это армирующая зона нанокомпозитов, которая в зависимости от концентрации наночастиц и типа полимерной матрицы, может улучшать или ухудшать их прочностные показатели. Однако, в нанокомпозитах эта закономерность не соблюдается. Так, например, из табл. 1 отчетливо можно установить, что резкое снижение разрушающего напряжения и относительного удлинения проявляется у образцов только при 40 % масс. содержании наночастиц. Совершенно очевидно, что наноразмерные наполнители по сравнению с обычными мелкодисперсными совершенно иначе проявляют свои характерные особенности в полимерной матрице.

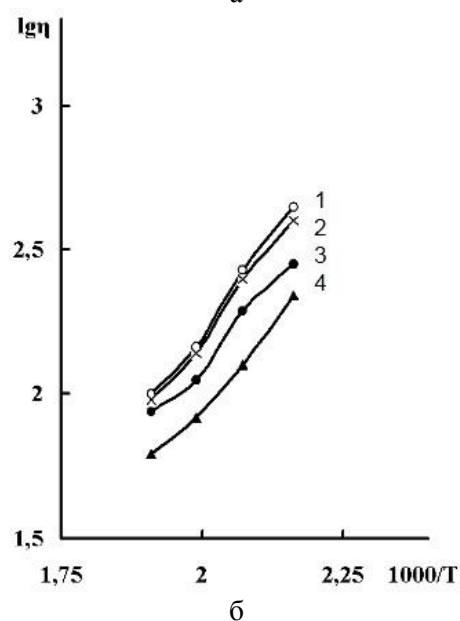
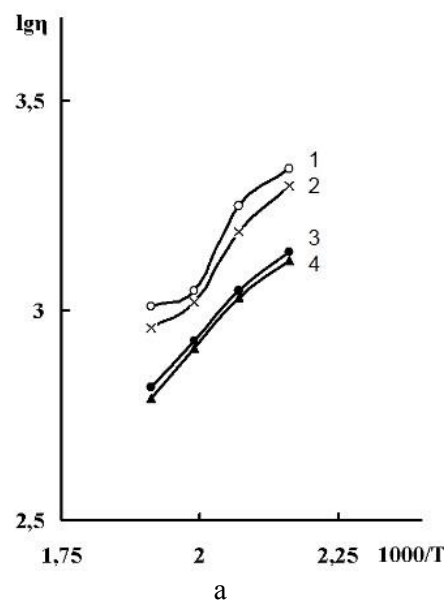


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости расплава от температуры в полулогарифмических координатах для исходного ЛПЭНП (а) и нанокомпозита ЛПЭНП +5%масс. КТЛ (б): 1 – 190 °С; 2 – 210 °С; 3 – 230 °С; 4 – 250 °С
Fig. 3. The temperature dependence of melt viscosity on the temperature in semi logarithmic coordinates for the initial LPLD (a) and LPLD + 5% wt. of CTL nanocomposite (б): 1 – 190 °С; 2 – 210 °С; 3 – 230 °С; 4 – 250 °С

Принимая во внимание, что вязкость расплава весьма чувствительна к изменению температуры, представлялось интересным более подробно остановиться на исследовании этой зависимости. Для этого на рис. 3 а,б для исходного ЛПЭНП (рис. 3 а) и нанокомпозита ЛПЭНП + 5 % масс. КТЛ (рис. 3 б) приводятся температурные зависимости вязкости в аррениусовских координатах. По наклону этих кривых представляется возможным определить

энергию активации вязкого течения нанокомпозитов. И поскольку часть приведенных на этом рисунке зависимостей имеет криволинейную форму, будет правильно утверждать о «мгновенной» или «кажущейся» энергии активации вязкого течения. Согласно полученным результатам исследования, энергия активации вязкого течения исходного ЛПЭНП и нанокомпозитов изменяется в пределах 49,0-55,0 кДж/моль.

В табл. 2 представлены результаты исследования зависимости скорости сдвига и вязкости расплава нанокомпозитов от концентрации КТЛ.

Анализируя экспериментальные данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что введение 5 масс.% КТЛ в состав ЛПЭНП сопровождается резким увеличением скорости сдвига и снижением вязкости расплава нанокомпозитов. Дальнейшее повышение концентрации КТЛ до 15 масс.% приводит к некоторому снижению скорости сдвига и повышению вязкости расплава. Однако, независимо от концентрации КТЛ значение скорости сдвига всегда оказывается выше, чем у исходного ЛПЭНП. Вязкость расплава нанокомпозитов оказывается ниже, чем исходной полимерной матрицы.

Таблица 2

Зависимость вязкости расплава и скорости сдвига от концентрации и размера высокодисперсных частиц КТЛ в композите на основе ЛПЭНП при различных температурах (при $lg\tau = 4,19$)
Table 2. The dependence of the melt viscosity and shear rate on concentration and size of finely dispersed particles of clinoptilolite in the composite on the basis of LPLD at different temperatures (at $lg\tau = 4.19$)

№ №	Состав композита, масс. %	Скорость сдвига, $lg\dot{\gamma}$				Вязкость расплава, $lg\eta$			
		190 °С	210 °С	230 °С	250 °С	190 °С	210 °С	230 °С	250 °С
1	ЛПЭНП	1,04	1,13	1,26	1,37	3,14	3,05	2,93	2,82
2	ЛПЭНП+5% НКТЛ	1,71	1,90	2,14	2,24	2,45	2,29	2,05	1,94
3	ЛПЭНП+15% НКТЛ	1,29	1,44	1,83	1,97	2,89	2,74	2,36	2,22
4	ЛПЭНП+5%КТЛ*	1,21	1,43	1,76	1,89	2,98	2,76	2,43	2,30
5	ЛПЭНП+15%КТЛ*	1,12	1,33	1,65	1,79	3,07	2,86	2,54	2,40

Примечание: НКТЛ - наночастицы КТЛ до 110 нм; КТЛ* - частицы с размером 2 – 10 мкм
 Note: НКТЛ – nanoparticles of КТЛ up to 110 nm; КТЛ* - particles with the size of 2-10 μm

Из сопоставительного анализа данных, представленных в табл. 2, можно установить, что при использовании частиц КТЛ размером 5-10 мкм реологические характеристики композитов на основе ЛПЭНП несколько отличаются от нанокомпозитов. Эти изменения проявляются в том, что при одной и той же концентрации частиц КТЛ нанокомпозиты характеризуются относительно более высокими значениями скорости сдвига и, соответственно, низкими значениями вязкости расплава. Однако, несмотря на это, в любом случае текучесть расплава наполненных композитов всегда остается выше, чем у исходного ЛПЭНП.

Есть основание полагать, что наноразмерные частицы КТЛ, соизмеримые с первичными кристаллическими образованиями полимерной матрицы, облегчают процесс формирования мелкосферолитных образований, ответственных за улучшение прочностных свойств композитных материалов. Последнее обстоятельство позволяет

утверждать, что независимо от концентрации КТЛ в составе ЛПЭНП последний будет сохранять необходимое для наполненных композитов технологическое преимущество, позволяющее перерабатывать их методами литья под давлением и экструзии.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что, вопреки общепринятым представлениям, введение высокодисперсных частиц КТЛ в состав ЛПЭНП способствует улучшению текучести расплава, обеспечивая возможность проведения переработки полимеров в изделия в более мягком технологическом режиме. Становится очевидным, что природный минерал – клиноптиллолит содержит в своем составе каолинит или наноглину, слоистая структура которого в результате интеркаляции макроцепей полимерной матрицы распадается с выделением органических веществ, выполняющих своеобразную роль агентов смазки, улучшающих его реологические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

<ol style="list-style-type: none"> 1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия. 1990. 240 с. 2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия. 1977. 304с. 3. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. <i>Пласт. массы</i>. 2016. № 1-2. С. 49-57. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Berlin A.A., Wolfson S.A., Oshman V.G. Principles of creating of composite materials. M.: Khimiya. 1990. 240 p. (in Russian). 2. Lipatov Yu.S. Physical chemistry of filled polymers. M.: Khimiya. 1977. 304 p. (in Russian). 3. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mamedli U.M., Arzumanova N.B. Nanostructured composites and polymer materials science. <i>Plast. Massy</i>. 2016. N 1-2. P. 49-57 (in Russian).
---	---

4. **Иванчев С.С., Озерин А.Н.** Наноструктуры в полимерных системах. *Высокомолекул. соед.* 2006. Т. 48. № 8В. С. 1541-1544.
5. **Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.** Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука. 2009. 278 с.
6. **Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г.** Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями. *Пласт. массы.* 2013. № 3. С. 29-32.
7. **Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А.** Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. *Пласт. массы.* 2013. № 10. С. 6-8.
8. **Гайдадин А.Н., Анкудинова Н.В., Навроцкий В.А.** Формирование межфазного слоя в смесевых термоэластопластах на основе олефиновых полимеров. *Пласт. массы.* 2011. № 7. С. 9-12.
9. **Чвалун С.Н., Новокшенова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н.** Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ. *Росс. хим. журн.* 2008. Т. LII. № 5. С. 53-57.
10. **Гордиенко В.П., Сальников В.Г.** Влияние диоксида кремния различной природы на структуру и свойства линейного полиэтилена при УФ-облучении. *Пласт. массы.* 2014. № 5-6. С. 9-13.
11. **Гордиенко В.П., Сальников В.Г.** Действия УФ-облучения на структуру и свойства при повышенной температуре кристаллизующейся системы: линейный полиэтилен-наноразмерный диоксид кремния. *Пласт. массы.* 2013. № 6. С. 5-10.
12. **Симонов-Емельянов И.Д., Апекусов Н.В., Трофимов А.Н. и др.** Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. *Пласт. массы.* 2012. № 6. С. 7-13.
13. **Башоров М.Т., Козлов Г.В., Тленкопачев М.А., Микитаев А.К.** Полимеры как естественные нанокомпозиты: механизм усиления. *Пласт. массы.* 2010. № 12. С. 32-34.
14. **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.
15. **Алиева Р.В., Азизов А.Г., Мартынова Г.С., Кахраманов Н.Т.** Металл-полимерные нанокомпозиты на основе различных полиолефиновых матриц. *Перспектив. материалы.* 2008. Спец. выпуск (6). Ч. 2. С. 207-212.
16. **Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Багирова Ш.Р.** Механо-химический синтез наноструктурированных полимерных композитов. *Сб. трудов Международ. науч. конф.* Гомель: ИММС НАН Белоруссии. 2015. С. 33.
17. **Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т., Музафаров А.М., Кахраманлы Ю.Н.** Механо-химический синтез и исследование гибридных нанокомпозитов на основе полипропилена и каолина. *Перспектив. материалы.* 2018. № 4. С. 40-48.
18. **Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Мамедли У.М., Ляляева Р.Н., Гулиев А.М.** Физико-механические свойства нано-композитов на основе блок-сополимера пропилен-этилен. *Химич. пробл.* 2017. № 2. С. 167-172.
19. **Петрюк И.П.** Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах. *Пласт. массы.* 2014. № 5-6. С. 7-9.
20. **Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В.** Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6, полученных смешением в расплаве. *Пласт. массы.* 2013. № 5. С. 39-43.
4. **Ivanchev S.S., Ozerin A.N.** Nanostructure in polymeric systems. *Visokomolek. Soedineniya.* 2006. V. 48. N 8B. P. 1541-1544 (in Russian).
5. **Mikitayev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** The polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications. M.: Nauka. 2009. 278 p. (in Russian).
6. **Shitov D.Yu., Kravchenko T.P., Osipchik V.S., Rakov E.G.** Composites on the basis of polypropylene with carbon nanofillers. *Plast. Massy.* 2013. N 3. P. 29-32 (in Russian).
7. **Olkhov A.A., Rumyantsev B.M., Golshttrakh M.A.** Structural parameters of the polymeric composite on the basis of polyethylene and nanocrystal silicon. *Plast. Massy.* 2013. N 10. P. 6-8 (in Russian).
8. **Gaydadin A.N., Ankudinova N.V., Navrotskiy V.A.** Interfacial layer formation in admixed thermoelastoplastics on the basis of olefinic polymers. *Plast. Massy.* 2011. N 7. P. 9-12 (in Russian).
9. **Chvalun S.N., Novokshonova L.A., Korobko A.P., Brevnov P.N.** Polymer-silicate nanocomposites: physical and chemical aspects of synthesis by in situ polymerization. *Ros. Khim. zhurn.* 2008. V. LII. N 5. P. 53-57 (in Russian).
10. **Gordienko V.P., Salnikov V.G.** Influence of dioxide of silicon of the various nature on structure and property of linear polyethylene at the UV-irradiation. *Plast. Massy.* 2014. N 5-6. P. 9-13 (in Russian).
11. **Gordienko V.P., Salnikov V.G.** UV-irradiation actions on structure and properties at elevated temperature of crystallising system: linear polyethylene-nano-size silicon dioxide. *Plast. Massy.* 2013. N 6. P. 5-10 (in Russian).
12. **Simonov-Emelyanov I.D., Apekisimov N.V., Trofimov A.N.** Gelation, compositions and properties of dispersible-filled polymeric nanocomposites. *Plast. Massy.* 2012. N 6. P. 7-13 (in Russian).
13. **Bashorov M.T., Kozlov G.V., Tlenkopachev M.A., Mikitaev A.K.** Polymers as natural nano composites: acceleration mechanism. *Plast. Massy.* 2010. N 12. P. 32-34 (in Russian).
14. **Kodolov V.I., Khokhryakov N.V., Kuznetsov A.P.** To the question of 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).
15. **Alieva R.V., Azizov A.G., Martynova G.S., Kakhramanov N.T.** Metal-polymeric nano composites based on different polyolefines matrixes. *Perspektiv. Materialy.* 2008. Spec. iss. (6). P. 2. P. 207-212 (in Russian).
16. **Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Bagirova Sh.R.** Mechano-chemical synthesis of nano structured polymer composites. *Internat. Sci. Conf. Belarus, Gomel: MPRI.* 2015. P. 33 (in Russian).
17. **Kurbanova R.V., Kakhramanov N.T., Muzafarov A.M., Kakhramanly Yu.N.** Mechanochemical synthesis and study of hybrid nano composites based on polypropylene and kaoline. *Perspektiv. Materialy.* 2018. N 4. P. 40-48 (in Russian).
18. **Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T., Mamedli U.M., Lyalyaeva R.N., Guliev A.M.** Physico-mechanical properties of nanocomposites based on the propylene-ethylene block copolymer. *Khimich. probl.* 2017. N 2. P. 167-172 (in Russian).
19. **Petryuk I.P.** Influence of the parameters of the disperse structure on the content of the interphase layer in the filled polymers. *Plast. Massy.* 2014. N 5-6. P. 7-9 (in Russian).
20. **Cherdyntseva S.V., Belousov S.I., Krashennnikov S.V.** Influence of the type of organic montmorillonite modifier on the physico-chemical properties of nano composites based on polyamide-6, obtained by mixing in a melt. *Plast. Massy.* 2013. N 5. P. 39-43 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 15.11.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 11.06.2018