

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор; А. Ф. Мануленко, доцент;
А. В. Евсей, аспирант; Д. В. Тимофеева, студентка

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОДНООСНО-ОРИЕНТИРОВАННОЙ ПРОДУКЦИИ

This work is devoted to creation of composite materials on the basis of the secondary software received from technological waste products of focused production and modified by polymeric additives, and also an ultra disperse silicate material. Results of researches of some service and technical characteristics on the received compositions are resulted. At the developed compositions changes of impact strength, durability was investigated at a stretching and relative lengthening in dependence by nature and contents of the modifier. It is proved, that introduction of a small amount of the modifier results in significant improvement of physic mechanical properties of secondary software, approaching them to properties of a primary material. It allows using the received compositions as a constructional material for manufacturing products of technical purpose, and also as additives to initial raw material by manufacture of similar focused production.

Введение. На протяжении многих лет к смесям полимеров проявляется большой интерес. Это объясняется простотой их изготовления, а также возможностью получения новых свойств, которыми не обладает ни один из компонентов, входящих в состав смеси [1].

Маловероятно достижение успеха в этом направлении, если основываться только на методе слепого комбинирования. Поэтому исследования в области создания композиционных полимерных материалов направлены главным образом на то, чтобы расширять спектр свойств и соответственно областей применения крупнотоннажных полимеров за счет применения добавок, ингредиентов и наполнителей. Причем последние приобретают все большее значение потому, что, с одной стороны, их применение часто позволяет достигать благоприятного соотношения «цена / качество» продукции и, с другой стороны, исключительно благодаря применению функциональных наполнителей становится возможным использование стандартных полимеров взамен более дорогих технических материалов. Многофункциональность наполнителей позволяет направленно влиять на такие важные эксплуатационные свойства полимерных материалов и деталей из них, как прочность, тепло- и электропроводность, размерная точность, декоративные и акустические свойства, качество поверхности, огнестойкость и стабильность указанных свойств.

Разнообразие имеющихся в распоряжении исследователя полимеров, модифицирующих добавок, возможность варьирования их соотношения в смеси обеспечивают получение сотен тысяч различных комбинаций. Все это делает очевидным необходимость разработки научных основ получения новых полимерных смесей.

При изготовлении одноосно-ориентированной продукции из композиционных материалов важно учитывать влияние на процесс ориентации вводимых в исходный полимер до-

полнительных компонентов, а также модифицирующих добавок. Введение в полимер одного или нескольких дополнительных компонентов при создании требуемой композиции может привести к изменению структуры и всего комплекса характеристик материала. Эти изменения могут сказаться на протекании процесса ориентации и даже на возможности его проведения [3].

Актуальной задачей на сегодняшний день является использование в качестве исходного полимера материалов, полученных из технологических отходов пластмасс, для изготовления основной продукции. Это связано с тем, что ежегодно прирост производства полимерных материалов увеличивается. Полипропилен (ПП) является наиболее востребованным в мире полимером. Причины такого спроса на этот полимер можно объяснить на редкость удачным сочетанием относительно низкой стоимости ПП с присущим ему комплексом свойств, позволяющим изготавливать из него и композиций на его основе различные изделия бытового назначения, а также изделия для различных областей народного хозяйства. Как следствие потребления большого количества ПП возникает проблема утилизации его отходов и изделий из него по окончании срока их эксплуатации.

Однако решение проблемы утилизации путем вторичной переработки связано не только с необходимостью организации дополнительных производственных мощностей (дробилки, моющее оборудование, линии перегрануляции) и с дополнительными энергозатратами, но и с обеспечением вторичному сырью физико-механических свойств, максимально приближенных к свойствам исходного полимера.

Последнее особенно важно, так как ПП в процессе переработки в изделия претерпевает изменения, негативные влияющие на его структуру. Все это происходит из-за уменьшения молекулярной массы ПП, в основном в результате термоокислительной деструкции, которая активно проявляется уже при 120°C.

Уже 2- или 3-кратная переработка полипропилена в литьевой машине или экструдере значительно снижает его физико-механические свойства и не позволяет без дополнительных мероприятий использовать вторичный ПП вместо первичного [4].

Основная часть. Целью настоящей работы является создание композиционных материалов на основе модифицированного вторичного ПП, исследование некоторых служебных и технологических характеристик полученных композиций, использование полученных материалов для изготовления изделий технического назначения, а также в качестве добавок к исходному сырью при производстве ориентированной продукции.

Для исследования в качестве базового полимера применяли вторичный ПП, полученный из технологических отходов ориентированной полипропиленовой лески диаметром 2,5–3 мм.

В качестве модифицирующих добавок для улучшения свойств вторичного ПП использовали функционализированный ПП (FPP) производства ИММС НАН Беларуси (г. Гомель) и модифицированный ПП (MPP), который был получен в лабораторных условиях методом реакционной экструзии.

Известно, что эффективными модификаторами свойств термопластов являются дисперсные порошки. По размерам частицы принято классифицировать на три типа: наноразмерные (ультрадисперсные – от 1 до 30–50 нм), высокодисперсные (от 30–50 до 100–500 нм), частицы микронных размеров (фолликулы – от 100–500 до 10 000 нм) [5].

Размеры частиц (степень их дисперсности) оказывают определяющее влияние на их активность и свойства. Поэтому в работе в качестве модификатора был использован ультрадисперсный силикатный материал (УДСМ) с размерами частиц ≤ 50 мкм.

Образцы для исследования получали методом литья под давлением механических смесей компонентов при технологических режимах, характерных для базовых термопластов. Окончательная гомогенизация композиции осуществлялась в материальном цилиндре шнекового термопластавтомата.

Физико-механические характеристики полученных композиций определяли по действующим стандартам.

Установлено, что для оценки и контроля свойств полимерных композиционных материалов предпочтение отдается определению ударной вязкости, прочности при растяжении и относительному удлинению как наиболее чувствительным показателям изменения структуры и свойств материала в процессе переработки и эксплуатации изделий [6]. Поэтому у разработанных композиций исследовались изменения

ударной вязкости, прочности при растяжении и относительного удлинения в зависимости от природы и содержания модификатора.

Полученные результаты исследования представлены на рис. 1–6.

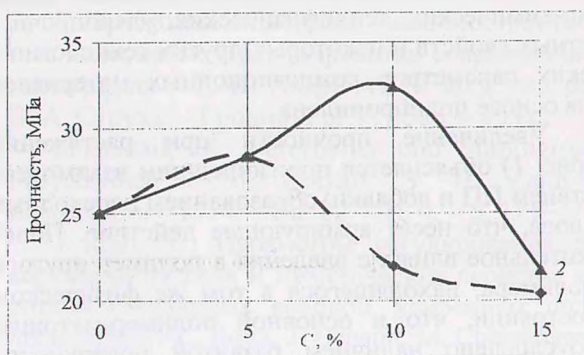


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении композиций на основе вторичного ПП от содержания FPP (1) и MPP (2)

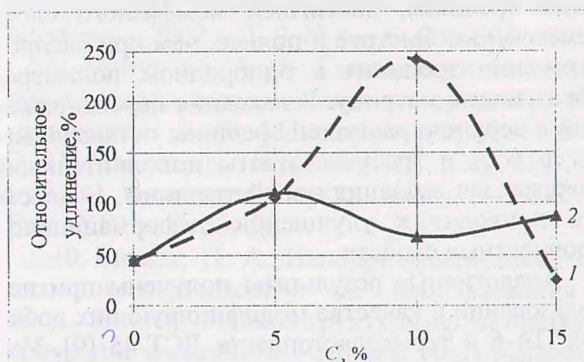


Рис. 2. Зависимость величины относительного удлинения композиций на основе вторичного ПП от содержания FPP (1) и MPP (2)

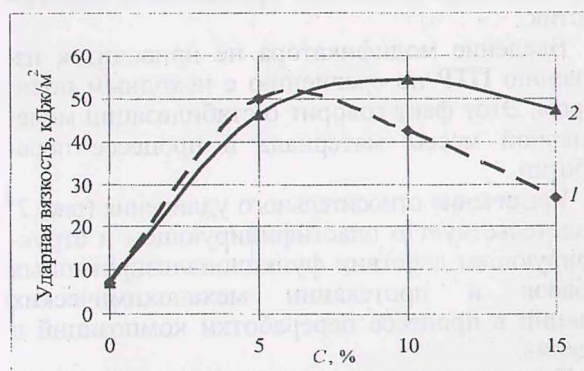


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости композиций на основе вторичного ПП от содержания FPP (1) и MPP (2)

Анализ зависимостей показал, что предложенные модифицирующие добавки улучшают физико-механические свойства композиций. Как показано в [7, 8], модифицированный ПП может выступать в качестве добавки, влияющей на параметры межфазного взаимодействия и соответствующие им ме-

ханические свойства в композитных материалах полипропилен/модификатор.

Основой наших исследований явилось изучение влияния относительно небольших добавок (до 5% мас.) модифицированного ПП в процессе экструзии расплава полимера на комплекс физико-химических, теплофизических, ударопрочностных свойств и некоторых других технологических параметров композиционных материалов на основе полипропилена.

Увеличение прочности при растяжении (рис. 1) объясняется произошедшим взаимодействием ПП и добавки, образованием переходных слоев, что несет армирующее действие. Положительное влияние введения в полимер другого полимера, находящегося в том же физическом состоянии, что и основной полимер-матрица, обусловлено наличием развитой поверхности раздела фаз и протяженного межфазного слоя. Концентрирование избыточного свободного объема в межфазном слое облегчает релаксационные процессы в нем. Перенапряжения в вершине трещины, достигшей межфазного слоя, релаксируют быстрее и полнее, чем при распространении трещины в однородном полимере, образующем матрицу. Релаксация перенапряжений в вершине растущей трещины останавливает ее рост и требует затраты дополнительной энергии для создания новой трещины. В целом это приводит к улучшению деформационно-прочностных свойств.

Аналогичные результаты получены при использовании в качестве модифицирующих добавок ПА-6 и термоэластопласта ДСТ-45 [9]. Установлено, что полимерный модификатор придает композициям более высокую прочность, жесткость, повышает эластичность и, как следствие, увеличивает относительное удлинение при некотором снижении прочностных характеристик.

Введение модификатора не приводит к изменению ПТР по сравнению с исходным полимером. Этот факт говорит о стабилизации молекулярной массы материала в процессе переработки.

Увеличение относительного удлинения (рис. 2) свидетельствует о пластифицирующем и структурирующем действии функционализированных добавок и протекании механохимических реакций в процессе переработки композиций в изделия.

Рост ударной вязкости (рис. 3), по нашему мнению, является результатом действия модифицирующих добавок, равномерно распределенных в массе полимера и химически связанных с ним, что препятствуют распространению трещин, приводящих к разрушению. Введение модификатора в пластмассу предотвращает хрупкий разрыв ее при деформации, в том числе при ударе. Таким образом, в присутствии частиц модификатора вместо роста одной магистральной трещины, как это обычно имеет место при

разрушении хрупкого полимера, в матрице возникают микротрещины, где разрушение идет не хрупко, а по механизму вынужденно-эластической деформации. Микротрещины зарождаются на частицах модификатора и поэтому их тем больше, чем больше частиц в единице объема, в то же время не снижается модуль полимерной матрицы, т. е. не снижается чрезмерно жесткость ударопрочного материала. Происходит рассеивание энергии удара. Этим же можно объяснить увеличение стойкости изделий на основе композиций к знакопеременным нагрузкам.

Аналогичные изменения физико-механических характеристик отмечены и для композиций, содержащих модификатор УДСМ (рис. 4–6).

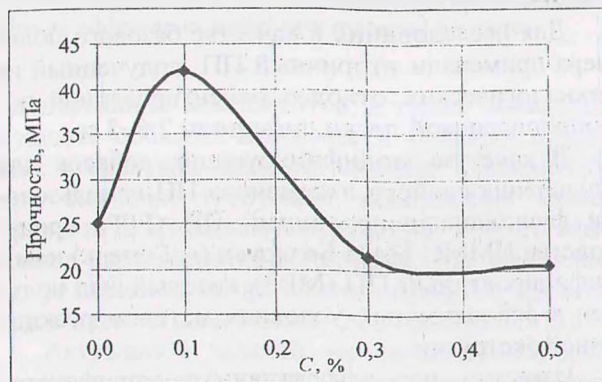


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении композиций на основе вторичного ПП от содержания УДСМ

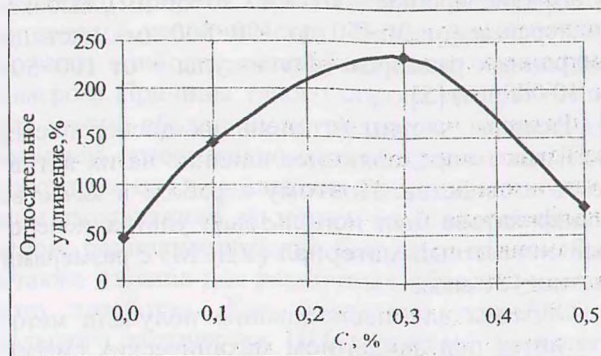


Рис. 5. Зависимость величины относительного удлинения композиций на основе вторичного ПП от содержания УДСМ

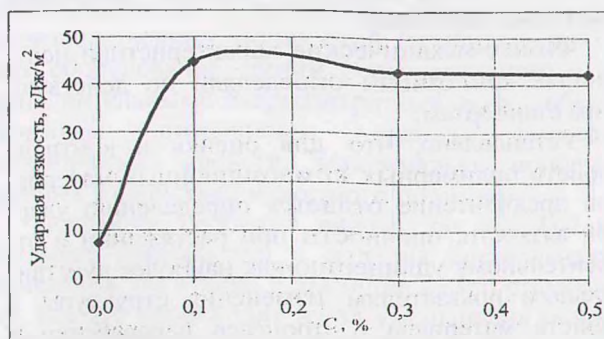


Рис. 6. Зависимость ударной вязкости композиций на основе вторичного ПП от содержания УДСМ

Ультрадисперсные вещества обладают высокой поверхностной активностью частиц, высокой дефектностью кристаллической решетки и, как следствие, наличием на поверхности большого числа нескомпенсированных связей и высокой энергонасыщенностью [10], что приводит к увеличению физико-механических показателей композиций полимер – УДСМ.

Заключение. Из полученных результатов испытаний следует, что введение небольшого количества модификаторов FPP (5–7%), MPP (5–7%), УДСМ (0,1%) приводит к значительному улучшению физико-механических свойств вторичного ПП, приближая их к свойствам первичного материала. Это позволяет использовать полученные композиции в качестве конструкционного материала, а также для изготовления аналогичной одноосноразорирующей продукции. Полученные композиции были апробированы в производственных условиях.

Авторы выражают благодарность ИММС НАН Беларуси г. Гомеля за предоставленные образцы модифицирующих добавок.

Литература

1. Регулирование свойств полипропилена в процессе экструзии / М. С. Акутин [и др.] // Полимерные массы. – 1971. – № 2. – С. 23–25.

2. Hohenberger, W. Funktionelle Fuellstoffe / W. Hohenberger // Kunststoffe. – 1995. – Bd. 10. – S. 187–192.

3. Криваткин, А. Восстановление свойств вторичного полипропилена / А. Криваткин,

В. Кадыков // Полимерные материалы. – 2003. – № 4. – С. 4.

4. Марков, А. В. Ориентированные композиционные полимерные пленки / А. В. Марков, С. В. Власов // Полимерные материалы. – 2004. – № 1. – С. 8–11.

5. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения: монография / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. В. А. Струка. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.

6. Beizail, M. Vererberiter und Stabilizirung Polyolefinen / M. Beizail, S. H. Zaidi // Kunststoffe. – 1974. – Bd. 22. – H. 4. – S. 171–172.

7. Roux, C. Параметры регулирования поверхности раздела и механические свойства коротких стеклянных волокон, усиленных полипропиленом / C. Roux, J. Denault, M. Champagne // J. Appl. Polim. Sci. – 2000. – Т. 78 – № 12. – С. 2047–2060.

8. Межфазные силы в композитных материалах стекловолокно/полипропилен / Nygard Per, Redford Kelth, Gustafson Claes-Goran. // Compos. Interfaces. – 2002. – Т. 9, № 4. – С. 365–388.

9. Мануенко, А. Ф. Композиции на основе смесей модифицированных вторичных термопластов / А. Ф. Мануенко, М. М. Ревяко, О. П. Максимов // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 53–56.

10. Витязь, П. А. Нанокристаллические алмазы и перспективы их использования / П. А. Витязь // Наноструктурные материалы: получение и свойства. – Минск: НАН Беларуси, 2000. – С. 8–20.