

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-46-50

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© **Вадим Петрович Захаров², Раиль Камилович Фахретдинов³,
Линар Ризович Галиев³, Айнур Радикович Садритдинов²,
Роман Юлиевич Лаздин², Валентина Витальевна Чернова²**

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (договор № 03.G25.31.0275).

² Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия; e-mail: zaharovvp@mail.ru

³ Завод пластмассовых изделий «Альтернатива», г. Октябрьский, Россия.

Статья поступила 27 декабря 2017 г.

При создании полимерных композиционных материалов с новыми свойствами используют природные наполнители, которые вводят в полимерную матрицу. При этом природа вводимого наполнителя может влиять на физико-механические и физико-химические свойства композиционных материалов. Представлены результаты исследования физико-механических и реологических свойств композиций на основе вторичного полимерного сырья (образец вторичного полипропилена (ПП) соответствовал первичному ПП марки FF/3350) и наполнителя природного происхождения — рисовой шелухи различной дисперсности. Моделирование процесса переработки полимерных материалов осуществляли на пластографе PlastographEC (ФРГ); прессование — на автоматическом гидравлическом прессе AutoMH-NE (США). Деформационно-прочностные свойства определяли на прессованных образцах толщиной 1 мм. Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве — на разрывной машине ShimadzuAGS-X (Япония) при температуре 20 °С и скорости движения подвижного захвата 1 мм/мин. Реологические измерения расплава ПП и композиционно наполненных материалов на его основе проводили на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII при 220 °С. Установили, что введение наполнителя приводит к увеличению крутящего момента, уменьшению значения показателя текучести расплава, росту динамической вязкости расплава, однако не сопровождается увеличением упругости. Повышение вязкости, очевидно, связано с адсорбцией полимера на поверхности наполнителя. При наполнении вторичного ПП рисовой шелухой зафиксировали незначительное изменение деформационно-прочностных свойств композиции. Введение в композицию до 10 масс. ч. рисовой шелухи позволяет формировать материалы, не уступающие по своим физико-механическим показателям исходному вторичному ПП и способные при этом к биоразложению. Кроме того, чем выше дисперсность наполнителя, тем больше меняются характеристики материала.

Ключевые слова: вторичные полимеры; природный наполнитель; переработка; физико-механические свойства; крутящий момент; полимерные композиционные материалы.

RESEARCH OF INFLUENCE OF DISPERSION OF AN EXCIPIENT OF A PHYTOGENESIS ON PHYSICAL AND CHEMICAL AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF COMPOSITIONS ON THE BASIS OF SECONDARY POLYPROPYLENE

© **Vadim P. Zakharov¹, Rail K. Fakhretdinov², Linar R. Galiyev²,
Aynur R. Sadritdinov¹, Roman Yu. Lazdin¹, Valentina V. Chernova¹**

¹ Bashkir state university, Ufa, Russia; e-mail: zaharovvp@mail.ru

² LLC Plant of Plastic Products Alternativa, Oktyabrsky, Russia.

Submitted December 27, 2017.

Now development and creation of polymeric composites is a serious scientific problem. Introduction of natural excipients to a polymeric matrix allows to create material with new properties. The nature of the entered excipient can affect set of physicomechanical and physical and chemical properties of com-

posites. In work physicomachanical and rheological properties of compositions on the basis of secondary polymeric raw materials and filler of natural origin — a rice peel are studied. The sample of secondary polypropylene corresponding to primary polypropylene of the FF/3350 brand and a rice peel of various dispersion have been considered as objects of a research. Modeling of process of processing of polymeric materials carried out at the laboratory station (plastograf) of PlastographEC (Germany). Deformation and strength properties of material defined on the pressed samples of material 1 mm thick. Pressing was carried out on an automatic hydraulic press of AutoMH-NE (USA). Physicomachanical properties of polymeric composites at a gap defined by explosive ShimadzuAGS-X car (Japan) at a temperature of 20°C and speeds of the movement of mobile hijacking of the explosive car of 1 mm/min. Rheological measurements of polypropylene fusion and compositionally the filled materials on its basis carried out on a modular dynamic reometr of HaakeMarsIII at 220°C. It is established that introduction of filler leads to increase in size of torque, reduction of value of an indicator of fluidity of fusion, growth of dynamic viscosity of fusion, but is not followed by increase in elasticity. To increase in viscosity it is obviously connected with adsorption of polymer on the surface of filler. It is shown that during filling of secondary polypropylene minor change and deformation and strength properties of composition happens a rice peel. At introduction to composition up to 10 mass part a rice peel will allow to form the materials which aren't conceding on the physicomachanical indicators to initial secondary polypropylene and capable at the same time to biodegradation. Besides the higher dispersion of filler, the all mentioned indicators change stronger.

Keywords: secondary polymers; natural filler; processing; physicomachanical properties; torque; polymeric composite materials.

При создании полимерных композиционных материалов в качестве полимерной матрицы используют как термореактопласты, так и термопласты — линейные полимеры, которые при повышении температуры могут многократно переходить в жидкое расплавленное состояние [1 – 3]. Огромное достоинство термопластов — возможность их вторичной переработки (рециклинга), что особенно важно в случае таких полимеров, как, например, полиэтилен (ПЭ) или полипропилен (ПП).

Среди широчайшего круга применяемых наполнителей особый интерес представляют наполнители природного происхождения [4, 5]. Введение их в полимерную матрицу позволяет, во-первых, снизить стоимость материала за счет использования дешевого сырья, во-вторых, частично решить проблему биоразложения изделий и, в-третьих, создать материал с новыми свойствами.

Физико-механические и физико-химические свойства композиционного материала определяются характеристиками полимерной матрицы и наполнителей. Влияют также поверхность раздела фаз, а следовательно, степень дисперсности наполнителя [6].

Цель работы — исследование влияния дисперсности природного наполнителя на физико-механические и реологические свойства полимерной композиции.

Исследовали образец вторичного ПП (ВПП), соответствующий первичному ПП марки FF/3350, — дробленый разноцветный материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением. В качестве наполнителя для композиций использовали рисовую шелуху дисперсностью 0,05, 0,2, 0,5 и 1 мм.

Перед смешиванием наполнитель высушивали в термошкафу при 100 °С в течение 5 ч. Количество вводимого наполнителя варьировали от 2 до 50 масс. ч. (от 2 до 50 г наполнителя на 100 г ВПП).

Моделирование процесса переработки полимерных материалов осуществляли в расплаве с помощью пластографа PlastographEC (ФРГ) (длительность — 15 мин, нагрузка — 200 Н, температура — 180 °С, количество загружаемого полимерного композита — 25 г). Деформационно-прочностные свойства определяли на прессованных на автоматическом гидравлическом прессе AutoMH-NE (США) (температура — 210 °С, выдержка под давлением — 7000 кгс, длительность — 3 мин) образцах толщиной 1 мм. Физико-механические свойства при разрыве — на разрывной машине ShimadzuAGS-X (Япония) (температура — 20 °С, скорость движения подвижного захвата — 1 мм/мин) [7, 8]. Показатель текучести расплава (ПТР) — на измерителе ПТР (температура — 190 °С, масса груза — 2,16 кг). Деление композиции на отрезки проводили каждые 30 с, полученные образцы взвешивали и рассчитывали среднюю массу. Для реологических измерений использовали модульный динамический реометр Haake MarsIII (температура — 220 °С, режим осцилляции, диапазон частот осцилляции — 0,01 – 100 Гц). Погрешность измерений при доверительной вероятности 0,95 (количество повторных опытов — пять) не превышала 5 %.

На рис. 1 представлена типичная пластограмма — зависимость крутящего момента от времени смешивания компонентов в камере пластографа в ходе приготовления композиции на основе ВПП и рисовой шелухи.

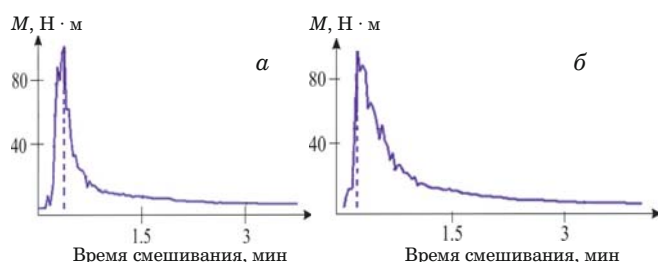


Рис. 1. Зависимость крутящего момента M образца ВПП, содержащего 10 масс. ч. рисовой шелухи с размером частиц 0,05 (а) и 1 мм (б), от времени смешивания композиции в камере пластографа

Видно, что по мере заполнения камеры крутящий момент возрастает, достигая максимального значения по окончании загрузки после опускания верхнего затвора камеры (пунктирная линия). В дальнейшем происходит его уменьшение, и через 3 – 5 мин он достигает своего минимального равновесного значения.

На рис. 2 приведена зависимость максимального ($M_{\text{макс}}$) и минимального ($M_{\text{мин}}$) крутящего момента от содержания наполнителя. Видно, что чем меньше размер частиц (чем больше дисперсность системы), тем больше значения $M_{\text{макс}}$ и $M_{\text{мин}}$.

Далее определяли значения ПТР. Установили, что введение наполнителя в материал уменьшает показатель текучести. Результаты представлены на рис. 3.

Уменьшение ПТР с ростом содержания наполнителя фактически свидетельствует об увеличении вязкости композиции (η). Об этом говорят и данные абсолютной реометрии (рис. 4). Видно, что чем больше содержание наполнителя, тем больше значение η . При этом рост η происходит тем быстрее, чем меньше размер наполнителя.

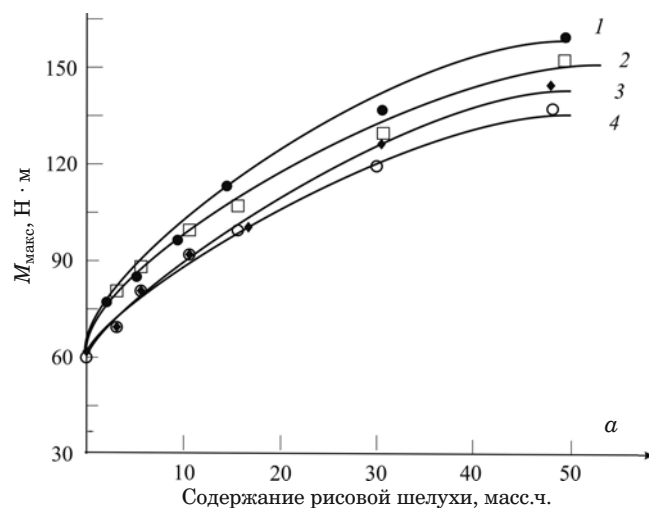


Рис. 2. Зависимость максимального $M_{\text{макс}}$ (а) и минимального $M_{\text{мин}}$ (б) крутящего момента для образца ВПП от содержания рисовой шелухи с дисперсностью 0,05 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1 мм (4)

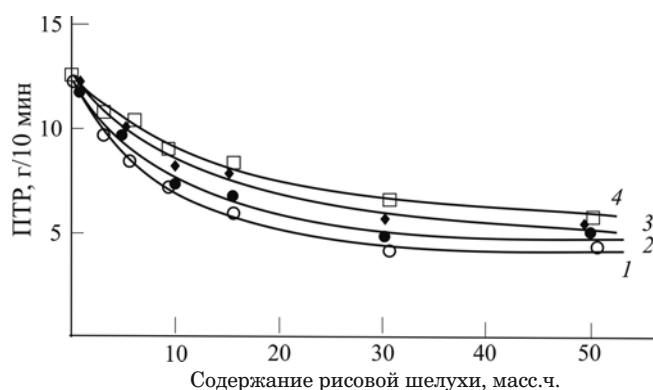
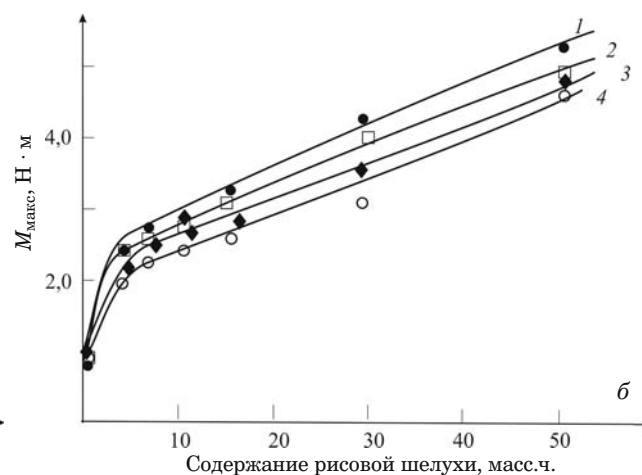


Рис. 3. Зависимость ПТР для композиций образцов ВПП от содержания рисовой шелухи дисперсностью 0,05 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1 мм (4)

Первоочередная причина существенного возрастания вязкости — адсорбция макромолекул полимера на поверхности частиц наполнителя. В результате у твердой поверхности наполнителя образуется слой полимера «с пониженной подвижностью» [6]. Наличие «заторможенных» макромолекул и приводит к повышению вязкости полимера в полимерной композиции.

Физико-механические исследования композиций с рисовой шелухой различной дисперсности (рис. 5) показали, что композиты, содержащие более высокодисперсный наполнитель, имеют улучшенные показатели. Очевидно, что увеличение дисперсности наполнителя приводит к росту суммарной поверхности раздела, что сопровождается увеличением работы адгезии на единицу объема композита, вследствие чего прочность полимеров возрастает. Различия в деформационно-прочностных показателях материалов фиксировали только в области небольших (до



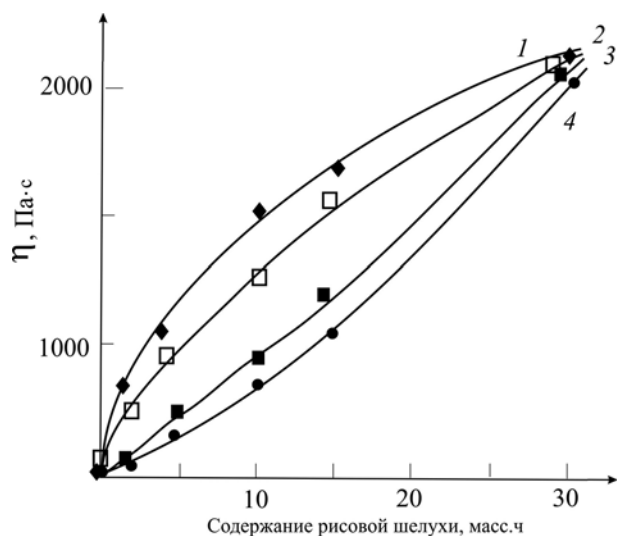


Рис. 4. Зависимость вязкости композиции η от содержания рисовой шелухи дисперсностью 0,05 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1 мм (4)

15 масс. ч.) содержания наполнителя. Оно составляло не более 15 %.

Поскольку влияние наполнителя на физико-механические свойства полимеров обычно связывают с изменением степени кристалличности, подвижности макромолекул, размеров надмолекулярных образований и характером возникновения и развития дефектов, можно предположить, что колебание дисперсности наполнителя в диапазоне 0,05 – 1 мм не приводит к значительному изменению этих показателей [9].

Улучшение механических свойств ВПП при наполнении рисовой шелухой (содержание наполнителя порядка 10 масс. ч.) (см. рис. 5) очевидно, связано с тем, что наполнитель, концентрируясь в аморфных областях, упрочняет их. Об этом косвенно свидетельствует тот факт, что введение небольших количеств наполнителя приводит к увеличению плотности материала (рис. 6). Дальнейший рост содержания наполнителя (выше 10 масс. ч.) ведет к снижению физико-механических характеристик (см. рис. 5, 6).

Только при небольшом содержании наполнителя его частицы, вероятно, легко разделяются прослойками полимера и равномерно распределяются, что повышает плотность самой полимерной матрицы. С ростом степени наполнения равномерное распределение наполнителя в матрице все более затруднено. В результате вокруг его частиц возникает дефектная структура с рыхлой упаковкой, что ведет к снижению плотности.

Таким образом, введение природного наполнителя (рисовой шелухи) в композицию на основе ВПП увеличивает крутящий момент, уменьшает ПТР и повышает вязкость, очевидно, вследствие адсорбции полимера на поверхности

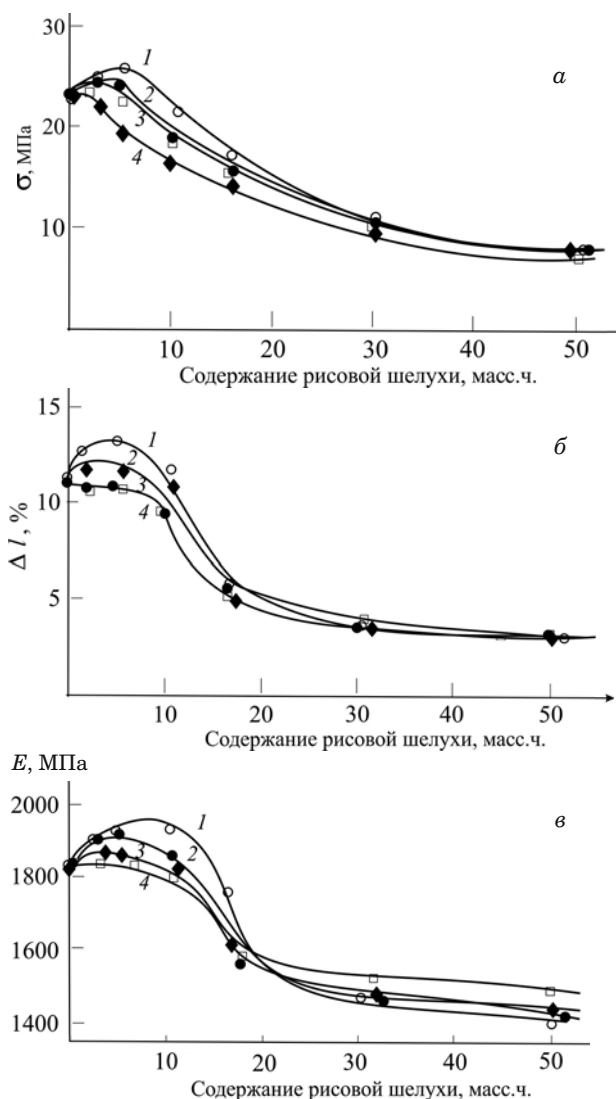


Рис. 5. Зависимость разрывных напряжения σ (а), удлинения Δl (б) и модуля упругости E (в) для композиций ВПП от содержания рисовой шелухи с дисперсностью 0,05 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1 мм (4)

наполнителя. В итоге небольшое (до 10 масс. ч.) количество рисовой шелухи приводит к улучшению деформационно-прочностных показателей

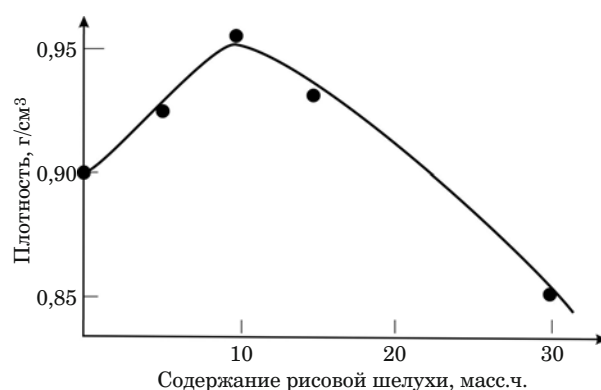


Рис. 6. Зависимость плотности композиций ВПП от содержания рисовой шелухи (дисперсность — 0,05 мм)

материала (модуля упругости, разрывных напряжений и удлинения). При этом чем выше дисперсность наполнителя, тем сильнее меняются отмеченные показатели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айзинсон И. Л., Восторгов Б. Е., Каменцев М. Л. и др. Основные направления развития композиционных термопластичных материалов. — М.: Химия, 1988. — 48 с.
2. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы. — М.: Химия, 1980.
3. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопьян Н. С. Принципы создания композиционных материалов. — М.: Химия, 1990.
4. Шкуро А. Е., Глухих В. В., Кривоногов П. С., Стоянов О. В. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) / Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 21. С. 160 – 163.
5. Кац Г. С., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. — М.: Химия, 1981.
6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977. — 304 с.
7. ГОСТ 11262–80 (СТ СЭВ 1199–78). Пластмассы. Метод испытания на растяжение. — М.: Изд-во стандартов, 1980. — 9 с.
8. Migneault S., Koubaa A., Erchiqui F., et al. Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites / J. Appl. Polymer Sci. 2008. Vol. 110. N 2. P. 1085 – 1092.
9. Теряева Т. Н., Касьянова О. В. Влияние дисперсного наполнителя на структуру полипропилена / Вестник Кузбасского

государственного технического университета. 2006. № 1. С. 116 – 120.

REFERENCES

1. Ayzinson I. L., Vostorgov B. E., Kamentsev M. L., et al. Main directions of development of composite thermoplastic materials. — Moscow: Khimiya, 1988. — 48 p. [in Russian].
2. Richardson M. Industrial polymeric composite materials. — Moscow: Khimiya, 1980 [Russian translation].
3. Berlin A. A., Wolfson S. A., Oshmyan V. G., Enikolopyan N. S. Principles of creation of composite materials. — Moscow: Khimiya, 1990 [in Russian].
4. Shkuro A. E., Gluhikh V. V., Krivonogov P. S., Stoyanov O. V. Fillers of agrarian origin for wood and polymeric composites (review) / Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2014. N 21. P. 160 – 163 [in Russian].
5. Katz G. S., Milevski D. V. Fillers for polymeric composite materials. — Moscow: Khimiya, 1981 [in Russian].
6. Lipatov Yu. S. Physical chemistry of the filled polymers. — Moscow: Khimiya, 1977. — 304 p. [in Russian].
7. GOST 11262–80 (ST Comecon of 1199–78). Plastic. A testing method on stretching. — Moscow: Izd. standartov, 1980. — 9 p. [in Russian].
8. Migneault S., Koubaa A., Erchiqui F., et al. Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites / J. Appl. Polymer Sci. 2008. Vol. 110. N 2. P. 1085 – 1092.
9. Teryaeva T. N., Kasyanova O. V. Influence of disperse filler on structure polypropylene / Vestn. Kuzbass. Gos. Tekhn. Univ. 2006. N 1. P. 116 – 120 [in Russian].