

Реакционная экструзия нанокомпозитов на основе этиленовых сополимеров и минеральных наполнителей

Н. Т. Кахраманов, И. В. Байрамова, А. Д. Гулиев

Исследовано влияние температурного режима реакционной экструзии на основные физико-механические характеристики нанокомпозитов на основе сополимеров этилена с бутиленом и этилена с гексеном и природных минералов — клиноптилолита и везувиана. Установлен оптимальный температурный режим экструзии нанокомпозитов на основе сополимеров этилена и природных минералов. При максимальной температуре экструзии равной 230 °С в дозирующей зоне увеличивается противоток, способствующий увеличению времени нахождения расплава нанокомпозита и соответственно снижению производительности экструдера. Доказана возможность механо-химического синтеза вулканизованных дикумила пероксидом нанокомпозитов на экструдере по монотрем технологии. Найдено, что в результате вулканизации сополимеров, входящих в состав нанокомпозитов на основе сополимеров этилена, наблюдается возрастание разрушающего напряжения до 10 % и снижение относительного удлинения. Увеличение максимальной температуры экструзии в головке экструдера до 230 °С не приводит к появлению противотока. При этом показано, что с повышением температурного режима экструзии вулканизованных нанокомпозитов свыше 200 °С время нахождения расплава в материальном цилиндре практически не претерпевает изменений. Установлена принципиальная особенность влияния химического сшивания на процесс переработки и закономерность изменения свойств нанокомпозитов. Определено влияние процесса вулканизации в расплаве полимерной матрицы на процесс реакционной экструзии, структурные особенности и свойства нанокомпозитов.

Ключевые слова: реакционная экструзия, нанокомпозиты, разрушающее напряжение, относительное удлинение, вулканизация.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-1-58-66

Введение

Известно, что экструзионный метод переработки пластмасс позволяет получить не только конкретные виды конструкционных изделий, но является и эффективным способом модификации полимеров в процессе смешения компонентов смеси [1 – 3]. В рассматриваемом случае такими компонентами являются полимерная матрица на основе сополимер этилена с гексеном (СЭГ) и сополимера этилена с бутиленом (СЭБ), а также природные минералы наноразмерного уровня — клиноптилолит (КТЛ) и везувиан (ВЗ).

Если осуществлять смешение компонентов только на основе полимерной матрицы и природных минералов, то этот процесс следует рассма-

тривать, как экструзионный метод модификации полимеров. В том случае, если дополнительно используются такие сшивающие агенты, как дикумила пероксидом (ПД), то процесс экструзионного смешения следует рассматривать, как механо-химический синтез или реакционное смешение. Преимущество реакционной экструзии заключается в том, что в процессе сшивки нанокомпозитов на основе этиленовых сополимеров СЭБ и СЭГ синтезируются новые типы полимерных материалов, в которых достигается вынужденная совместимость наночастиц с полимерной матрицей. Такая совместимость осуществляется в результате удерживания частиц наполнителя пространственно-сшитыми структурами полимерной матрицы [4, 5].

В технологии переработки пластмасс это довольно сложный процесс, требующий четкого соблюдения температурного режима экструзии, скорости экструзии и времени пребывания материала в реакционной зоне. Следует принимать во внимание и то обстоятельство, что реакционная экструзия может предусматривать получение в конечной стадии нанокмполитов в виде различных погонажных изделий: труб, профилей, пленок или листов. Во-вторых, реакционная экструзия может завершаться процессом гранулирования нанокмполитов. Эти химически модифицированные гранулы нанокмполитов впоследствии могут быть использованы для получения различных видов конструкционных изделий в процессе их переработки методом литья под давлением [5 – 7].

Цель данной работы — оценка новых возможностей реакционной экструзии в получении нанокмполитов и их вулканизированных модификаций.

Экспериментальная часть

СЭГ марки PE6438R имеет следующие свойства: плотность — 0,932 г/см³, разрушающее напряжение — 37,4 МПа, относительное удлинение — 810 %, модуль упругости при изгибе — 712 МПа, температура плавления — 127 °С, теплостойкость по Вика — 115 °С, показатель текучести расплава (ПТР) — 5,12 г/10 мин, степень кристалличности — 75 %.

СЭБ — сополимер этилена с бутиленом обладает следующими свойствами: разрушающее напряжение — 25,5 МПа, относительное удлинение — 400 %, ПТР — 5,6 г/10 мин.

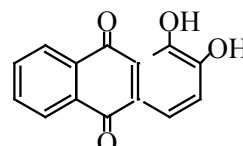
Клиноптилолит (КТЛ) Агдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а вероятная кристаллическая — $\text{Ca}_{4,5}\text{Al}_9\text{SiO}_{24}\text{O}_{72}$. Мелкодисперсный клиноптилолит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

Везувиан (ВЗ) — природный минерал желто-зеленого цвета, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из группы везувиана. Кристаллы везувиана часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Крупные кристаллы обычно находят в известковых скарнах. В данном случае, в качестве природного минерального наполнителя используется Везувиан Кедобекского месторождения Азербайджана следующего состава: $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5 \cdot [\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$.

Стеарат кальция (СК) (молекулярная формула $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{CaO}_4$) — смазочно-стабилизирующая до-

бавка при переработке ПВХ, полиолефинов, полиамида, полистирола, в производстве трубных и кабельных термопластов. Стеарат кальция используют как пластификатор, стабилизатор и поверхностно-активное вещество [8].

Ализарин (АЗ) ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) — 1,2-дигидроксиантрахинон, краситель с молекулярной массой 240,2 и температурой плавления 289 °С. Структурная формула ализарина [9]:



Наночастицы КТЛ и ВЗ получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер наночастиц композитов определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz Германия, который изменялся в интервале 70 – 110 нм.

Определение разрушающего напряжения и относительного удлинения нанокмполитов осуществляли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359-69. На каждый показатель прочностных свойств испытывали по 5 образцов.

ПТР определяли на реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190 °С и нагрузке 5 кг.

Реакционную экструзию нанокмполитов проводили на одночервячном экструдере с длиной материального цилиндра 800 мм и диаметром шнека 35 мм. Скорость вращения шнека, регулируемая асинхронным двигателем мощностью 15 кВт, составляла 25 – 50 об/мин. Давление экструзии регулировалось в пределах 30 – 60 МПа. Нагрев материального цилиндра осуществляли с помощью нагревательных пакетов: 4 на материальном цилиндре и 1 на формующей головке. Формующая головка имела щелевое отверстие, позволяющее получать листы шириной 150 мм и толщиной 1,5 – 2 мм. Из этих листов вырубали образцы (лопатки) для определения разрушающего напряжения и относительного удлинения.

Результаты и их обсуждение

Ранее в [10 – 12] нами было показано, что в процессе получения модифицированных нанокмполитов наиболее оптимальными были композиты на основе СЭГ или СЭБ, содержащие 5,0 масс. % наполнителя и 0,5 масс. % ПД. Использование относительно небольшого количества агента вул-

канизации способствует образованию редкосетчатой пространственной структуры нанокompозита с достаточно высокими физико-механическими и технологическими свойствами. При использовании более высокой концентрации ПД формируется плотно-сшитая пространственная структура, которая практически полностью предотвращает текучесть расплава нанокompозитов, то есть делает невозможным их переработку в изделия на стандартных агрегатах по переработке пластмасс.

Вначале в качестве объекта исследования были использованы невулканизированные нанокompозиты на основе СЭБ + 5,0 масс. % КТЛ, СЭБ + 5,0 масс. % ВЗ, СЭГ + 5,0 масс. % КТЛ и СЭГ + 5,0 масс. % ВЗ, содержащие по 1,0 масс. % таких ингредиентов, как АЗ и СК. Важно было оценить влияние наполнителей и ингредиентов на свойства нанокompозитов до и после вулканизации ПД. Использование этих ингредиентов обусловлено тем, что они способствовали проявлению синергизма, выражающегося в улучшении перерабатываемости нанокompозитов в более мягком технологическом режиме с одновременным улучшением их разрушающего напряжения и относительного удлинения. Совмещение процесса введения компонентов смеси с их переработкой позволяет проводить механо-химический синтез химически модифицированных нанокompозитов по единой технологической схеме — “монотрем” технологии. При выборе технологического режима экструзии на-

нокомпозитов наиболее важным моментом является правильный выбор температурного режима материального цилиндра и головки экструдера, калибрующей насадки, охлаждающей и формирующей заданные размеры экструдата. Известно, что экструдер характеризуется тремя основными зонами: зоной загрузки, зоной сжатия или плавления и зоной дозирования. Зона дозирования характеризуется тем, что там происходит окончательное плавление, выравнивание температуры расплава и его гомогенизация по всему объему. В этой зоне за счет сдвиговых деформаций вязкого течения расплава в каналах шнека происходит тщательное перемешивание компонентов смеси, влияющее на конечные свойства нанокompозита. В табл. 1 и 2 приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию температурного режима процесса экструзии на основные физико-механические свойства нанокompозитов: разрушающее напряжение и относительное удлинение.

В табл. 1 приводятся данные о влиянии технологических параметров экструзии на основные свойства нанокompозитов на основе СЭБ и таких минеральных наполнителей, как КТЛ и ВЗ. Сопоставляя данные табл. 1 можно заметить, что независимо от типа наполнителя сравнительно лучшие показатели по разрушающему напряжению и относительному удлинению у нанокompозитов при температурном режиме материального цилиндра и головки экструдера 140-165-175-190-200* °C и

Таблица 1

Влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭБ, природных минералов (КТЛ и ВЗ) и 1,0 масс. % АЗ 1,0 масс. % СК

Table 1

Influence of temperature regime of extruder material cylinder on basic physico-mechanical properties of nanocomposites based on CEB, natural minerals (CTL and VS) and 1,0 wt. % AZ, 1, 0 wt. % CS

| №№ | Нанокompозит (масс. %), температурный режим материального цилиндра, °C | Время пребывания расплава в экструдере, с | Разрушающее напряжение, МПа | Относительное удлинение, % |
|------------------------------|--|---|-----------------------------|----------------------------|
| 93 СЭБ + 5 КТЛ + 1 АЗ + 1 СК | | | | |
| 1 | 140-160-170-180-185* | 153 | 29,2 | 395 |
| 2 | 140-165-175-185-190* | 141 | 30,3 | 410 |
| 3 | 140-165-175-190-200* | 118 | 32,9 | 480 |
| 4 | 140-165-180-195-210* | 97 | 28,7 | 455 |
| 5 | 140-170-185-210-230* | 114 | 28,0 | 410 |
| 93 СЭБ + 5 ВЗ + 1 АЗ + 1 СК | | | | |
| 6 | 140-160-170-180-185* | 145 | 30,0 | 490 |
| 7 | 140-165-175-185-190* | 134 | 31,7 | 500 |
| 8 | 140-165-175-190-200* | 112 | 32,3 | 515 |
| 9 | 140-165-180-195-210* | 95 | 31,8 | 515 |
| 10 | 140-170-185-210-230* | 124 | 29,5 | 475 |

*температура в головке экструдера

Таблица 2

Влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе СЭГ, природных минералов (КТЛ и ВЗ) и 1,0 масс. % АЗ, 1,0 масс. % СК

Table 2

Influence of temperature regime of extruder material cylinder on basic physico-mechanical properties of nanocomposites based on СЕН, natural minerals (CTL and VS) and 1,0 wt. % AZ, 1,0 wt. % CS

| №№ | Нанокompозит (масс. %), температурный режим материального цилиндра, °С | Время пребывания расплава в экструдере, с | Разрушающее напряжение, МПа | Относительное удлинение, % |
|------------------------------|--|---|-----------------------------|----------------------------|
| 93 СЭГ + 5 КТЛ + 1 АЗ + 1 СК | | | | |
| 1 | 140-160-170-180-185* | 162 | 40,6 | 365 |
| 2 | 140-165-175-185-190* | 151 | 41,2 | 380 |
| 3 | 140-165-175-190-200* | 120 | 44,6 | 380 |
| 4 | 140-165-180-195-210* | 95 | 42,7 | 380 |
| 5 | 140-170-185-210-230* | 119 | 41,5 | 355 |
| 93 СЭГ + 5 ВЗ + 1 АЗ + 1 СК | | | | |
| 6 | 140-160-170-180-185* | 155 | 41,6 | 375 |
| 7 | 140-165-175-185-190* | 139 | 42,4 | 395 |
| 8 | 140-165-175-190-200* | 112 | 43,5 | 410 |
| 9 | 140-165-180-195-210* | 90 | 43,2 | 410 |
| 10 | 140-170-185-210-230* | 111 | 41,4 | 385 |

времени пребывания в экструдере примерно 112 – 118 с (режимы 3 и 8). Как видно из табличных данных, с увеличением температурного режима экструзии первоначально наблюдается закономерное снижение времени пребывания нанокompозита в экструдере. Сам факт снижения времени пребывания нанокompозита в материальном цилиндре обусловлен тем, что с увеличением температурного режима экструзии уменьшается вязкость расплава, в результате чего происходит увеличение производительности экструдера. Как видно из табл. 1, исключение составляют температурные режимы 5 и 10, которые наоборот, способствуют увеличению времени пребывания материала в материальном цилиндре. Это обстоятельство имеет чрезвычайно важное значение и свидетельствует о том, что при сравнительно высоком температурном режиме экструзии, независимо от типа природного наполнителя вязкость в материальном цилиндре снижается настолько, что в дозирующей зоне нарастает “противоток” расплава нанокompозита. Возникновение противотока расплава способствует снижению скорости подачи полимерного материала к формирующей головке, то есть наблюдается уменьшение производительности экструдера и соответственно повышение времени пребывания материала в материальном цилиндре. Если вынужденный поток расплава повышает производительность экструдера, то противоток, наоборот, способствует его снижению [13, 14].

Аналогичным образом исследовали температурные режимы экструзии нанокompозитов на основе СЭГ и природных минералов КТВ и ВЗ (табл. 2). Анализируя данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что закономерность изменения свойств нанокompозитов на основе СЭГ примерно такая же, как и у нанокompозитов СЭБ (табл. 1) с некоторыми качественными изменениями. И в данном случае максимальное значение разрушающего напряжения и относительного удлинения наблюдается при температурном режиме материального цилиндра 140-165-175-190-200* °С (режимы 3 и 8). При температурных режимах 5 и 10 (табл. 2) в результате усиления фактора противотока наблюдается некоторое возрастание времени пребывания нанокompозита в экструдере. Это обстоятельство также приводит к снижению скорости экструзии и производительности экструзионного агрегата.

Технология переработки вулканизированных термопластичных полиолефинов является одним из самых ответственных и трудных процессов, где концентрационный фактор играет весьма важную роль. Чрезмерное увеличение концентрации агента вулканизации, в частности ПД, может привести к протеканию необратимого процесса формирования плотной пространственной структуры, в результате которого полимерный материал практически полностью теряет способность к переработке [11, 15]. При очень низкой концентрации ПД, нао-

Таблица 3

Влияние технологического режима реакционной экструзии на физико-механические свойства вулканизированных нанокомпозитов на основе СЭБ и минеральных наполнителей (КТЛ и ВЗ) в присутствии 0,5 масс. % ПД

Table 3

Influence of technological regime of reactive extrusion on physico-mechanical properties of vulcanized nanocomposites based on CEB and mineral fillers (CTL and VS) in presence of 0,5 wt. % DP

| №№ | Нанокомпозит (масс. %), температурный режим материального цилиндра, °С | Время пребывания расплава в экструдере, с | Разрушающее напряжение, МПа | Относительное удлинение, % |
|------------------------------|--|---|-----------------------------|----------------------------|
| 93 СЭБ + 5 КТЛ + 1 АЗ + 1 СК | | | | |
| 1 | 140-160-170-180-185* | 183 | 30,1 | 85 |
| 2 | 140-165-175-185-190* | 172 | 31,4 | 90 |
| 3 | 140-165-175-190-200* | 136 | 33,8 | 70 |
| 4 | 140-165-180-195-210* | 132 | 33,2 | 55 |
| 5 | 140-170-185-210-230* | 132 | 32,8 | 30 |
| 93 СЭБ + 5 ВЗ + 1 АЗ + 1 СК | | | | |
| 6 | 140-160-170-180-185* | 190 | 30,0 | 90 |
| 7 | 140-165-175-185-190* | 181 | 31,7 | 90 |
| 8 | 140-165-175-190-200* | 143 | 32,3 | 75 |
| 9 | 140-165-180-195-210* | 144 | 31,8 | 55 |
| 10 | 140-170-185-210-230* | 144 | 29,5 | 35 |

Таблица 4

Влияние технологического режима реакционной экструзии на физико-механические свойства вулканизированных нанокомпозитов на основе СЭГ и минеральных наполнителей (КТЛ и ВЗ) в присутствии 0,5 масс. % ПД

Table 4

Influence of technological regime of reaction extrusion on physico-mechanical properties of vulcanized nanocomposites based on CEN and mineral fillers (CTL and VS) in the presence of 0,5 wt. % DP

| №№ | Нанокомпозит (масс. %), температурный режим материального цилиндра, °С | Время пребывания расплава в экструдере, с | Разрушающее напряжение, МПа | Относительное удлинение, % |
|------------------------------|--|---|-----------------------------|----------------------------|
| 93 СЭБ + 5 КТЛ + 1 АЗ + 1 СК | | | | |
| 1 | 140-160-170-180-185* | 195 | 42,5 | 75 |
| 2 | 140-165-175-185-190* | 190 | 44,2 | 75 |
| 3 | 140-165-175-190-200* | 140 | 47,8 | 70 |
| 4 | 140-165-180-195-210* | 140 | 47,9 | 50 |
| 5 | 140-170-185-210-230* | 140 | 44,3 | 35 |
| 93 СЭБ + 5 ВЗ + 1 АЗ + 1 СК | | | | |
| 6 | 140-160-170-180-185* | 185 | 42,9 | 80 |
| 7 | 140-165-175-185-190* | 169 | 44,4 | 80 |
| 8 | 140-165-175-190-200* | 151 | 46,8 | 65 |
| 9 | 140-165-180-195-210* | 150 | 46,9 | 50 |
| 10 | 140-170-185-210-230* | 150 | 44,7 | 30 |

борот, нанокомпозит не приобретает достаточной пространственной структурной перестройки, в связи с чем, не следует ожидать каких-либо “прорывов” в изменении его свойств.

Следует отметить, что ПД относится к числу сильнодействующих агентов вулканизации. Выражается это в том, что под действием температуры ПД распадается с высокой скоростью с об-

разованием очень активных радикалов, которые, вступая во взаимодействие со слабыми участками полимерных макроцепей, отрывают водородный атом у третичных углеродных атомов или разрывают двойные связи с образованием макрорадикалов. Реакционная способность макрорадикалов высокая и поэтому при их рекомбинации образуются межцепные сшитые мостики. При этом важ-

ным моментом в реакционной экструзии является выбор таких технологических условий экструзии, при которых обеспечивается равномерное диспергирование ПД, наполнителя и используемых ингредиентов в массе полимерной матрицы. В связи с чем, эти компоненты предварительно подвергали сухому перемешиванию в шаровой мельнице, с последующим введением полимерной смеси в бункер экструзионного агрегата.

В процессе проведения предварительных экспериментальных исследований нами было установлено, что наиболее оптимальной является концентрация ПД в пределах 0,5 масс. % [10, 12]. Исходя из этого, проведены исследования влияния технологических особенностей переработки и ПД на свойства вулканизированных нанокомпозитов, результаты приведены в табл. 3 и 4. Анализируя данные, представленные в табл. 1 – 4 можно установить, что до и после сшивки свойства нанокомпозитов существенным образом различаются. Так, например, независимо от типа полимерной матрицы и наполнителя, в процессе пероксидной вулканизации при температуре формующей головки 190 °С и выше время пребывания нанокомпозитов в материальном цилиндре практически не изменяется. Но разрушающее напряжение и время пребывания вулканизированных нанокомпозитов в материальном цилиндре остаются несколько выше, чем у невулканизированных. Такие различия, прежде всего, обусловлены заметным увеличением вязкости расплава и вынужденного потока сшитых нанокомпозитов, которые способствуют увеличению времени их нахождения в материальном цилиндре экструдера [11, 14, 16].

Повышение разрушающего напряжения вулканизированных нанокомпозитов связано с тем, что в процессе кристаллизации и формирования мелкосферолитных образований в них происходит структурная перестройка наночастиц и сшитых участков макроцепей. Известно, что наночастицы, как правило, способствуют формированию в расплаве полимерной матрицы гетерогенных центров кристаллизации, которые после выхода нанокомпозита с головки экструдера подвергаются охлаждению и соответственно кристаллизации с образованием мелкосферолитных образований [17 – 19]. С другой стороны, в результате протекания межцепной сшивки процесс кристаллизации в нанокомпозите сталкивается с определенными стерическими затруднениями. Кристаллизация способствует росту кристаллических образований, вытесняющих сшитые участки макроцепей и часть наночастиц в межфазную аморфную область. В

результате чего в аморфной области скапливаются частицы наполнителя и проходные цепи сшитые поперечными связями. Полагаем, что в процессе одноосного растяжения образцов жесткая сеточная структура проходных цепей становится не способной обеспечить достаточную гибкость и высокую степень ориентации и вытягивания макроцепей из кристаллических структурных образований. В итоге, по данным табл. 3 и 4 наблюдается резкое ухудшение относительного удлинения вулканизированных нанокомпозитов, изменяющееся в пределах 30 – 80 %. Это обстоятельство свидетельствует о заметном снижении пластичности и длительной способности нанокомпозита к одноосной деформации.

Выводы

Установлено, что нанокомпозиты вносят определенный вклад в технологический режим реакционной экструзии.

Определен оптимальный температурный режим реакционной экструзии, при котором достигаются сравнительно высокие физико-механические свойства нанокомпозитов.

Осуществлен механо-химический синтез вулканизированных нанокомпозитов по монотрем технологии.

Показана принципиальная особенность влияния химического сшивания ПД на переработку и закономерность изменения свойств нанокомпозитов.

Литература

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007, 463 с.
2. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Серхачева Н.С. и др. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности. Пластические массы, 2013, № 12 с. 27 – 32.
3. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. Высокомолекул. соед., 2006, т. 48, № 8Б, с. 1541 – 1544.
4. Функциональные наполнители для пластмасс. Под ред. М. Ксантоса, пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н. СПб.: Научные основы и технологии, 2010, 462 с.
5. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение (обзор). Пластические массы, 2016, № 1 – 2, с. 49 – 57.
6. Дьяконов А.А., Данилова С.Н., Васильев А.П., Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Васильева А.А.

- Исследование влияния серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензтиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Перспективные материалы, 2020, № 1, с. 43 – 53.
7. Симонов-Емельянов И.Д., Апекусов Н.В., Трофимов А.Н. и др. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Пластические массы, 2012, № 6, с. 7 – 13.
 8. <https://www.systopt.com.ua/ru/stearat-kaltsyya-svoystva-y-prymeneniye/>
 9. <https://azbukametalla.ru/entsiklopediya/a/alizarin.html>
 10. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Мамедли У.М., Исмаиладзе А.Д., Осипчик В.С. Свойства нанокомпозитов на основе везувиана и сополимеров этилена с гексеном. Пластические массы, 2019, № 5 – 6, с. 36 – 39.
 11. Улитин Н.В., Дебердеев Т.Р. Некоторые вязкоупругие свойства плотносшитых сетчатых полимеров. Теоретический расчет. Пластические массы, 2012, № 2, с. 34 – 39.
 12. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Косева Н.С., Гаджиева Р.Ш. Физико-механические свойства композитов на основе везувиана и сополимера этилена с бутиленом. Перспективные материалы, 2019, № 3, с. 47 – 53.
 13. Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T., Allakhverdiyeva Kh.V. Technological features of extrusion of composite materials based on mixtures of high and low density polyethylene and mineral fillers. Azerbaijan chemical journal, 2019, no. 4, pp. 11 – 16.
 14. Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Песецкий С.С. Динамически вулканизированные нанокомпозиты на основе модифицированного рандом полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и каолина. Композиты и наноструктуры, 2019, т. 11, вып. 4 (44), с. 131 – 136.
 15. Лямкин Д.Н., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н. Влияние способа сшивания на стабильность химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии. Пластические массы, 2012, № 2, с. 25 – 28.
 16. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Песецкий С.С. Термомеханические свойства нанокомпозитов на основе клиноптиллолита и сополимера этилена. Перспективные материалы, 2020, № 4, с. 58 – 66.
 17. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Тленкопачев М.А., Микитаев А.К. Полимеры как естественные нанокомпозиты: механизм усиления. Пластические массы, 2010, № 12, с. 32 – 34.
 18. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель. Материаловедение, 2019, № 7, с. 19 – 22.
 19. Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Кропотин О.В. Развитие методов формирования эффективных структурно-фазовых состояний полимерных композитов на основе ПТФЭ. Пластические массы, 2017, № 3 – 4, с. 12 – 14.

References

1. Tager A.A. *Fiziko-himiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2007, 463 p.
2. Prokopov N.I., Gritskova I.A., Serhacheva N.S. et al. Poluchenie kompozitsionnykh polimernykh mikrosfer s nanochastitsami oksida tsinka na poverhnosti [Obtaining composite polymer microspheres with zinc oxide nanoparticles on the surface]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2013, no. 12, pp. 27 – 32.
3. Ivanchev S.S., Ozerin A.N. Nanostruktury v polimernykh sistemakh [Nanostructures in polymer systems]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya B — Polymer Science. Series B, Chemistry*, 2006, vol. 48, no. 8B, pp. 1541 – 1544.
4. Xanthos M. Functional fillers for plastics. Wiley-VCH, 2010, 531 p.
5. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mamedli U.M. Nanostrukturirovannyye kompozity i polimernoe materialovedenie [Nanostructured composites and polymer materials science]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2016, no. 1 – 2, pp. 49 – 57.
6. Dyakonov A.A., Danilova S.N., Vasilev A.P., Ohlopko A.A., Sleptsova S.A., Vasileva A.A. Issledovanie vliyaniya seryi, difenilguanidina i 2-merkaptobenzthiazola na fiziko-mekhanicheskie svoystva i strukturu sverhvisokomolekulyarnogo polietilena [Investigation of the effect of sulfur, diphenylguanidine and 2-mercaptobenzthiazole on the physicochemical properties and structure of ultra-high molecular weight polyethylene]. *Perspektivnyye materialy — Advanced materials* (in Russ), 2020, no. 1, pp. 43 – 53.
7. Simonov-Emelyanov I.D., Apeksimov N.V., Trofimov A.N. et al. Strukturoobrazovanie, sostavy i svoystva dispersno-napolnennykh polimernykh nanokompozitov [Structure formation, compositions and properties of dispersively-filled polymer nanocomposites]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2012, no. 6, pp. 7 – 13.
8. <https://www.systopt.com.ua/ru/stearat-kaltsyya-svoystva-y-prymeneniye/>
9. <https://azbukametalla.ru/entsiklopediya/a/alizarin.html>
10. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Mamedli U.M., Ismailzade A.D., Osipchik V.S. Svoystva nanokompozitov na osnove vezuviana i sopolimerov etilena s geksonom [Properties of nanocomposites based on vesuvian and copolymers of ethylene with hexene]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2019, no. 5 – 6, pp. 36 – 39.
11. Ulitin N.V., Deberdeev T.R. Nekotorye vyzkouprugie svoystva plotnosshitykh setchatykh polimerov.

- Teoreticheskiy raschet. [Some viscoelastic properties of tightly crosslinked polymers. Theoretical calculation]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2012, no. 2, pp. 34 – 39.
12. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Koseva N.S., Gadzhieva R.Sh. Fiziko-mekhanicheskie svoystva kompozitov na osnove vezuviana i sopolimera etilena s butilenom. [Physicomechanical properties of composites based on Vesuvian and a copolymer of ethylene with butylene.] *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Russ), 2019, no. 3, pp. 47 – 53.
 13. Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T., Allakhverdiyeva Kh.V. Technological features of extrusion of composite materials based on mixtures of high and low density polyethylene and mineral fillers. *Azerbaijan chemical journal*, 2019, no. 4, pp. 11 – 16.
 14. Kakhramanov N.T., Guliev A.D., Pesetskiy S.S. Dinamicheski vulkanizovannyye nanokompozity na osnove modifitsirovannogo random polipropilena, butadien-nitrilnogo kauchuka i kaolina [Dynamically vulcanized nanocomposites based on randomly modified polypropylene, nitrile butadiene rubber and kaolin]. *Kompozity i nanostruktury — Composites and Nanostructures*, 2019, vol. 11, no. 4(44), pp. 131 – 136.
 15. Lyamkin D.N., Skroznikov S.V., Zhemerikin A.N. Vliyaniye sposoba sshivaniya na stabilnost himicheskoy setki polietilenovoy izolyatsii kabelnykh izdeliy pri termomekhanicheskom vozdeystvii [The effect of the crosslinking method on the stability of the chemical mesh of polyethylene insulation of cable products under thermomechanical effects]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2012, no. 2, pp. 25 – 28.
 16. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Pesetskiy S.S. Termomekhanicheskie svoystva nanokompozitov na osnove klinoptilolita i sopolimera etilena [Thermomechanical properties of nanocomposites based on clinoptilolite and ethylene copolymer] *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Russ), 2020, no. 4, pp. 58 – 66.
 17. Bashorov M.T., Kozlov G.V., Tlenkopachev M.A., Mikitaev A.K. Polimeryi kak estestvennyye nanokompozity: mekhanizm usileniya [Polymers as natural nanocomposites: amplification mechanism]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2010, no. 12, pp. 32 – 34.
 18. Atluhanova L.B., Kozlov G.V., Dolbin I.V. Vzaimosvyaz strukturyi nanonapolnitelya i svoystv polimernykh nanokompozitov: fraktalnaya model [Interrelation of nanofiller structure and properties of polymer nanocomposites: fractal model]. *Materialovedenie — Materials Science*, 2019, no. 7, pp. 19 – 22.
 19. Mashkov Yu.K., Kalistratova L.F., Kropotin O.V. Razvitiye metodov formirovaniya effektivnykh strukturno-fazovykh sostoyaniy polimernykh kompozitov na osnove PTFE [Development of methods for the formation of effective structural-phase states of polymer composites based on PTFE]. *Plasticheskie massy — International Polymer Science and Technology*, 2017, no. 3 – 4, pp. 12 – 14.

Статья поступила в редакцию — 17.04.2020 г.
после доработки — 15.05.2020 г.
принята к публикации — 18.05.2020 г.

Кахраманов Наджаф Тофик оглы — Институт полимерных материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (AZ5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургунa 124), доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, специалист в области химической и механо-химической модификации и переработки полимеров, по получению исследованию структуры и свойств нанокмпозитов. E-mail: najaf1946@rambler.ru

Байрамова Илаха Вилаят гызы — Институт полимерных материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (AZ5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургунa 124), диссертант лаборатории, специалист в области механо-химической модификации, исследованию структуры и свойств полимеров. E-mail: ilahe.vfvtljdf@bk.ru.

Гулиев Агиль Джамиль оглы — Институт полимерных материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (AZ5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургунa 124), инженер лаборатории, специалист по модификации и переработке полимеров. E-mail: 4115533@gmail.com.

Reactive extrusion of nanocomposites based on ethylene copolymers and mineral fillers

N. T. Kakhramanov, I. V. Bayramova, A. J. Guliev

The paper presents the results of a study of the influence of the temperature regime of reaction extrusion on the main physicochemical characteristics of nanocomposites based on copolymers of ethylene with butylene and ethylene with hexene and natural minerals - clinoptilolite and vesuvian. The optimal temperature regime of extrusion of nanocomposites based on copolymers of ethylene and natural minerals was established. At a maximum extrusion temperature of 230 °C in the dosing zone, counterflow increases, which contributes to an increase in the residence time of the nanocomposite melt and, accordingly, to a decrease in extruder productivity. The possibility of mechanochemical synthesis of nanocomposites vulcanized with dicumyl peroxide on an extruder using monotreme technology has been proved. It was found that as a result of vulcanization of nanocomposites based on ethylene copolymers, a significant increase in the ultimate tensile stress and a decrease in the elongation at break are observed. With an increase in the maximum extrusion temperature in the extruder head to 230 °C, it does not lead to the appearance of a counterflow. At the same time, it was shown that with an increase in the temperature regime of extrusion of vulcanized nanocomposites over 200 °C, the time spent by the melt in the material cylinder practically does not undergo changes. A fundamental feature of the effect of chemical crosslinking with dicumyl peroxide on the processing process and the regularity of changes in the properties of nanocomposites are established. The probable mechanism of the vulcanization process in the melt of the polymer matrix and its selective effect on the reaction extrusion process, structural features and properties of nanocomposites are presented.

Keywords: reactive extrusion, nanocomposites, ultimate tensile stress, elongation at break, vulcanization.

Kakhramanov Najaf Tofiq oğlu — Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (5004, Sumgayit, S. Vurgun str, 124), head of laboratory, specialist in the field of chemical and mechanochemical modification and polymer processing, to obtain and study the structure and properties of nanocomposites. E-mail: najaf1946@rambler.ru.

Bayramova Ilaha Vilayat gizi — Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (5004, Sumgayit, S. Vurgun str, 124), PhD, specialist in the field of mechanochemical modification, study of structure and properties of polymers. E-mail: ilahe.vfvtljdf@bk.ru.

Guliyev Agil Jamil oğlu — Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (5004, Sumgayit, S. Vurgun str, 124), laboratory engineer, specialist in the modification and processing of polymers. E-mail: 4115533@gmail.com.