

УДК 678.742.3

А. Г. Любимов, аспирант (БГТУ), **Н. Р. Прокопчук**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой (БГТУ);
А. Ф. Мануленко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛЕНОЧНОЙ НИТИ

В статье рассмотрены различные способы модификации полипропилена. Разработаны композиции, обладающие повышенными физико-механическими характеристиками и имеющие оптимальный состав для производства тонких ориентированных изделий. Полученные композиции сравнивались с композицией, которая в данный момент применяется на «СПО Химволокно» для производства полипропиленовой нити. Произведен сравнительный анализ по различным показателям: показателю текучести расплава, предела прочности, деформации, энергии активации термоокислительной деструкции. Произведена промышленная апробация некоторых композиций.

Various ways of polypropylene modification were studied in the article. Compositions with enhanced physical and mechanical characteristics were designed. Blends have an optimal composition for the production of thin-oriented products. The obtained compositions were compared with the composition currently being applied at the «СПО Химволокно» for polypropylene filament. A comparative analysis of various indicators, such as the melt flow rate, tensile strength, deformation, the activation energy of thermal oxidative degradation was prepared. Industrial testing of some samples was obtained.

Введение. Полипропилен принадлежит к классу полиолефинов и является синтетическим термопластичным неполярным полимером. Представляет собой твердое белое вещество, которое в промышленности получают полимеризацией пропилена. Полимеризацию ведут при низком и среднем давлении в присутствии металлоорганических катализаторов. Полипропилен выпускают стабилизированным, окрашенным или неокрашенным. Полипропилен – это пластический материал, который отличается высокой прочностью при многократном изгибе и ударе. Также характеризуется износостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами в широком температурном диапазоне. Имеет блеск и хорошую прозрачность, химически устойчив и не растрескивается под воздействием окружающей среды.

Полипропилен по сравнению с большинством производимых промышленностью полимеров характеризуется более сложной молекулярной структурой, поскольку, помимо химического состава мономера среднего молекулярного веса и молекулярно-массового распределения, на его структуру оказывает влияние пространственное расположение боковых групп по отношению к главной цепи. В техническом отношении наиболее важен и перспективен изотактический полипропилен. В зависимости от типа и соотношения присутствующих стереоизомеров свойства полипропилена изменяются в широком диапазоне [1].

По типу молекулярной структуры можно выделить три основных вида полипропилена: изотактический, синдиотактический и атактический. Изотактический и синдиотактический полипропилены относятся к так называемым

стереорегулярным полимерам. Изотактический полипропилен – полимер, в котором метильные группы направлены в одну сторону от воображаемой плоскости основной цепи; синдиотактический – метильные группы строго чередуются; атактический – метильные группы расположены случайным образом. В зависимости от молекулярного веса и содержания изотактической части свойства полипропилена могут изменяться в широких пределах. Наибольший промышленный интерес представляет полипропилен с молекулярным весом 80 000–200 000 и содержанием изотактической части 80–98%.

Стереорегулярный полипропилен благодаря кристаллической структуре сохраняет хорошие механические свойства и форму до температуры плавления. Эффективное расширение марочного ассортимента полимерных материалов достигается за счет их направленной модификации, что позволяет существенно улучшить их технологические и эксплуатационные свойства, создать новые виды продукции для новых областей применения, в том числе в более жестких условиях эксплуатации [2].

Под модификацией полимеров следует понимать целенаправленное изменение их свойств путем проведения химических реакций по функциональным группам, имеющимся в составе полимера, или изменения его надмолекулярной структуры.

Из данного определения логически вытекает разделение модификации полимеров на химическую и структурную.

Химическая модификация полимеров заключается в направленном изменении свойств полимера путем проведения взаимодействий макро-

молекул полимера с низко- или высокомолекулярными веществами – модификаторами [3].

Химическая модификация включает несколько разновидностей.

1. Реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации макромолекул (полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции). Внутримолекулярные реакции протекают с участием функциональных групп или атомов, принадлежащих одной и той же макромолекуле. Часто в результате таких реакций образуются достаточно термостойкие полимеры с системой сопряженных двойных связей или полимеры с внутримолекулярными циклами.

Введение в состав макромолекул на стадии их синтеза небольшого количества звеньев другой природы может привести к существенным изменениям свойств полимерного материала. В качестве модифицирующих агентов используют мономеры, содержащие пероксидную или гидропероксидную группу, ненасыщенные производные красителей, стабилизаторов, физиологически активных веществ и т. п. При использовании химического метода модификации удается в одну стадию получать полимерные материалы, в которых все компоненты, в том числе и плохо совместимые с полимером, связаны с его макромолекулами прочными ковалентными связями. Это предотвращает выделение компонентов на поверхность полимеров при их переработке и эксплуатации.

2. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации.

3. Реакции, в процессе которых степень полимеризации уменьшается.

Структурная (физическая) модификация полимеров – это направленное изменение физико-механических свойств полимеров путем модификации их надмолекулярной структуры под воздействием физических факторов. При физической модификации полимеров химическое строение макромолекул не изменяется.

Один из методов структурного модифицирования – ориентация полимеров, которая достигается путем растяжения полимерного тела. Простейший и наиболее распространенный вид ориентации линейных полимеров – одноосная ориентация. В результате цепные макромолекулы, хаотически (статически) ориентированные в исходном теле, под воздействием внешнего направленного растягивающего воздействия приобретают ту или иную степень ориентации. В аморфном гибкоцепном полимере ориентированное состояние является неравновесным и, чтобы его зафиксировать, необходимо охладить полимер ниже температуры стеклования, не снимая растягивающего напряжения. В случае

гибкоцепных кристаллизующихся полимеров ориентированное состояние можно считать равновесным ниже температуры плавления кристаллитов и снятие растягивающего напряжения при температуре вытяжки не ведет к разориентации, так как кристаллиты образуют ориентированный каркас, сохраняющий аморфные участки полимерного тела в ориентированном состоянии.

Как отдельный вид можно выделить физико-химическую модификацию, при которой физическое воздействие на полимер влечет изменение химического строения макромолекул. При этом, как правило, меняется и физическая структура полимера, что проявляется в перестроении надмолекулярных образований.

Для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами широко используют модификацию промышленных полимеров. Значительное распространение получило введение малых количеств полимерных добавок. При этом наблюдается комплексное воздействие добавок на структуру и свойства полимеров.

Введение модификатора может производиться как в процессе синтеза, так и при переработке полимеров. При введении малых количеств модификаторов повышаются физико-механические свойства материала, увеличивается долговечность, повышается работоспособность изделий из пластмасс. Кроме того, снижение и стабилизация вязкости за счет модификации улучшает перерабатываемость материалов на стадии формования изделий, увеличивает производительность и уменьшает износ оборудования [4].

Основная часть. В работе исследовались композиции на основе полипропилена, к которым были применены различные способы модификации. Образцы изготавливались методом литья под давлением, по существующим методикам оценивались реологические и физико-механические характеристики материала. В качестве базового полимера в работе использовался полипропилен марки PPG-1035-08 (ТУ 2211-008-50236110-06), в качестве модификатора – полиамид марки «Гроднамид ПА6-Л-У1». По регламенту производства необходимо вводить меловую добавку, поэтому были сделаны композиции, содержащие мел, а также без мела. Это было необходимо сделать для оценки взаимодействия мела с модификатором.

Исходя из перечисленных требований, предъявляемых к термостабилизаторам, осуществлялся выбор из трех термостабилизаторов различного класса: фенольного типа Hostanox 03 Pills, фосфитного типа Sandostab-P-EPQ, комплексного типа Kretilen.

На рис. 1 представлена структурная формула Hostanox 03 Pills. Он состоит, в основном, из этилен-1,2-бис-(3,3-бис(4-гидрокси-3-третбутил-фенил)-бутирата).

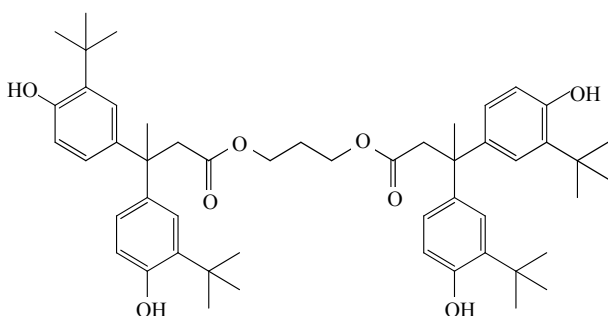


Рис. 1. Структурная формула Hostanox 03 Pills

Sandostab-P-EPQ используется для термостабилизации полимеров, особенно полиолефинов и поликарбонатов. Sandostab P-EPQ состоит, в основном, из фосфонита, имеющего формулу тетра-(2,5-ди-трет-бутил-фенил)-4,4-дифенилен-дифосфонит (рис. 2).

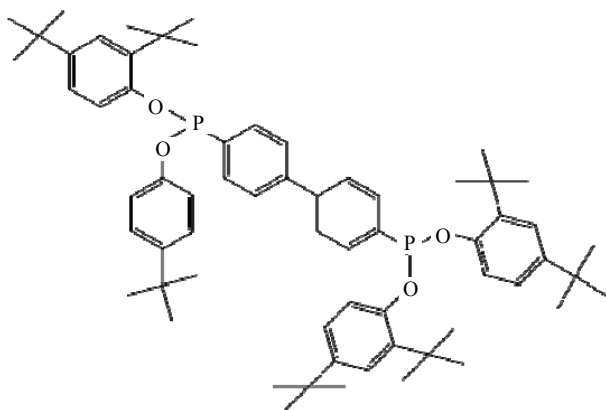
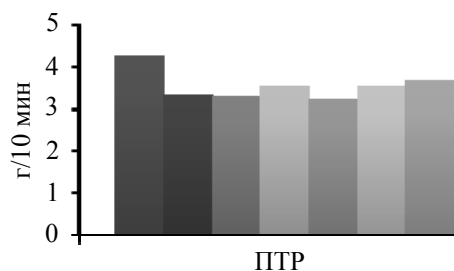


Рис. 2. Структурная формула стабилизатора Sandostab-P-EPQ

На основании анализа научной литературы мы пришли к выводу, что необходимо использовать комплексный стабилизатор [5]. Термостабилизатор, известный под торговой маркой «Kretilen» ПП АО 15 (ТУ 2243-001-79683189-2009), обладает необходимыми качествами, а также более доступен по сравнению со своими аналогами. Данный термостабилизатор является синергетической смесью стабилизаторов фенольного и фосфитного типа. Обладает комплексным действием и защищает полимер от термоокислительной деструкции в процессе переработки методом экструзии и при эксплуатации изделий из него при повышенных температурах. Обладает некоторым защитным действием от ультрафиолетового излучения. На сегодняшний день такие смеси являются наиболее эффективными.

Важной характеристикой полимерного материала является его надмолекулярная структура. Управление размером кристаллов позволяет регулировать основные физико-механические характеристики материала. Вещества, способные изменять надмолекулярную структуру, называются нуклеаторами. Введение нуклеатора приводит к образованию более совершенной кристаллической структуры (увеличивает число центров кристаллизации и тем самым уменьшает размер кристаллических образований). При действии нуклеаторов размер кристаллических образований становится меньше длины видимой световой волны. Описанный эффект приводит к повышению термостойкости полипропилена на 12–15°C. Как правило, активным веществом в составе концентратов нуклеаторов являются соли органических кислот: бензоат натрия, бензоат калия, нафтенат натрия; кроме того применяют тонкодисперсные порошки кремнезема, тальк, кварц, каолин и другие минеральные соединения. Поэтому в некоторых композициях использовался нуклеатор марки П0023/22-ПП.

На рис. 3 представлены результаты определения показателя текучести расплава (ПТР).



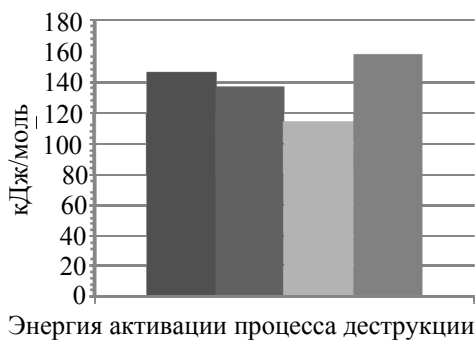
- Полипропилен первичный
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид 3 мас. %, мел 3 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид (φ = 0,15) 3 мас. %, мел 3 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид 3 мас. %, краситель ≈0,05 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид (φ = 0,15) 3 мас. %, краситель ≈0,05 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, краситель ≈0,25 мас. %, нуклеатор 1 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, краситель ≈0,25 мас. %, нуклеатор 1 мас. %, мел 3 мас. %

Рис. 3. ПТР различных композиций на основе полипропилена

Из результатов реологических испытаний следует, что модифицированный полипропилен имеет меньший ПТР. Значения колеблются в пределах 3–4 г/10 мин. Это оптимальные пока-

затели для процесса экструзии, но также они подходят и для процессов литья под давлением.

Оценить устойчивость разработанных композиций к термоокислительной деструкции можно на основании значений энергии активации термоокислительной деструкции (E_d). Расчеты производились по [6]. На рис. 4 представлена сводная диаграмма энергий активации различных композиций.



Энергия активации процесса деструкции

- Полипропилен первичный
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид 3 мас. %, мел 3 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид ($\phi = 0,01$ %) 3 мас. %, краситель $\approx 0,1$ %
- Полипропилен, нуклеатор 1 мас. %, стабилизатор 1 мас. %, краситель $\approx 0,1$ мас. %

Рис. 4. Сводная диаграмма энергий активации термоокислительной деструкции различных композиций

Значения энергии активации свидетельствуют о том, что композиция состава: полипропилен, нуклеатор 1 мас. %, стабилизатор 1 мас. %, краситель $\approx 0,1$ мас. %, обладает более высоким значением энергии активации термоокислительной деструкции. Это означает, что возрастает потенциальный барьер реакции деструкции. Изделия из этой композиции должны обладать повышенными физико-механическими характеристиками, а также должен увеличиться срок эксплуатации.

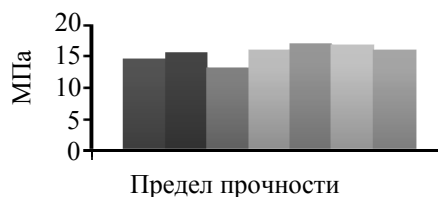
На рис. 5 и 6 представлены результаты физико-механических испытаний [7].

Значения физико-механических характеристик подтверждают, что некоторые композиции превосходят первичный полипропилен по этим показателям.

Затем в условиях производства на предприятии «СПО Химволокно» изготавливалась ориентированная нить из разработанных композиций и проводились физико-механические испытания.

Механические свойства полиолефинов изменяются в очень широких пределах. Свойства изделий из полимерных материалов отличаются от свойств исходных изотропных полимеров

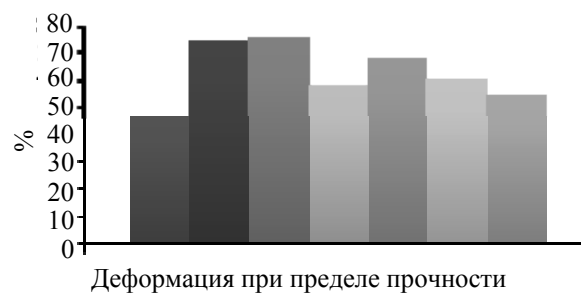
тем, что, как правило, свойства изделий неодинаковы в различных направлениях. Нити имеют наибольший модуль в направлении растяжения, пленки – в плоскости поверхности.



Предел прочности

- Полипропилен первичный
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид 3 мас. %, мел 3 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид ($\phi = 0,15$) 3 мас. %, мел 3 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид 3 мас. %, краситель $\approx 0,05$ мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид ($\phi = 0,15$) 3 мас. %, краситель $\approx 0,05$ мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, краситель $\approx 0,25$ мас. %, нуклеатор 1 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, краситель $\approx 0,25$ мас. %, нуклеатор 1 мас. %, мел 3 мас. %

Рис. 5. Диаграмма предела прочности различных композиций



Деформация при пределе прочности

- Полипропилен первичный
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид 3 мас. %, мел 3 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид ($\phi = 0,15$) 3 мас. %, мел 3 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид 3 мас. %, краситель $\approx 0,05$ мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид ($\phi = 0,15$) 3 мас. %, краситель $\approx 0,05$ мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, краситель $\approx 0,25$ мас. %, нуклеатор 1 мас. %
- Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, краситель $\approx 0,25$ мас. %, нуклеатор 1 мас. %, мел 3 мас. %

Рис. 6. Деформация при пределе прочности различных композиций

В таблице представлены результаты физико-механических испытаний полипропиленовых нитей из разработанных композиций. Все проч-

ностные показатели укладываются в регламент по производству полипропиленовой нити. Однако следует отметить, что при использовании не-высушенного полиамида во время производства пленки наблюдаются частые обрывы полотна. Мы предполагаем, что влага, содержащаяся в полиамиде, в процессе переработки взаимодействует с меловой добавкой, что приводит к сильной неоднородности материала. В дальнейшем при ориентации полипропиленовой нити происходит ее обрыв. Сушка полиамида устраняет частый обрыв пленки. При использовании просушенного полиамида пленка получается равномерной по толщине.

**Физико-механические
характеристики полипропиленовой нити**

Состав композиции	Удельная прочность, Сн/текс	Удельная толщина, текс	Усилие, Н	Деформация, %
Полипропилен первичный, мел 3 мас. % (согласно ТУ ВУ 400031289.169)	48,2	93	45	22,8
Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, полиамид 3 мас. %, мел 3 мас. %	49	112	54,88	19
Полипропилен, стабилизатор 1 мас. %, краситель ≈0,25 мас. %, нуклеатор 1 мас. %	49,9	45,6	23,2	90
Полипропилен, полиамид (φ = 0,15) 3 мас. %, стабилизатор 1 мас. %, краситель ≈0,25 мас. %	51,5	42	22,7	80

Заключение. Применение в композиции стабилизаторов комплексного действия показало свою эффективность. Применение нуклеатора приводит к образованию более мелкой кристаллической структуры, что подтверждается значениями энергии активации термоокислительной деструкции ($E_d = 157,7$ кДж/моль) и

улучшением прочностных параметров полипропиленовой нити.

Применение полиамида приводит к увеличению прочностных показателей изделий, изготовленных методом литья, однако увеличение физико-механических характеристик нити не наблюдается.

Введение в композиции меловой добавки необходимо для контроля усадки и предотвращения образования крэйзов при ориентации нити.

Все полученные композиции соответствуют НПА на тонкую ориентированную полипропиленовую нить. Разработанные композиции предполагается применять в производстве ориентированной пленочной нити, предназначенной для производства тканых мешков.

Литература

1. Уайт, Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой; пер. с англ. под ред. Е. С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
2. Teraoka, I. Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties / I. Teraoka. – Brooklyn, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2002. – 349 p.
3. Пол, Д. Р. Полимерные смеси: в 2 т. / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – Т. 2: Функциональные соединения. – 606 с.
4. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов / Э. Л. Калинин [и др.] // Полимерные материалы. – 2008. – № 3. – С. 4–14.
5. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия; пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
6. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. – Введ. 28.06.2002. – Минск: Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2002. – 11 с.
7. Пластмассы. Метод испытания на растяжение ГОСТ 11262-80. – Введ. 21.11.80. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. – 25 с.

Поступила 25.02.2011