

УДК 678.742.3.047(043)

А. Г. Любимов, аспирант (БГТУ);

А. Ф. Мануленко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПИГМЕНТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В статье приведены результаты исследования влияния суперконцентратов неорганических пигментов различной химической природы на физико-механические показатели полипропилена. Определены оптимальные концентрации ввода пигментов в гомополимер полипропилена. Выявлено, что пигменты различной химической природы по разному влияют на степень кристалличности полипропилена, несмотря на то что размер частичек пигментов приблизительно одинаковый.

The results of investigation of the effect masterbatches inorganic pigments of different chemical nature of the physico-mechanical properties of polypropylene. The optimum concentration of pigments in the input homopolymer polypropylene. Found that the pigments of different chemical nature of different effects on the degree of crystallinity of polypropylene, in spite of the fact that the size of the pigment particles of about the same.

**Введение.** Модификация экструзионных марок полипропилена для улучшения физико-механических характеристик изделий является актуальной задачей. Модификация заключается в улучшении свойств полимеров путем целенаправленного введения в их состав различных добавок. Обычно изделие из полимера содержит ряд различных добавок, которые улучшают его характеристики и снижают себестоимость. Это могут быть термостабилизаторы, полимерные модификаторы, наполнители, а также красящие вещества.

В настоящее время цвет изделия имеет важное коммерческое значение, однако неправильный выбор красящего вещества может сильно повлиять на физико-механические характеристики готового изделия. Особенно это важно при ориентации экструзионных изделий. Из возможных красящих веществ наиболее дешевыми являются пигменты.

Пигментами называются органические или неорганические, цветные, белые или черные порошкообразные вещества, не растворяющиеся в среде, в которую они вводятся. Это означает, что пигменты всегда являются твердыми материалами, состоящими из частиц, поглощающими и рассеивающими свет в окрашиваемой среде. Наименьшие частицы пигментов называются первичными частицами. Первичные частицы, имеющие правильные формы, такие как иглы, пластинки или нити, могут образовывать агрегаты, очень компактные образования частиц. Прочные связи обеспечивают трудность разрушения агрегатов. Первичные частицы имеют кристаллическую природу с определенной поверхностью. Если они собраны вместе и образуют агрегаты, то доступ к их внутренней поверхности отсутствует. Поэтому площадь поверхности агрегата меньше, чем общая площадь поверхности индивидуальных частиц, которые образуют этот агрегат. Если первичные частицы с неправильными формами

или агрегаты объединяются не жестко, то они образуют агломераты [1]. За счет непрочного контакта площадь поверхности равна сумме поверхности агломерированных частиц. Агломераты могут быть разрушены высоким вводом энергии в процессе диспергирования. Их размер и распределение отвечают за колористические свойства. В ходе процесса окрашивания натурального полимера агломерированные пигменты разрушаются, смачиваются полимерной средой и равномерно распределяются. Этот процесс называют диспергированием.

Согласно паспортным данным, суперконцентраты в своем составе содержат следующие пигменты:

– GP Golden Yellow: Пигмент Желтый 34 (С. I. Pigment Yellow 34). По литературным данным [1], этот пигмент представляет собой смесь хроматов и сульфатов свинца, используется в пластмассах во всех видах изделий. Термостойкость его может варьироваться от 140 до 300°C. Продукты, которые являются более термо- и светостойкими, в различной степени могут быть защищены от вредных воздействий поверхностной обработкой SiO<sub>2</sub>. Однако этот класс пигментов во многих случаях заменяется другими соединениями из-за наличия в них тяжелых металлов. Пигмент Желтый 34 (Р. Y. 34) также темнеет при действии на него прямого солнечного света;

– Signal Red: содержит пигмент красный 104. Представляет собой Pb(Cr, Mo, S)O<sub>4</sub>, хромат-молибдат свинца, является пигментом из класса смешанных оксидов. Защита от вредного воздействия (т. е. его стабилизация) с помощью поверхностной обработки силикатами (SiO<sub>2</sub>, NaO<sub>2</sub>) при производстве увеличивает свето- и атмосферостойкость до приемлемых уровней для многих изделий. В очень стабильных марках этого пигмента термостойкость может достигать 300°C;

– Dark Raymond Blue: Пигмент Синий 29, или ультрамариновый пигмент. Представляет собой алюмосиликат с ионом натрия и сульфогруппами, имеет термостойкость в диапазоне от 300 до 400°C, а также хорошую светостойкость;

– Utility Iffco Green: этот суперконцентрат в своем составе содержит пигмент зеленый 7 (8–12%), пигмент желтый 34 (8–12%), пигмент белый 6 (8–12%).

Пигмент белый 6 – высоко дисперсный оксид титана (TiO<sub>2</sub>).

Пигмент зеленый 7 – это органический пигмент. Общая формула C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>CuN<sub>8</sub>.

**Основная часть.** Цель работы – исследовать влияние наиболее распространенных неорганических пигментов на физико-механические характеристики полипропилена.

В работе использовались суперконцентраты промышленных пигментов на основе полиэтилена, в которых диспергирующим агентом выступает мел или полиэтиленовый воск. Для исследования были выбраны следующие суперконцентраты пигментов: GP Golden Yellow, Utility Iffco Green, Signal Red, Dark Raymond Blue. Выбор пигментов обусловлен тем, что это наиболее применяемые пигменты на рынке Беларуси и они обладают наиболее востребованными цветами. Согласно паспортным характеристикам, содержание компонентов в суперконцентратах примерно одинаковое: полиэтилен ≈30%, мел ≈35%, пигмент ≈35%.

С помощью рентгеноспектрального анализа был уточнен качественный состав этих пигментов (таблица).

**Элементный состав  
суперконцентратов пигментов**

Торговое название	Содержание элементов, %
GP Golden Yellow (желтый цвет)	C – 90,12, O – 5,66, Mg – 0,08, Si – 0,1, Pb – 1,92, Ca – 1,24, Cr – 0,90
Signal Red (красный цвет)	C – 97,07, O – 28,2, Pb – 0,08, Cr – 0,03
Dark Raymond Blue (синий цвет)	C – 96,49, O – 3,35, Na – 0,05, Si – 0,08, S – 0,03
Utility Iffco Green (зеленый цвет)	C – 96,14, Ca – 0,05, O – 3,49, Na – 0,02, Pb – 0,27, Cl – 0,03

Полученные экспериментальные данные подтверждают соотношение компонентов пигментов предполагаемому, кроме суперконцентрата пигмента Utility Iffco Green: не обнаружена медь. Вероятнее всего это связано с малым содержанием пигмента 7, так как достоверная точность данного метода определения 0,1%, содержание меньше 0,1% определяется математической обработкой.

Суперконцентраты неорганических пигментов вводились в полипропилен в процессе литья под давлением. Температурный режим: I зона – 180°C, II зона – 200°C, III зона – 220°C. Температура литьевой формы ≈40°C. Выбор температурного режима обоснован как литературными данными [2], так и экспериментами, которые были проведены ранее [3]. Температура переработки влияет на интенсивность термоокислительной деструкции и на процесс кристаллизации полипропилена в литьевой форме, что оказывает сильное воздействие на физико-механические характеристики готового изделия.

Первичные частицы пигментов могут выступать в роли зародышеобразователей сферолитов полипропилена [1], повышая таким образом степень кристалличности полипропилена. Однако в научной литературе нет данных о влиянии неорганических пигментов различной химической природы на процесс кристаллизации полимеров. Проведенный рентгенофазовый анализ образцов полипропилена, которые содержат 2% суперконцентрата пигмента (рис. 1), показал, что пигменты Utility Iffco Green и Dark Raymond Blue значительно влияют на степень кристалличности.

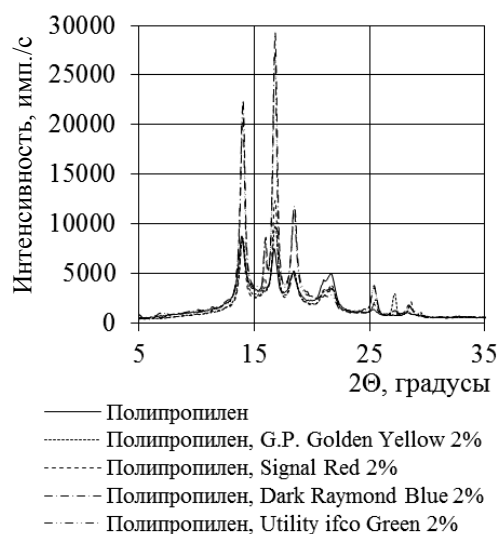


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ композиций на основе полипропилена

Отмечено резкое увеличение широкоуголовых рефлексов, характерных для α-формы полипропилена, в то время как остальные пигменты не оказывают значительного влияния на степень кристалличности полипропилена.

Также стоит обратить внимание на возникновение пиков, характерных для β-формы (углы 2θ = 16,01; 21,29). В научной литературе упоминается, что β-форма полипропилена может возникнуть под действием различных нуклеирующих агентов [2]. Однако такими веществами обычно выступают производные дибен-

зилиденсорбитола. Обычно пигменты являются нуклеоторами  $\alpha$ -формы полипропилена [2].

Изотактический полипропилен в  $\beta$ -форме обладает повышенными физико-механическими характеристиками по сравнению с  $\alpha$ -формой. Это объясняется тем, что  $\beta$ -форма имеет гексагональную элементарную ячейку [4]. Данное строение позволяет лучше перераспределить нагрузку на микроуровне.

Такое влияние пигментов возможно или из-за химической природы, или из-за размеров частиц. Чтобы проанализировать влияние размеров частиц, были сделаны микрофотографии образцов (рис. 2).

На микрофотографиях присутствуют частички размером от 0,5 до 1 мкм. Однако пигмент Dark Raymond Blue имеет более мелкие частички по сравнению с другими пигментами. Чем меньше размер частицы, тем больше веро-

ятность того, что она будет выступать в роли зародыша кристалла полипропилена [4].

Следует отметить, что размеры частиц пигмента Utility Iffco Green не монодисперсные, однако несмотря на это при введении данного пигмента наблюдаются самые интенсивные пики  $\alpha$ -формы полипропилена, а так же появляются пики  $\beta$ -формы. Это может служить гипотезой, что химическая природа пигмента сильно влияет на процесс кристаллизации полимера.

Изменения в надмолекулярной структуре оказывают влияние на физико-механические характеристики полипропилена, что подтверждается результатами испытаний на одноосное растяжение. Суперконцентраты пигментов вводились в полипропилен в диапазоне от 0,5 до 2 мас. %. На рис. 3 представлены зависимости физико-механических характеристик от содержания суперконцентрата пигмента.

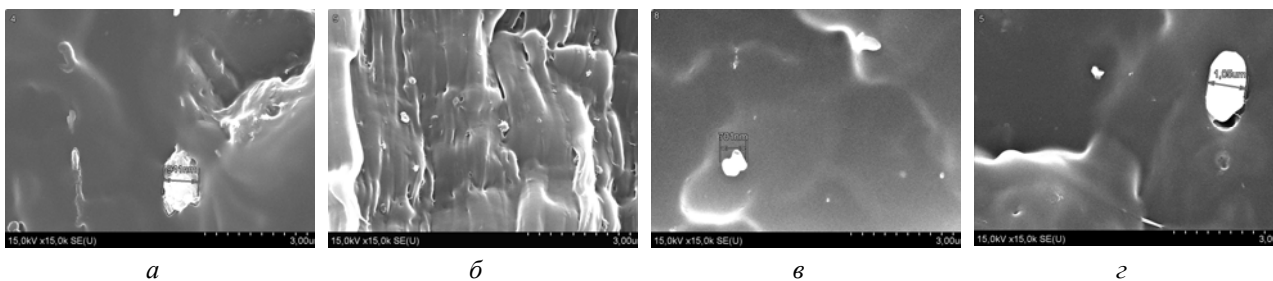


Рис. 2. Микрофотографии композиций на основе полипропилена:  
а – GP Golden Yellow 2%; б – Signal Red 2%; в – Dark Raymond Blue 2%; з – Utility Iffco Green 2%

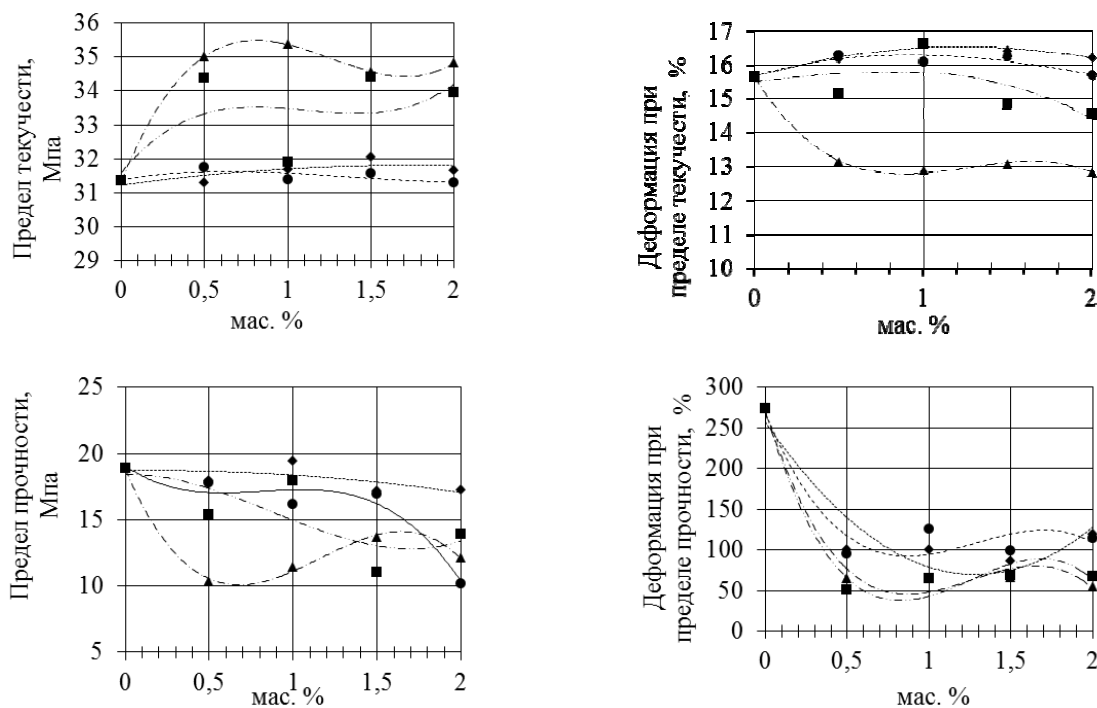


Рис. 3. Зависимость физико-механических характеристик полипропилена от содержания суперконцентратов пигментов:

◆ – полипропилен, G. P. Golden Eyllow; ■ – полипропилен, Utility Iffco Green;  
▲ – полипропилен, Dark Raymond Blue; ● – полипропилен, Signal Red

Небольшое количество любого неорганического пигмента вызывает резкое снижение деформационных свойств. Это вызвано тем, что при кристаллизации полипропилена избыток частичек пигмента выдавливается в аморфную область, что приводит к резкому уменьшению свободного объема и конформационной подвижности макромолекул. Поэтому при приложении нагрузки на материал движение сферолитов друг относительно друга затруднено, также резко ограничена подвижность макромолекул в аморфной области. Из-за ограничения подвижности сферолитов и макромолекул друг относительно друга материал перестает испытывать пластическую деформацию при нагрузке (или она резко снижается), начинает происходить хрупкое разрушение материала, что нежелательно для изделий технического назначения, которые испытывают динамические нагрузки, и совершенно недопустимо для высокоориентированных экструзионных изделий.

Эти факторы приводят к уменьшению деформационных характеристик материала [5, 6]. Как видно из зависимостей (рис. 3), оптимальное содержание любого из исследуемых суперконцентратов пигмента – от 0,5 до 1 мас. %.

**Заключение.** На основании проделанной работы установлено, что исследованные неорганические пигменты являются нуклеаторами для полипропилена. Отмечено, что суперконцентраты пигментов Utility Iffco Green и Dark Raymond Blue изменяют форму элементарной кристаллографической ячейки полипропилена (облегчают образование  $\beta$ -формы).

Установлено, что повышенные прочностные характеристики полипропилена достигаются при введении суперконцентратов пигментов в интервале 0,5–1,0 мас. %.

В результате проделанной работы определено, что для производства окрашенных экструзионных изделий можно рекомендовать суперконцентраты пигментов Utility Iffco Green и Dark Raymond Blue.

### Литература

1. Бастиан, М. Окрашивание пластмасс / М. Бастиан; пер. с нем. под ред. В. Б. Узденского. – СПб.: Профессия, 2011. – 500 с.
2. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайфель, Р. Д. Маер, М. Шиллер; пер. с англ. под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
3. Любимов, А. Г. Применение технологических отходов полипропилена в производстве ориентированной полипропиленовой нити / А. Г. Любимов, А. Ф. Мануленко, Н. Р. Прокочук // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2011. – Т. 16, № 4. – С. 48–52.
4. 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.
5. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
6. Назаров, В. Г. Поверхностная модификация полимеров: монография / В. Г. Назаров. – М.: МГУП, 2008. – 474 с.

*Поступила 19.03.2012*