

**МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 677.21.021.158.04

ОРАЛОВ ЖАВОХИР ЖАСУР ЎҒЛИ

**СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ПОЛИПРОПИЛЕНА И МЕСТНОГО ТАЛЬКА**

**5A320405 – Химическая технология высокомолекулярных
соединений**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

**Научный руководитель,
Доц..Айходжаев Б.Б..**

Ташкент-2017

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена разработке и получению полипропиленовых компаундов с использованием местного сырья.

Целью данного исследования является разработка рецептур и методов производства полипропиленовых компаундов с использованием талька местного производства.

Было разработана рецептура основе блок сополимера пропилена с этиленом, наполненный тальком местного производства, позволяющих получить материал с требуемыми показателями.

В результате научных исследований появилось возможность разработки рецептуры получения полипропиленовых компаундов, с применением талька местного производства. В результате опытов были получены результаты, позволяющие получать полипропиленовой композиции с требуемыми характеристиками.

В результате научно-исследовательских работ проведенных в рамках данной работы на соискание магистерской степени можно сделать выводы.

- При получении полипропиленовых компаундов, основным критерием взаимозаменяемости базового полимера можно использовать их показатель текучести расплава при близком значении других регламентируемых показателей.

- Использование модифицирующей системы эластомер/тальк даёт возможность получать компаунды на базе полипропилена с регулирующими свойствами, на основе теоретических расчетов по значениям теплофизических свойств используемых базовых компонентов.

- Применение местного талька производства Бируни позволяет заменять импортируемый тальк, но учитывая более серый цвет местного талька, его можно рекомендовать на изготовление компаундов темных оттенков.

ANNOTATION

This work is devoted to the development and production of polypropylene compounds using local raw materials.

The purpose of this study is the development of formulas and methods for the production of polypropylene compounds using talc of local production. A formulation was developed based on a block copolymer of propylene with ethylene, filled with talc of local production, allowing to obtain the material with the required parameters.

As a result of scientific research, it became possible to develop a formulation for the production of polypropylene compounds, using locally produced talc. As a result of the experiments, the results were obtained, which make it possible to obtain a polypropylene composition with the required characteristics.

As a result of the research work carried out within the framework of this work for a master's degree, it is possible to draw conclusions.

-When producing polypropylene compounds, the main criterion for interchangeability of the base polymer can be used their melt flow index at a close value of other regulated indicators.

- The use of the elastomer / talc modifying system makes it possible to produce compounds based on polypropylene with regulated properties, based on theoretical calculations on the values of the thermophysical properties of the base components used.

-The use of local talc production Biruni allows you to replace the imported talc, but given the more gray color of local talc, it can be recommended for the manufacture of compounds of dark colors.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Виды сырья используемые при приготовлении полипропиленовых компаундов	8
1.1.1. Полипропилен.....	9
1.1.2. Наполнители к полимерам.....	15
1.1.3. Пигменты и красители.....	21
1.1.4. Функциональные добавки.....	26
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1. Характеристики использованных веществ.....	30
2.2. Методики исследование физико-химических свойств полимерной композиции	33
2.3. Метод приготовления полимерного компаунда	41
2.4. Методика приготовления образцов для испытания.....	43
ГЛАВА III . ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Изучение свойств исходных материалов.....	43
3.2. Исследование теплофизических свойства компаундов	48
3.3. Исследование влияния местного талька на свойства полипропиленовых компаундов	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	62
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	63
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	66

ВВЕДЕНИЕ

В связи с достижением самостоятельности нашей республики и комплексной программой развития производства товаров широкого потребления предусматривается значительное развитие производства полимерных материалов собственными силами.

Для решения данных задач было достигнуто большое время прогресса. Построены крупнейшие заводы по производству таких полимерных материалов как полиэтилен и полипропилен. Это Шуртанский и Устюртские химические комплексы. Основная доля этого продукта экспортируется в виде сырья.

Следующим этапом глубокой переработки этого сырья является производство полимерных компаундов в предприятиях нашей страны.

В настоящее время наблюдается стремительное увеличение производства изделий из пластмасс, что требует обеспечить нашу промышленность полимерными компаундами с различными свойствами. Успешное выполнение намеченных рубежей потребует концентрации материальных сил и средств, использование достижений химической науки, интенсификацию технологических процессов с целью работы по безотходной технологии и повышения качества продукции на всех этапах получения полимерных композиций.

С другой стороны развитие автомобильной промышленности Узбекистана требует разработку новых полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками на основе местных материалов.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальных частей, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложения. В первой главе, посвященной обзору литературы, в основном за последние два десятилетия критически проанализированы методы и подходы к решению

этой важной задачи. Во второй главе приводятся характеристики использованного сырья, методика изготовления компаундов и испытания различных физико-механических, реологических и теплофизических свойств этих компаундов. Экспериментальная часть и обсуждение результатов составляет содержание третьей главы.

Актуальность темы. Данная работа посвящена разработке и получению полипропиленовых компаундов с использованием местного сырья.

Цель и задачи исследований. Целью данного исследования является разработка рецептур и методов производства полипропиленовых компаундов с использованием талька местного производства. Для выполнения этой задачи были проведены эксперименты, позволяющие достичь поставленную цель.

Научная новизна работы. Разработана рецептура основе блок сополимера пропилена с этиленом, наполненный тальком местного производства, позволяющих получить материал с требуемыми показателями.

Объект и предмет исследований. Объектом исследования является полипропиленовые компаунды, полученные в промышленных условиях. Предметом исследования является изучение физико-механических и других характеристик компаундов полученных разработанной рецептурой.

Практическая значимость результатов исследований. В результате научных исследований появилось возможность разработки рецептуры получения полипропиленовых компаундов, с применением талька местного производства. В результате опытов были получены результаты, позволяющие получать полипропиленовой композиции с требуемыми характеристиками.

Публикации. На основе полученных результатов опубликовано 2 тезиса.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из вводной части, 3^х глав, выводов и списка цитируемой литературы, приложения. Диссертация изложена на 65 страницах машинописного текста, включая 10 рисунка и 7 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Виды сырья используемые при приготовлении полипропиленовых компаундов

Композиционные материалы (композиты)–многокомпонентные материалы, состоящие, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью и т.д. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам и в то же время они легче. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.

Композиционный материал, непрерывная фаза которого образована полимером, называют полимерным композиционным материалом (полимерным композитом или компаундом, ПКМ или ПК).

В композиционных материалах дисперсионную среду (непрерывную фазу) называют матрицей или связующим, а дисперсную фазу – наполнителем или диспергированным веществом.

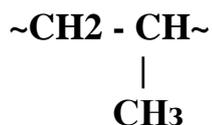
В диссертационной работе в качестве матрицы применялся полипропилен различных марок, а в качестве наполнителя различные минеральные вещества, в основном тальк.

Для придания определенного цвета, в состав компаунда включают пигменты и красители в виде сухого порошка или высококонцентрированного материала, называемого супер концентрат красителей или «мастербатч».

Для достижения определенного эффекта при использовании полимерных изделий применяют специальные добавки. Это могут быть

антиоксиданты, антистатики, антипирены, светостабилизаторы и другие вещества. Каждый из них обладает определенными свойствами, позволяющими оптимально использовать изделия из полимеров в тех или иных условиях.

1.1.1. Полипропилен (ПП) – полимер пропилена:



Термопластичный полимер. Класс полиолефины. Обладает стереорегулярным строением. Кристаллизующийся ПП был изобретен в начале 1950-х годов независимыми группами в США и Европе. Массовое производство началось в 1957 г. После появления ПП, полученного на катализаторе первого поколения на основе TiCl_3 в 1954г. в Миланском Политехническом университете, ничего революционного не происходило вплоть до открытия активных нанесенных на MgCl_2 высокопроизводительных катализаторов Циглера-Натты. Это событие дало толчок для создания катализаторов третьего и четвертого поколений [1].

Достижения Циглера-Натты сделали возможной стереорегулярную полимеризацию ПП. Четвертое поколение катализаторов привнесло принципиально новое изменение в гетерогенный катализ. Благодаря особой направленной архитектуре катализатора с его помощью можно задавать физическую форму генерируемому полимеру, а также его внешнюю и внутреннюю морфологию. В результате тип специфического распределения внутри одной гранулы ПП может строго контролироваться. Это вызвало настоящий прорыв в технологии синтеза ПП. Появилась возможность разрабатывать новые гибкие, чистые и экономичные технологии получения нового семейства материалов [2].

Марочный ассортимент определяется способом получения и величиной показателя текучести расплава (от 0,3 до 23 г/10 мин). В

названиях базовых марок содержится пять цифр. Две первые определяют способ получения ПП, три последние цифры соответствуют удесятеренному значению ПТР. Так, ПП 21090 имеет ПТР, равный 9 г/10 мин. Выпускается в виде гранул, отмытым от катализаторов и атактической фракции и стабилизированным.

Для полипропилена характерны высокая ударная прочность, стойкость к многократным изгибам, низкая паро- и газопроницаемость. Это хороший диэлектрик, обладающий низкой теплопроводностью, не растворимый в органических растворителях, устойчивый к воздействию кипящей воды и щелочей. Полипропилен обладает низкой светостойкостью, поэтому в его состав вводят специальные добавки-стабилизаторы [3].

Открытие стереоспецифической полимеризации положило начало новому этапу в исследовании структуры и свойств полипропилена. В зависимости от условий полимеризации структура полипропилена может быть нескольких типов, которые различаются пространственным расположением метильных (-CH₃) групп по отношению к главной цепи полимера.

Изотактическая структура - все группы -CH₃ по одну сторону от плоскости цепи. В действительности макромолекулы изотактического полипропилена имеют третичную симметрию, так как группы -CH₃ вдоль главной углеводородной цепи располагаются по спирали.

Синдиотактическая структура - группы -CH₃ располагаются строго последовательно по разные стороны от плоскости цепи.

Изотактическая и синдиотактическая молекулярные структуры могут характеризоваться различной степенью совершенства пространственной регулярности. Структуру с неупорядоченным расположением метильных групп называют атактической. Промежуточное положение между чисто атактической и чисто изотактической структурами занимают стереоблокполимеры, в макромолекулах которых регулярно чередуются

различные по длине изотактические и атактические участки. Стереои́зомеры полипропилена (изотактические, синдиотактические, атактические и стереоблочные) существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам.

Атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный продукт с высокой текучестью, температура плавления ~ 80 С, плотность 0,85 г/см³, хорошо растворяется в диэтиловом эфире и холодном н - гептане.

Изотактический полипропилен по своим свойствам выгодно отличается от атактического; в частности, он обладает более высоким модулем упругости, большей плотностью (0,90 - 0,91 г/см³), высокой температурой плавления (165 - 170 С), лучшей стойкостью к действию химических реагентов и т.п. В отличие от атактического полимера он растворим лишь в некоторых органических растворителях (тетралине, декалине, ксилоле, толуоле), причем только при температуре выше 100°С.

Сtereo-блок-полимер полипропилена при исследованиях с помощью рентгеновских лучей обнаруживает определенную кристалличность, которая не может быть такой же полной, как у чисто изотактических фракций, поскольку атактические участки вызывают нарушения в кристаллической решетке.

Промышленно выпускаемый ПП имеет линейную регулярную структуру макромолекул. $M = 60-200$ тыс. Способен кристаллизоваться. Степень кристалличности достигает 73—75 %, при этом плотность ПП составляет 900—910 кг/м³ Определяющим преимуществом полипропилена по сравнению с другими полимерами является более высокая температура плавления (165 - 170°С), что выражается в повышенной теплостойкости материалов на его основе. Это позволяет применять полипропилен в качестве материала для стерилизуемой упаковки. Полипропилен является неполярным полимером. Растворяется при повышенных температурах в

ароматических, а также хлорированных углеводородах, маслостоек, стоек к кислотам и щелочам.

Наличие третичного углерода в молекулярной цепи делает его менее стойким к термоокислительной деструкции (Тдестр ок. 300 °С). Это приводит к снижению вязкости и ухудшению деформационных свойств при высоких температурах переработки. Преимуществами ПП являются легкий вес, устойчивость к влаге, стойкость к кислотам и большая жесткость. Изделия из ПП проявляют отличные ударные свойства, высокую прочность и хорошую пространственную стабильность в разных условиях эксплуатации. Кроме того, ПП экономически рентабелен. Из него изготавливают волокна и пленки, сохраняющие гибкость при температуре до 100-130°С, пенопласт, детали машин, профилированные изделия, трубы (для агрессивных жидкостей), различную арматуру, контейнеры, так же он используется в виде пленки или листов и элементов электрической изоляции. К недостаткам ПП следует отнести низкую морозостойкость (— 15°С); он горюч, плохо склеивается, способен накапливать электростатические заряды, нестойк к УФ-излучению и действию ионизирующих излучений [4-7].

Благодаря замечательному сочетанию оптимальной стоимости, функциональности, отличным физическим свойствам, быстрому, непрерывному росту различных технологий и отсутствию вреда для окружающей среды на этапах производства, использования и утилизации, ПП испытал колоссальный рост объема продаж на мировом рынке. Мировой рынок ПП вырос с, примерно, 1,5 млн. т. в 1970г. до 13 млн. т. в начале 1990г. В 1995г. производство составило 22 млн. т., а в 2000г. выросло до 30 млн. т. После взрывного роста на раннем этапе производство ПП до сих пор развивается удивительно динамично.

Основные группы марок полипропилена и сополимеров пропилен, выпускаемые на сегодняшний день:

PP homopolymer, PP НО, РРНР, РРН - Полипропилен (гомополимер),

НПП - Высокоизотактический полипропилен (гомополимер)
 АПП - Атактический полипропилен
 mPP - Металлоценовый полипропилен
 PP block-copolymer, PP impact copolymer, PP CO, PPCP - Блок-сополимер пропилена и этилена
 PPH - Блок-сополимер с очень высоким содержанием полиэтилена
 PPM - Блок-сополимер с низким содержанием полиэтилена
 PPR - Блок-сополимер со средним содержанием полиэтилена
 PPU - Блок-сополимер с высоким содержанием полиэтилена
 PP random copolymer - Статистический сополимер пропилена и этилена
 EPP - Вспенивающийся полипропилен
 PP-X, PP-XMOD - Сшитый полипропилен
 Термопластичные эластомеры на основе полипропилена (TPE)
 TPO, PP +EPDM, PP/EPDM, TPE-O, TEO, CTPO, c-TPO, compounded TPO - Смесевые термопластичные полиолефиновые эластомеры (смеси полипропилена с каучуками)
 TPV, TPR, TPE-V - Вулканизированные термопластичные эластомеры (на основе полипропилена). К TPO обычно относят смеси PP с каучуком, содержащие более 20% каучука.
 R-TPO, r-TPO, RTPO, RxTPO, reactor TPO, in-reactor TPO, reactor-made TPO - "Реакторные" термопластичные полиолефиновые эластомеры (сополимер этилена с пропиленом) [8].

Области применения полипропилена

Экструзия	
Неориентированные поливные пленки (CPP films)	Упаковка текстиля, санитарно-гигиенической, кожгалантерейной и канцелярской продукции, упаковка продуктов питания
Одноосноориентированные пленки	Получение волокон
Двухосноориентированные пленки (BOPP films)	Упаковка пищевых и непищевых продуктов, изготовление клейкой ленты, пленочных этикеток, конденсаторов

Жесткие пленки	Одноразовая посуда, упаковка молочных продуктов, контейнеры
Листы	Гидроизоляция, строительство, рекламные щиты, канцелярия
Трубы	Внутренняя канализация, горячее водоснабжение, для электросетей, холодное водоснабжение
Нити и волокна	Тканые и нетканые материалы, мешки, биг-беги, шпагат, крученые изделия из нитей
Литье под давлением	
Товары народного потребления	Изделия для цветоводства, изделия для ванной комнаты, изделия для кухни, предметы домашнего обихода, детские товары, садово-огородный инвентарь
Тарные ведра	Тарные ведра для лако-красочной промышленности, шпаклевок и мастик, майонеза и мороженого и т.д.
Ящики	Тарные ящики
Паллеты	Транспортные паллеты
Автокомлектующие	Около 400 наименований изделий для автомобиля
Аккумуляторные батареи	Аккумуляторные батареи
Мебель	Пластиковая мебель для мест общественного питания, сада и огорода, домашнего хозяйства
Медицинские изделия	Одноразовые шприцы и другие расходные материалы для медицинской промышленности
Фитинги	Трубопроводная арматура и сантехнические изделия
Укупорочные изделия	Двухсоставные и односоставные крышки для ПЭТ бутылок, укупорочные изделия для парфюмерии, косметики, бытовой химии, автохимии
Выдув	
Пленки	Фасовочный пакет, пакет "майка", пакет с вырубной ручкой, мусорные пакеты
Емкости	Флаконы для косметики, парфюмерии, бытовой химии, канистры, бочки, баки, цистерны
Ротоформование	
Емкости	Баки, мусорные баки, бочки,
Мобильные туалеты	Передвижные туалеты
Детские площадки	Детские игровые комплексы (горки, горки-тоннель, городки)

Дорожные ограждения	Дорожные блоки, конусы, буферы
Колодцы	Колодцы, септики, мусоросборы
Эстакады	Эстакады для мойки колес, установки обратного вод
Вспенивание	
Пенополипропилен	Изоляционные материалы при строительных работах, фильтры

1.1.2. Наполнители к полимерам

Наполнители – дисперсные твердые, жидкие или газообразные материалы, вводимые в состав пластмасс, резины, ЛКМ для улучшения их характеристик, придания специальных свойств и снижения стоимости.

Например, глиноземы, благодаря своим хорошим диэлектрическим свойствам часто применяют для изоляционных материалов, а асбест из-за теплоизоляции - для полов (виниласбестовые плитки).

Существуют самые разные наполнители, которые отличаются размерами и формой частиц, способом производства и поверхностной обработки.

Наполнители различают:

- по происхождению (природные и синтетические);
- по составу (органические и неорганические);
- по действию на механические свойства (активные и неактивные).

Активные (усиливающие) – наполнители, улучшающие эксплуатационные свойства материалов и условия их переработки. К активным наполнителям относят: сажи (углеродные), смолы, лигнин, аморфную двуокись кремния и некоторые сорта силикатов кальция, алюминия, циркония, оксиды железа, алюминия, титана и др. Такие наполнители характеризуются высокой дисперсностью, способностью хорошо диспергироваться в полимерах, высокой адсорбционной активностью по отношению к полимерам, в отдельных случаях – способностью катализировать вулканизацию, а иногда и окисление резины.

Неактивные (инертные) – наполнители, вводимые для снижения удельного расхода материала и не влияющие на эксплуатационные свойства изделия. К неактивным наполнителям относят: природный мел, каолин, тальк, слюду, асбест и др.

Армирующие наполнители – волокнистые активные наполнители, вводимые для повышения механической прочности материалов. Наполнители удешевляют композицию, но при этом уменьшается прочность при растяжении, эластичность, стойкость к истиранию. Наполнители с частицами больше 3 мкм вызывают износ перерабатываемого оборудования. В странах СНГ и Западной Европе в качестве наполнителя используется мел природный в количестве до 2%, в Италии используются наполнители на основе диоксида кремния с частицами небольших размеров в количестве 0,5-3%.

Наполненные каучуки содержат в качестве наполнителя масла (маслонаполненные), сажу (саженаполненные) или одновременно оба наполнителя (саже-масло-наполненные). Смолы, лигнин и другие наполнители вводят в латекс или раствор каучука (бутадиен-стирольного, бутадиенового, и др.) непосредственно после полимеризации мономера. Наиболее важны саже- и маслонаполненные каучуки. Первые содержат на 100 масс. ч. полимера до 50 масс. ч. высоко-ароматических или нефтяных масел, вторые – до 90 масс. ч. активных саж и до 62,5 масс. ч. масел. Наполненные каучуки экономичны, перерабатываются легче, чем ненаполненные, резины у саженаполненных каучуков характеризуются улучшенными динамическими свойствами, повышенной износостойкостью.

Наиболее распространенные наполнители для полимерных материалов – высокодисперсные твердые продукты, например, сажа, оксид кремния, графит, мел, тальк, каолин, слюда. Используются также стеклянные, асбестовые и химические волокна, монокристаллические волокна некоторых металлов, листовые материалы (ткани, бумага).

Количество наполнителя в материале может изменяться в широких пределах, в высоконаполненных композициях оно иногда превышает содержание полимера.[9].

Требования к наполнителям:

- хорошая смачиваемость жидким полимером;
- способность совмещаться с полимером с образованием однородной массы (для дисперсных наполнителей);
- неизменность свойств при хранении и при переработке;
- минимальная стоимость.

Важнейшей характеристикой наполнителей является их морфология и удельная поверхность, от которой зависит эффективность взаимодействия с полимерной матрицей, особенно, когда они, наполнители, подвергаются обработке поверхностно-активными веществами, модификаторами и другими добавками [10].

Основным наполнителем для полипропиленовых композиций является **тальк**. Тальк (гидратированная магниевая соль кремниевой кислоты) – это природная минеральная порода, которую добывают, обогащают, дробят, тонко измельчают и разделяют на фракции. Полученный порошок белого цвета используют в промышленном производстве ПКМ и пластмасс. Его частицы пластинчатой формы придают полимерно-композиционным материалам дополнительную жёсткость.

Тальк является экологически безопасным дисперсным наполнителем. Он эффективно упрочняет и удешевляет стеклопластиковую продукцию, придаёт ей специфические свойства и улучшает технические характеристики:

- даёт возможность создавать полимерные структуры повышенной плотности;
- снижает степень коробления и термоусадки;
- регулирует реологические свойства полимеров;

- препятствует деформации;
- улучшает водостойкость, теплостойкость и электроизоляционные свойства полимерно-композиционной продукции.

Тальк применяется в производстве оптоволоконных материалов, а также полиэтилена, полиамида полипропилена, поливинилхлорида, полистирола и пенопласта.

Мел в виде тонко- и среднедисперсных фракций широко применяется для наполнения полиолефинов и поливинилхлоридов. В количестве до 80% его вводят, например, в ПП, ПЭ, которые используются для производства пластмассовой мебели и пленок. Недостаток мела — гидрофильность и наличие кристаллизационной воды. Каолин с размером частиц до 1 мкм используют в качестве структурирующей добавки для светопрозрачных полимеров, а тонкодисперсную фракцию — для наполнения ПЭВД, ПЭНД, ЛПЭВД, ПВХ.

Асбест продолжают применять для наполнения термо- и реактопластов. Он повышает прочность пластмасс, увеличивает их сопротивляемость старению и горению. В качестве антипиренов используют также сульфаты бария и кальция [11].

Волокнистые наполнители. Волокнистые наполнители по разнообразию ассортимента существенно уступают дисперсным. Наиболее распространенными среди них являются стекловолокна, углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства. Можно использовать также моноволокна в виде монокристаллов, усов оксидов металлов и металлоидов. Волокна бывают рублеными (коротко- и длинноволокнистые) и непрерывными в виде войлока или ровницы. Поэтому волокнистые наполнители могут проявлять свойства как близкие к дисперсным материалам, так и усиливающие (армирующие). Использование рубленого волокна, особенно коротковолокнистого, позволяет перерабатывать полимерные материалы в

изделия методами экструзии или литья под давлением. Оптимальная концентрация свойств рубленых волокнистых наполнителей приходится на 40–50%.

В зависимости от физико-химических свойств конкретного волокна, прочностные свойства композита могут превышать аналогичные показатели полимерной матрицы в десятки и даже сотни раз. Так, использование «усов» позволяет довести модуль упругости композита на эпоксидном связующем до 100–300 ГПа, при том, что модуль самого эпоксиполимера составляет 3–6 ГПа.

Традиционным волокнистым наполнителем являются стекловолокна (СВ). Их стоимость невысока и они доступны для приобретения. Производится достаточно широкая номенклатура стекловолокон, отличающихся по химическому составу, диаметру и прочности. К недостаткам стекловолокон относят их хрупкость и наличие аппретирующих покрытий, снижающих адгезию к полимеру. Стекловолокно используют для усиления термопластов (ПА, ПП, ПФ, ПК, ПЭНД, ПВХ) и особенно термореактивных пластиков на основе эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров и фенолформальдегидных олигомеров.

В термопласты вводят до 40%, а в термореактивные связующие — до 80% стекловолокна.

Углеродное волокно (УВ) получают высокотемпературной обработкой синтетических волокон из полиакрилонитрила, пека или других полимеров в среде инертного газа. Поэтому УВ эластичнее СВ, имеет более развитую поверхность и в процессе графитизации (карбонизации) приобретает, кроме прочности, еще и повышенные тепло- и электропроводности, износостойкость и антифрикционность. Естественно, что такой набор ценных характеристик существенно расширяет спектр технологических и эксплуатационных свойств углепластиков, которые в настоящее время являются наиболее

перспективными материалами для аэрокосмической отрасли, скоростного транспортного машиностроения и судостроения, для трубопроводов и емкостей для хранения газо- и нефтехимических продуктов.

Введением наполнителей решают материаловедческие, технологические и технико-экономические задачи. К важнейшим из них относятся следующие [12]:

- а) повышение прочностных свойств, в том числе армирование;
- б) регулирование термо деформационных характеристик;
- в) придание полимерному материалу специфических свойств (плотность или пористость, электропроводность, магнито восприимчивость, теплопроводность или теплоемкость, фрикционность или антифрикционность и другие);
- г) регулирование технологических свойств (вязкость расплава и его стабильность, температура перехода из вязкотекучего в твердое состояние, особенности формования изделий и их извлечения из оснастки);
- д) придание декоративных свойств;
- е) снижение стоимости использованием дешевых разновидностей наполнителей.

Углеродное волокно (УВ) получают высокотемпературной обработкой в среде инертного газа синтетических волокон из полиакрилонитрила, пека или других полимеров. Поэтому УВ эластичнее СВ, имеет более развитую поверхность и в силу произошедшей графитизации (карбонизации) приобретает кроме прочности еще и свойства повышенной тепло- и электропроводности, износостойкости и анти фрикционности. Естественно, что такой набор ценных характеристик существенно расширяет спектр технологических и эксплуатационных свойств углепластиков, которые в настоящее время являются наиболее перспективными материалами для аэрокосмической отрасли, скоростного транспортного машиностроения и судостроения, для трубопроводов и емкостей хранения продуктов газонефтехимического комплекса [13].

1.1.3. Пигменты и красители к полимерам

Окрашивание полимерных компаундов осуществляется с помощью пигментов, которые передают свой цвет массе компаунда [14]. Пигменты применяются в виде сухого порошка или высоко концентрированного материала, называемого супер концентрат красителей или «мастербатч».

Суперконцентраты красителей («Мастербатчи»). Все полимерные вещества в процессе производства окрашивают специальными суперконцентратами, которые добавляют в расплавленную массу. Получение однотонного цвета происходит благодаря отличным диспергирующим свойствам этих красителей, влияющим на равномерное распределение частиц.

В настоящее время суперконцентраты позволяют окрашивать все виды полимеров и представляют собой растворы (дисперсии) пигментов. Они выпускаются в виде порошков, которые вводятся в массу, обеспечивая при этом равномерное распределение цвета, без слипания отдельных частиц.

Суперконцентраты содержат до 90% красителя, поэтому обеспечивают высокое качество окрашивания. Кроме того, расход таких веществ в условиях производства значительно меньше, чем просто концентратов, которые содержат только 20% пигмента. Выпускают суперконцентраты в гранулах, в виде пасты, порошка или раствора.

Состав красящих суперконцентратов. В состав красителей для полимеров входят пигмент и связующее (матрица). Каждое из них может быть представлено различными химическими веществами. Так, в качестве матрицы часто используют полиолефины, твердую эпоксидную смолу и другие полимеры. Кроме того, связующим могут быть и такие пластификаторы, как стеорокс и латекс. Для получения эмульсий применяют полистирол, полиуретан, поливинилацетат.

Красящие пигменты получают из неорганических (диоксид титана, хром, кобальт и другие) или органических (фталоцианиновые пигменты, азокрасители) веществ. При этом последние отличаются лучшими окрашивающими свойствами, но меньшей устойчивостью к воздействию температур и атмосферных явлений.

При разработке рецептур специальных концентратов большое внимание уделяется подбору полимерного связующего, в качестве которого, как правило, применяют те же полимеры, что и окрашиваемые, родственные с ними по составу, или их смеси.

Обязательным компонентом в рецептуре специальных концентратов является диспергатор (ДР), роль которого выполняют такие соединения, как высшие алифатические кислоты (стеариновая, пальмитиновая, лауриновая, миристиновая) или их соли со щелочными или щелочноземельными металлами, эфиры глицерина и алифатических кислот, низкомолекулярные полимеры (олигомеры, полимерные воски), силиконовое масло, эфиры глицерина и гидрированной канифоли. ДР смачивает частицы пигмента и обеспечивает снижение коэффициента поверхностного натяжения, что способствует разрушению агломератов пигмента и лучшему распределению частиц в полимере. В качестве красящей основы концентратов пигментов используют органические и неорганические вещества — термостойкие красители, обладающие хорошей совместимостью с окрашиваемым полимером. Специальные концентраты пигментов могут быть получены на основе ПЭНД, ПЭВД, атактического ПП, сополимера этилена с винилацетатом (ВА), полибутена-1 (ПБ-1), полиметилпентена (ПМП). В патентах часто используют олигомеры, низкомолекулярный ПЭ, полиэтиленгликоль (ПЭГ), полиэтиленовый воск с ММ 5000–7000, смеси полимеров с восками. Иногда концентраты содержат только ПЭ и ПП воски. Так, компания «Дайнити сэйка» (Япония) для окраски пленки толщиной 10–15 мкм, оболочек кабеля, волокон предлагает специальные концентраты на основе

таких связующих, как сополимер этилена с пропиленом (СЭП) или Э/ВА, бутеном-1 или ПЭ с ММ 100000–500000. Специальные концентраты компании Hoechst (Германия) предназначены для окрашивания ПП-волокна, и в качестве полимерного связующего содержат низкомолекулярный ПП или смесь ПП с ПП восками, изотактический ПП воск с ММ 10000–20000 или ПП воск с вязкостью 0,5–5 Па•с при температуре 170°C, с содержанием изотактического изомера 40–90% [15].

Универсальные концентраты. В большинстве своем универсальные красящие концентраты состоят из пигмента и диспергатора (ДР), выполняющего в этих составах одновременно и роль связующего. Ассортимент ДР для этих концентратов довольно широк и включает природные воскообразные материалы животного происхождения (спермацет, стеариновая кислота и ее производные), воски растительного типа (карнаубский, монтан-воск). Из синтетических материалов нашли применение воскоподобные полимеры типа полиэтиленгликоля с ММ 600–20000 или углеводородные смолы, например кумарон-инденовые, циклопентадиеновые, терпены и нефтяные смолы. Кроме указанных веществ в патентах компаний Giba-Glid и «Тоё инки сэдзо» предлагаются к использованию эфиры алифатических кислот и их производные, амиды алифатических кислот, соли щелочных и щелочноземельных металлов в сочетании с другими ДР. Поскольку универсальные концентраты содержат низкоплавкие добавки, можно получать их с высоким наполнением пигмента — до 80%. С некоторыми окрашиваемыми полимерами диспергирующие добавки могут быть ограниченно совместимы, но благодаря высокой концентрации пигмента они вводятся в незначительных количествах и при окрашивании не вызывают ухудшения свойств полимеров. В зависимости от состава универсальных концентратов их массовая доля в полимере может достигать 0,5–5%.

Универсальные концентраты пигментов пригодны для большого ассортимента термопластов: ПЭ, ПП, ПС, ПА, ПВХ, ПК. Компания «Когегиндзюгу интё» использует вместо вспомогательных синтетических веществ (мыл, восков) природные воскообразные вещества — ланолин — в соотношении 0,5–500 масс. ч. на 100 масс. ч. пигмента.

Твердый концентрат пигментов, по патенту Sandor, содержит до 95% красящего пигмента, а в качестве диспергатора — 5% полиизобутилметакрилата с ММ 5000–50000 (предпочтительно 15000–25000) с температурой размягчения 80–120°C, который хорошо совмещается с ПС, лаками и печатными красками для полимеров.

Компания Hercules (США) использует в качестве ДР низкомолекулярный ПЭ в сочетании с сополимером α -метилстирола и стиролом для концентрата пигментов на основе термоотверждаемых смол.

Cabot Plastics осуществила промышленный выпуск концентрата на основе TiO₂ Plastwhite. Polubatch 150 различных типов, пригодных для окраски ПЭ, ПП, ПС, выпустила компания Schulman. Универсальные концентраты пигментов стандартных цветов выпускает Color Service. Серию концентратов универсальных пигментов разработали специалисты компании Reed Plastics для изделий автомобильной промышленности и транспортных трубопроводов из ПЭ, ПП, ПС, АБС-пластиков, ПЭТФ. Deutsche ICI предлагает концентраты органических пигментов под торговым названием Polymer ED для окраски полиолефинов, АБС и ПС (синий, зеленый, желтый, пурпурный, красный и фиолетовый).

Полифункциональные. Концентраты пигментов содержат в своем составе одну или несколько модифицирующих добавок, таких как антистатики, антиоксиданты, светостабилизаторы, электропроводящие добавки, соединения, повышающие огнестойкость, а также, если необходимо для специальных назначений, и вспенивающие агенты или био-фотодеструктурирующие добавки. Такие композиты являются самой рентабельной формой концентрирования одновременно всех

модифицирующих добавок. Их разработкой занимаются компании Amprest, Cabot Plastics, Avecor, Reed Plastics, Zipperling Kessler. Наиболее часто патентуются концентраты пигментов с добавками антиоксидантов, светостабилизаторов и агентов, замедляющих атмосферное старение и пожелтение окрашенных полимеров.

В промышленном масштабе полифункциональные концентраты, содержащие антиоксиданты, стабилизаторы и антистатик, выпускают Reverdale Color, Accurate Color, Rudol Color и Rosemar Industries. Часто в состав концентратов пигментов входят добавки, придающие полимерам огнестойкость. Так, компания Zipperling Kessler освоила выпуск таких концентратов, содержащих антипирен и светостабилизаторы, и высококонцентрированного мастербатча для ПП, который содержит огнестойкую и антистатическую добавку PP 1315 (1 AC). Цветные концентраты для ПС, которые одновременно обеспечивают понижение горючести полистирольных пластиков до класса V=0, выпустила компания Reed Plastics. Такие концентраты рекомендуется использовать для изделий с минимальной толщиной 1,57 мм и степенью разбавления 20:1. Реже встречаются концентраты, содержащие вспенивающие агенты или обладающие специальными свойствами, например, низкой маслосемкостью, электропроводностью.

Компания Avecor выпустила серию жидкофазных дисперсий красителей, содержащих порофоры (вспенивающие агенты) для получения окрашенных вспененных материалов из ПС, АБС-пластиков, ацеталей и терморектопластов.

Amprest разработала 36%-ный черный концентрат марки Amplect 19492 для пленок и изделий, требующих высокой электропроводимости. Разработка полифункциональных концентратов является перспективным направлением [16].

Новые разработки. Компания Cabot разработала материал Plasblak® PE2813, который представляет собой черный концентрат, отвечающий

требованиям, предъявляемым Европейским и Американским законодательствами к упаковочным материалам для продуктов питания, фармацевтических препаратов и косметики. Материал содержит высокочистую сажу с чрезвычайно низким содержанием бензопирена и полиядерных ароматических углеводородов. Компания также заявляет, что PE 2813 обеспечивает лучшее окрашивание, повышенные дисперсионные свойства и физические характеристики по сравнению с концентратами, основанными на канальных сажах, обычно используемыми в производстве упаковки для пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. Материал демонстрирует следующие физические свойства: плотность — 1060 кг/м³ (при 23°C), ПТР — 8 г/10 мин. (при 190°C и массе 21,6 кг). Концентрат совместим с ПЭВД, ПЭНД, сополимерами этилена и полипропиленом, и может использоваться для производства пленки, выдувного формования. Норма введения концентрата в полимер — 2–8%, в зависимости от толщины материала, требований окраски и непрозрачности. Концентрат может добавляться в полимер посредством предварительного смешения, либо с помощью автоматического дозирования непосредственно в процессе переработки [17-21].

1.1.4. Функциональные добавки

Для улучшения некоторых показателей и уменьшения отрицательных свойств присущих полимерам и улучшения эксплуатационных свойств изделий из полимерных компаундов применяют специальные добавки [22].

Это могут быть антиоксиданты, антистатиками, антипирены, светостабилизаторы и другие вещества. Каждый из них обладает определенными свойствами, позволяющими оптимально использовать изделия из полимеров в тех или иных условиях.

Антиоксиданты вводят в полимер во время экструзии или литья под давлением для предотвращения термоокисления в процессе переработки и для замедления деструкции во время хранения и эксплуатации изделия. Также данные добавки применяются и для защиты полимера при работе в

агрессивных средах. Действующее вещество - смесь соединений фенолов и фосфидов [23,24].

Светостабилизаторы. Защищают полимеры от разрушения под действием солнечного света. Так как при этом усиливаются также окислительные процессы, светостабилизаторы вводятся в полимер вместе с антиоксидантами. Светостабилизаторы имеют особо важное значение для защиты изделий с большой удельной поверхностью – пленочные изделия, химические волокна. Под действием света в полимере происходят разнообразные превращения, которые в конечном счете приводят к его разрушению. Поглощение света приводит к образованию радикалов и сопровождается деструкцией полимера. Если в полимере есть продукты его окисления, например кетоны, то они являются фотоинициаторами процесса разложения полимера. Светопоглощение зависит от структуры полимера. Пропускание света полукристаллическими полимерами ниже, чем у аморфных полимеров [25,26].

Комбинированные добавки. Светостабилизатор+антиоксидант, получили широкое распространение в производстве сельскохозяйственных пленок. Подобная пленка служит от трех до пяти лет, не меняя ни прозрачности, ни барьерных свойств. Комбинированные добавки позволяют использовать полимер после вторичной переработки по прямому назначению.

Просветляющая добавка. Используется при производстве изделий из полипропилена. Увеличивает прозрачность изделий. Процент ввода зависит от толщины стенок изделия и качества полимера и составляет 1,0%-2,0%.

Скользкие добавки (на основе олеамида или эрукамида, общая маркировка ПЭ0Н13). Позволяют снизить коэффициент трения поверхности пленок, увеличить блеск и в случае литевых изделий облегчить съем из литевой формы. Процент ввода составляет от 0,5% до 1,5% в зависимости от толщины пленки, требований к коэффициенту

трения, качества полимера. Концентрат на основе эрукамида рекомендуется использовать в изделиях, на которые наносится печать не позднее 3 дней, после производства пленки. Концентрат на основе олеамида используется во всех других случаях [27,28]..

Антипирены делают полимеры негорючими. Специальные антипирены используют для производства негорючих пленок, листов и литевых изделий [29,30].

Нуклеаты оказывают влияние на надмолекулярную структуру полимера, делая ее более мелкозернистой. При этом существенно сокращается время кристаллизации, быстрее осуществляется процесс охлаждения изделия. Кроме этого создается эффект большей прозрачности пленок. Нуклеаты применяются исключительно для полипропилена[9,10].
Модификатор блеска. Повышает блеск материала, улучшает реологические свойства материала, облегчает выемку изделия из прессформы.

Антистатика. Придают антистатические свойства, позволяют избавиться от статического эффекта, присущего всем полимерам. Например, при изготовлении корпусов под аудио и видеотехнику. Выпускаемые промышленностью полимеры являются диэлектриками. При изготовлении и эксплуатации изделий из полимеров на их поверхности возникают и накапливаются электрические заряды. Для предотвращения этого явления используются два основных приема. Первый - в полимер вводятся различные антистатические поверхностно-активные вещества, уменьшающие поверхностное сопротивление. Такие вещества в своем химическом строении имеют кратные связи. Содержание вводимых антистатиков, как правило, не превышает 2%. По способу применения антистатика делятся на «внутренние», при котором антистатик вводится в полимер на стадии компаундирования вместе с другими добавками, и «внешние», когда антистатик наносится на поверхность изделия [31, 32].

Эластифицирующая добавка. Модификатор ударной вязкости ППК60 при введении в полимерный материал позволяет добиться

увеличения ударной вязкости, снизить температуру стеклования, тем самым повысить морозостойкость материала. Введение добавки ППК60 в полипропилен в количестве 18% позволяет добиться свойств блок-сополимера, такого как РР 8300. Специальные добавки, входящие в концентрат ППК60, позволяют наилучшим образом распределить материал в полимерной матрице и тем самым добиться стабильности свойств готовых изделий. Примером использования добавки ППК60 может служить автомобильный бампер, элементы внешней обшивки автомобиля, зимний спортивный инвентарь, повышение ударопрочных свойств минералонаполненных композиций.

Вспенивающие добавки. Используются для производства пористых изделий из полипропилена и полиэтилена. При введении добавок структура полимера разрыхляется, исчезают утяжки. Применяются для получения декоративных пленок, применяющихся при упаковке подарочных наборов, в качестве декоративных лент, прокладок в пробки и других [33, 34] .

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристики использованных веществ

Как и было указано в литературном обзоре, главными компонентами для производства компаундов являются - сополимеры пропилена, эластомеры, тальк и модифицирующие добавки.

2.1.1. Полипропилен

Сополимеры пропилена с этиленом (сополимер) были синтезированы в конце пятидесятих годов. Блок-сополимер - это цепочка молекул пропилена, прерываемая цепочкой этилен-пропилен сополимера. Блок-сополимеры пропилена с этиленом производятся в виде, однородных по цвету, гранул. Они имеют: высокую ударную прочность (при низких температурах) и высокую эластичность; повышенную долговременную термическую стабильность; стойкость к термоокислительному разрушению во время производства и переработке полипропилена, а также при эксплуатации изделия из него.

Блок-сополимер полипропилена обладает следующими свойствами:

- а) Климатическая и химическая стойкость: при высоких температурах - к щелочам, кислотам, растворам солей, растительным и минеральным маслам; при комнатной температуре — к органическим растворителям; БС имеет низкое влагопоглощение. Благодаря этим свойствам, все изделия из данного материала могут стерилизоваться, долго находиться в жидких агрессивных средах и совершенно неопасны при контакте с продуктами.
- б) Температурный режим: max температура - до ста сорока градусов, температура плавления - сто семьдесят градусов. Блок-сополимер морозостоек (модифицированные марки эксплуатируются при температуре ниже минус сорок градусов, немодифицированные марки - до минус тридцати градусов)
- в) Электроизоляция: некоторые марки имеют электрическую прочность более ста кВ/мм.

г) Механические свойства: блок-сополимер обладает значительной ударопрочностью, пониженными твердостью и жесткостью, повышенной износостойкостью.

Введение добавок-антипиренов придает БС огнестойкость и существенно расширяет сферу его применения. Наиболее типичной областью применения огнестойкого полипропилена является электротехника.

В диссертации использованы сополимеры пропилена следующих марок, производство фирм:

PolyMirae- EP640T; EA 5074; EP 400 (Ю. Корея)

LOTTE CHEMICAL - JM 380; JM 365; J 350 (Ю. Корея)

ПАО “Нижнекамскнефтехим- PP 8348 SM;PP 8348 R;PP 8332 M (РФ)

2.1.2. Эластомеры

Эластомеры—это полимеры, обладающие высокоэластичными свойствами и вязкостью. Эластомером называют любой упругий материал, который может растягиваться до размеров, во много раз превышающих его начальную длину (эластомерная нить), и, что существенно, возвращаться к исходному размеру, когда нагрузка снята. В производстве автомобильных компаундов в основном используются полиолефиновые эластомеры (РОЕ) и этилен-пропиленовые сополимеры (EPDM).

Полиолефиновые эластомеры (РОЕ) - полимеры очень низкой плотности на основе звеньев этилена с высоким содержанием сомономера (бутена, гексена или октена). Эластомеры обладают свойствами каучука (исключительная прочность на изгиб, растяжение, удар), при этом они являются традиционными термопластами, поставляются и перерабатываются в гранулах. В первую очередь, РОЕ предназначены для использования в современных автомобильных и обувных компаундах.

Этилен-пропиленовые сополимеры — это синтетические эластомеры. Международное обозначение EPDM. Их получают сополимеризацией этилена с пропиленом (и диеном) на катализаторе Циглера-Натта в растворе или избытке полипропилена. Не пластифицируются. Этилен-

пропиленовые сополимеры имеют превосходную атмосферо- и озоностойкость, высокую термо-, масло- и износостойкость, но также и высокую воздухопроницаемость, устойчивы в агрессивных средах, обладают хорошими диэлектрическими свойствами; предел прочности при растяжении 20-28 МПа, относительное удлинение 400—600 %, эластичность по отскоку 40-52 % (наполнитель — активная сажа). Рабочая температура от -24 °С до +140 °С.

Содержат 40-70 мол. % этиленовых звеньев. Выпускают также тройные сополимеры (СКЭПТ) с 1-2 мол. % диена, например 2-этилиден-5-норборнена, дициклопентадиена.

Химическая формула — $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_m$

В диссертации использованы эластомеры следующих марок: ENGAGE E8100, ENGAGE E8100, производства фирмы DOW Chemical, LC670, LC 170, производства фирмы LG Chemical (Южная Корея)

2.1.3. Тальк

$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ — минерал, кристаллическое вещество. Представляет собой жирный на ощупь рассыпчатый порошок белого (изредка зелёного) цвета. Качество талька определяется его белизной. Для промышленных целей используют молотый тальк, микротальк и т. д. Цвет от белого до светло-зелёного. Блеск жирный, на плоскостях спайности перламутровый. Просвечивается в краях. Спайность весьма совершенная. Тальк открыл учёный Майкл Фарадей. Имеет минимальную (1-2 балла) твёрдость по шкале Мооса. Жирный на ощупь. Является основным компонентом детских присыпок, в связи с чем оба названия часто употребляются как синонимы.

Используется в быту для предотвращения трения соприкасающихся поверхностей (в резиновых перчатках, в обуви, между камерой и вело/мото-покрышкой), а также для предотвращения слипания при длительном хранении различных изделий из резины. Как наполнитель применяется в резиновой, бумажной, лакокрасочной, медицинской (основа

таблеток), парфюмерно-косметической и других отраслях промышленности.

В диссертации использован тальк марки Т6300 и -производства фирмы КОСН Со LTD (КНР) и P50 местного производства (Беруни)

Характеристики талька:	T6300	P50
Белизна, % отражения	95	70
Средний размер частиц, мм, не более	0,044	0,02

2.1.4. Модифицирующие добавки

Для предотвращения деструкции используются специальные добавки: антиоксиданты, термостабилизаторы, светостабилизаторы. Использование стабилизаторов позволяет получить долговечное светостойкое изделие, либо термостойкие материалы, перерабатываемые при высоких температурах (до 300°C).

В диссертационной работе использованы смесь модифицирующих добавок (антиоксиданты, термостабилизаторы и пр.) марок CP-1000, CP-2000 и CP-3000 производства фирмы SEPLA LTD(Южная Корея).

2.2. Методики исследование физико-химических свойств полимерной композиции

2.2.1. Определение показателя текучести расплава

При испытаниях на скорость течения расплава (MFR) или индекс расплава (MFI) измеряют течение расплавленного полимера через выдавливающий пластометр при заданных условиях температуры и нагрузки. Выдавливающий пластометр состоит из вертикального цилиндра с небольшой головкой диаметром 2 мм в нижней части и съемного поршня в верхней части. Заряд материала помещают в цилиндр и предварительно нагревают в течении нескольких минут. Поршень устанавливают на верхнюю поверхность расплавленного полимера, и его вес продавливают полимер через головку на сборную плиту. Период времени испытаний изменяется от 15 с до 6 мин в зависимости

от вязкости пластиков. Используемые значения температуры: 230 °С. Масса прилагаемых нагрузок составляет 2,16 кг. Количество полимера, собранного после заданного периода испытаний, взвешивают и пересчитывают в количество граммов, которое могло быть выдавлено через 10 мин. Скорость течения расплава выражают в граммах на эталонное время. Определение показателя текучести расплава проводили на экструзионном пластомере МР 1200 фирмы «Tinius Olsen», США, взвешивание полученных отрезков материала – на электронных весах фирмы «Precisa Gravimetrics AG», Швейцария.

2.2.2. Определение содержания минералов (зольность)

Определение содержания минеральных наполнителей производилось гравиметрическим методом прямого прокалывания по описанной ниже методике. Подготовить тигель, нагрев его в муфельной печи при температуре испытания до постоянной массы. Охладить его в эксикаторе в течение 1 часа или до комнатной температуры и взвесить на аналитических весах с точностью до 0.1 мг. Взвесить пробу с точностью до 0.1 мг или 0.1% массы пробы. Поместить тигель в предварительно нагретую до нужной температуры муфельную печь и прокалывать до постоянной массы. Поместить тигель в эксикатор, оставить охлаждаться в течение 1 часа или до комнатной температуры и взвесить на аналитических весах с точностью до 0.1 мг. Прокалывать снова при тех же условиях до постоянной массы, т.е. до тех пор, пока результаты двух последующих взвешиваний не будут отличаться больше чем в 0.5 мг. Прокалывание до постоянной массы проводилось в муфельной печи J-FM-28 фирмы «Jisico Co», Корея, взвешивание охлажденных тиглей с прокаленным остатком – на электронных весах фирмы «Precisa Gravimetrics AG», Швейцария.

2.2.3. Определение механических свойств при растяжении

Основой для понимания свойств материала являются сведения о том, как материал реагирует на любую нагрузку. Зная величину деформации, создаваемой данной нагрузкой (напряжением), конструктор может предсказать реакцию конкретного изделия на его рабочие условия. Зависимость напряжений и деформаций при растяжении являются наиболее широко публикуемыми механическими свойствами для сравнения материалов или конструирования конкретных изделий.

Скорости при испытаниях:

Скорость А – 1 мм/мин – модуль растяжения.

Скорость С – 50 мм/мин – диаграмма напряжений при растяжении для смол без наполнителя.

Зависимости напряжения-деформации при растяжении определяют следующим образом. Образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивают с постоянной скоростью и регистрируют приложенную нагрузку и удлинение. После этого вычисляют напряжения и деформации:

Напряжение: Нагрузка/единица площади исходного поперечного сечения, МПа

Деформация: Удлинение/исходная длина)х 100, %

Другими механическими свойствами, определяемыми по зависимости напряжения деформации, согласно ГОСТ11262-80 и 9550-81, являются:

Предел текучести:	Точка на кривой «нагрузка-удлинение», при которой происходит первое увеличение деформации образца без увеличения растягивающей нагрузки
Прочность при растяжении:	Максимальная нагрузка при испытании на растяжение, отнесенная к площади начального поперечного сечения образца МПа (Н/мм ²)

Прочность при разрыве (Разрушающее напряжение при растяжении):	Нагрузка, при которой разрушился образец, отнесенная к площади начального поперечного сечения образца МПа (Н/мм ²)
Предел текучести при растяжении	Растягивающая нагрузка у предела текучести, отнесенная к площади начального поперечного сечения образца, МПа (Н/мм ²)
Модуль упругости при растяжении :	Вычисляется по формуле $E_p = (F_2 - F_1) \times l_0 / A_0 \times (L_2 - L_1)$, МПа Где: F ₂ – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3%, Н; F ₁ – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1%, Н; L ₀ – расчетная длина образца, мм; A ₀ – площадь начального поперечного сечения образца, мм ² ; L ₂ – удлинение, соответствующее

2.2.4. Определение механических свойств при изгибе

Прочность на изгиб является мерой, показывающей, насколько хорошо материал сопротивляется изгибу, или "какова жесткость материала". В отличие от нагрузки при растяжении, при испытаниях на изгиб все силы действуют в одном направлении. Обыкновенный, свободно опертый стержень нагружается в середине пролета: тем самым создается трехточечное нагружение.

Для вычисления модуля упругости при изгибе по зарегистрированным данным строится кривая зависимости прогиба от нагрузки. Начиная от исходной линейной части кривой, используют минимум пять значений нагрузки и прогиба.

Модуль упругости при изгибе (отношение напряжения к деформации) наиболее часто упоминают при ссылке на упругие свойства. Модуль упругости при изгибе эквивалентен наклону линии, касательной к кривой

напряжения/деформации, в той части этой кривой, где пластик еще не деформировался.

Значения напряжений и модуля упругости при изгибе измеряются в МПа. Разрушающее напряжение при изгибе, для полимерных материалов, обычно превышает разрушающее напряжение при растяжении.

Механические испытания полученных компаундов на изгиб и растяжение проводились на универсальной тест-машине H25KT производства компании «Tinius Olsen», США.

2.2.5. Определение деформационной теплостойкости (температуры изгиба под нагрузкой)

Деформационная теплостойкость является относительной мерой способности материала выдерживать нагрузку в течении короткого периода времени при повышенных температурах. При этих испытаниях измеряют влияние температуры на жесткость: на стандартном испытуемом образце создаются определенные поверхностные напряжения, и температуру повышают с равномерной скоростью.

Образцы, используемые в испытаниях бывают отпущенные (**annealed**) и неотпущенные (**unannealed**). Отпуск представляет собой процесс, при котором образец нагревают до определенной температуры, некоторое время выдерживают при ней, а затем постепенно понижают температуру до уровня окружающей среды. Такие действия позволяют снизить или полностью удалить внутренние напряжения в теле образца, возникшие, например, в момент ускоренной полимеризации в термопластавтомате.

По всем стандартам ГОСТ, ISO и ASTM нагруженный испытуемый образец погружают в нагревательную ванну, заполненную силиконовым маслом.

Поверхностные напряжения образца бывают:

низкими - для методов ISO и ASTM - 0,45 МПа;

высокими - для метода ISO - 1,80 МПа, а для метода ASTM - 1,82 МПа.

Действие силы допускается в течении 5 мин, но этот период выдержки может быть пропущен, если испытуемые материалы не проявляют заметной ползучести в течение первых 5 минут. По истечении 5 мин исходную температуру ванны 23 °С повышают с равномерной скоростью 2°С/мин.

За деформацией испытуемого образца ведется непрерывное наблюдение: температуру, при которой прогиб достигает 0,32 мм (ISO) и 0,25 мм (ASTM), регистрируют "деформационную теплостойкость" (температура тепловой деформации).

2.2.6. Определение температуры размягчения по Вика

Эти испытания дают значение температуры, при которой пластик начинает быстро размягчаться. Круглую иглу с плоским концом, имеющую площадь поперечного сечения 1 мм², внедряют в поверхность пластикового испытуемого образца при определенной нагрузке, и температура повышается с равномерной скоростью. Теплостойкость по Вика (VST - температура размягчения по Вика) является температурой, при которой проникновение достигает 1 мм.

В стандарте ISO 306 описаны два метода: метод А - нагрузка 10 Н; метод В - нагрузка 50 Н., с двумя возможными скоростями повышения температуры: 50 °С/час; 120 °С/час.

Результаты испытаний по методу ISO обозначают в виде А50, А120, В50 или В120. Испытательную сборку погружают в нагревательную ванну с начальной температурой 23 °С. По истечении 5 мин прикладывают нагрузку 10 или 50 Н. Температуры ванны, при которой наконечник индентора внедряется на глубину $1 \pm 0,01$ мм, регистрируют как теплостойкость по Вика материала при выбранной нагрузке и скорости повышения температуры.

Испытания по определению деформационной теплостойкости и температуры размягчения по Вика проводили на приборе 303/HDTM производства компании «Tinius Olsen», США.

2.2.7. Определение ударной вязкости по Шарпи

При испытании по методу Шарпи образец свободно устанавливается на опору в горизонтальном положении.

Обозначения ISO отражают тип образца и тип надреза:

ISO 179/1C обозначает образец типа 2 и надрез типа CI;

ISO 179/2D обозначает образец типа 2, но ненадрезанный.

В ГОСТ-4647-80 устанавливается скорость движения молотка в 2,9 м/сек для энергий до 5 Дж и 3,8 м/сек для энергий от 7,5 до 50 Дж

При испытании по методу Шарпи образец свободно устанавливается на опору в горизонтальном положении. Результаты определяются как энергия удара в джоулях, поглощенная испытуемым образцом, деленная на площадь поперечного сечения образца в месте надреза. Эти результаты выражаются килоджоулях на квадратный метр: кДж/м².

Испытания по данному методу проводились на маятниковом копре IT504 Plastic Impact фирмы Tinius Olsen, США.

2.2.8. Определение усадки

Усадка при формовании представляет собой разность между размерами формы и формованной детали, полученной в этой форме. Она регистрируется в % или в миллиметрах на миллиметр.

Значения усадки при формовании регистрируются как параллельно течению материала ("в направлении течения"), так и перпендикулярно течению ("в направлении, поперечном течению"). Для стекловолоконных материалов эти значения могут значительно отличаться. Усадка при формовании может также изменяться и от других параметров: например, конструкции детали, конструкции формы, температуры формы, удельного давления впрыска и времени цикла формования.

Значения усадки при формовании (при измерении на простых деталях типа образца для испытаний на разрыв или диска) являются только типовыми данными для выбора материала. Их нельзя применять к конструкциям деталей или инструмента. Усадку материала определяли на прямоугольных образцах, отлитых на термопластавтомате LGH170-D, выдержанных не менее 24 часов при стандартных условиях при помощи измерительного микроскопа Olimpus.

2.2.9. Определение коэффициента линейного теплового расширения

Каждый материал при нагревании расширяется. Полимерные детали, изготовленные методом литья под давлением, расширяются и изменяют размеры пропорционально повышению температуры. Для оценки этого расширения конструкторы используют коэффициент линейного теплового расширения (CLTE), определяющий изменения длины, ширины и толщины формованной детали. Аморфные полимеры в основном отличаются согласующимися скоростями расширения по всему своему практически используемому диапазону температур. Кристаллические полимеры в основном проявляют повышенные скорости расширения при температурах выше их температуры стеклования

Подготовить испытываемые образцы. Стандартный испытываемый образец является прямоугольным образцом длиной 5–10 мм и шириной около 5 мм. Установить разгруженный датчик на поверхности образца, Применить нагрузку, $4,0 \text{ кПа} \pm 0,1 \text{ кПа}$, при условии, что влияние на измеренную величину небольшое. Могут быть использованы другие нагрузки. Когда образцы изготовлены из пленки, волокна или мягкого материала, проводите определение в режиме растяжения с обоих концов образца. Поддерживать постоянный поток газа, предпочтительно сухого воздуха, вокруг образца при расходе потока в пределах 50 – 100 мл/мин. Повышать температуру образца при постоянной скорости не более 5°C/мин . Фиксируйте кривую ТМА для испытываемого образца, например, изменение длины с повышением температуры. Коэффициент линейного

теплового расширения изучали на приборе термомеханического анализа TMA-8310 компании Rigaku.

2.2.10. Определение плотности

Определение плотности проводили на автоматическом денсиметре MD-300S производства компании «Alfa Mirage» путем взвешивания образца для испытания в воздухе и в дистиллированной воде с точностью до 0,1 мг, после этого прибор автоматически рассчитывал плотность испытуемого образца с точностью до 1 мг/см³.

2.3. Метод приготовления полимерного компаунда

Полиполиленовый компаунд изготавливается в лабораторном экструдере марки TDS-95. Производительность экструдера 20-50 кг в час. Компаундирование производится в двухшнековом экструдере в боковом питателе для наполнителя. Предварительное перемешивание производилось в ручную в специальном полиэтиленовом мешке. Количество перемешиваемых ингредиентов составляло 2-4 килограмма.

Ингредиенты компаунда взвешивались в весах с точностью до 0,1 грамм. После сухого перемешивания предварительно премешанная смесь загружается в бункер экструдера. Процесс эструдирования проводилось при температуре 180-230 °С.

Экструдер снабжен девятью зонами нагрева. Дозирование смеси осуществляется с помощью шнекового питателя порошка. Отношение длины шнека к диаметру 1 к 40. Диаметр шнека 16 мм. Экструдер снабжен вакуум-насосом для отвода газов.

Расплав компаунда пропускается через головку с четырьмя отверстиями с диаметром 3 мм. Расплав выходящих из головки в виде струи опускается в водяную ванну, где формруется непрерывный шнур. Этот шнур тянется специальными роликами в гранулятор, где с помощью специальных ножей получают гранулы размером до 3 мм. Перед формованием образцов для испытаний гранулы компаундов высушивались в лабораторной сушилке в течении 3 часов при температуре 85°С.

2.4. Методика изготовления образцов для испытания

Образцы для испытаний на физико-механические свойства изготавливали методом литья под давлением на термопластавтомате LGH170-D. Условия отливки образцов подбирались экспериментальным путем в зависимости от состава материала. Температура в загрузочном шнеке по зонам устанавливалась от 180 до 240°C, время впрыска и подпрессовки составляло от 15 до 30 секунд, выдержка при охлаждении – от 20 до 60 секунд.

Предварительно высушенные при 80°C гранулы компаунда загружали в накопительный бункер, после этого отливались образцы, размеры которых соответствовали стандартам ISO на испытания. В основном использовались образцы двух видов – в виде лопатки на растяжение по стандарту ISO 527 и бруска для испытаний на изгиб по стандарту ISO 178, ударную вязкость по Шарпи и определение температуры изгиба под нагрузкой. Размеры лопатки: длина 170 мм, длина рабочей области 80 мм, ширина рабочей области 10 мм, толщина 4 мм. Размеры бруска: длина 80 мм, ширина 10 мм, толщина 4 мм. Образцы для других испытаний изготавливали согласно требованиям соответствующих стандартов.

После изготовления образцы кондиционировали не менее сорока часов при постоянных условиях: $t=+23\pm 2$ °C и относительной влажности 50 ± 10 %. Для проведения испытаний при отрицательной температуре образцы кондиционирования дополнительно выдерживали не менее трех часов при $t=-30\pm 2$ °C.

ГЛАВА III . ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физико-химические свойства исходных материалов

Для выполнения поставленной в данной работе задач, предварительно необходимо было изучить комплекс физико-химических свойств исходных материалов, используемые в полимерной композиции.

С учетом этих показателей определяется состав и оптимальная концентрация компонентов. [35, 36, 37].

Сначала были исследованы физико-механические показатели различных сополимеров полипропилена. Установлено что, такие показатели как усадка и коэффициент линейного температурного расширения взаимозаменяемых сополимеров полипропиленов, имеют близкие значения.

Обычно рецептура компаунда составляется для одного вида полипропилена, производства одной компании. Но в тоже время, производители компаундов должны иметь возможность использовать базовое сырьё и других производителей. Этот фактор выходит в первый план при отсутствии базового полипропилена или при необходимости снижения себестоимости, приобретая более дешевое сырьё и при этом сохраняя физико-механические показатели компаундов на исходном уровне

Стандартные полипропиленовые композиции СП ООО “AVTOSANOAT-CEPLA” изготавливается на основе сырья поступающего из Южной Кореи, производства фирмы PolyMirae Co.LTd. В качестве альтернативы были рассмотрены сополимеры полипропилена (ПП) производства компании LOTTE Chemical Co. LTd., а так же ПАО “Нижнекамскнефтехим” Российского производства (НКНХ). Тем более в связи с выпуском в Республике Узбекистан полипропилена собственного производства, данный вопрос становится очень актуальным. Завод выпускающий полипропилен в Узбекистане работает по технологии LOTTE Chemical Co. LTd, и поэтому полимер этой компании был выбран

как альтернативный материал. В данной статье использован полипропилен компании LOTTE Chemical Co. LTD Корейского производства, так как завод в Узбекистане еще не освоил выпуск используемых в СП ООО “AVTOSANOAT-CEPLA” марок полипропилена. Полипропилен производства ПАО “Нижекамскнефтехим” Российского производства (НКНХ) выбран по экономическим соображениям.

Согласно данным паспортов о качестве базовых марок сополимеров полипропилена выше указанных производителей, возможно, произвести равноценную замену исходного сырья, без ухудшения требуемых физико-механических свойств компаундов.

Поэтому целью данной работы является исследование физико-механических свойств базовых марок ПП, для прогнозирования параметров создаваемых компаундов и определения возможности их взаимозаменяемости.

Исходные данные сопоставляемых базовых ПП, разбитых на три группы по ПТР, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

ПТР базовых ПП различных производителей

Группа	PolyMirae	ПТР гр/10мин	LOTTE	ПТР гр/10мин	НКНХ	ПТР гр/10мин
1	EP640T	51	JM 380	58	PP 8348 SM	50
2	EA 5074	30	JM 365	26	PP 8348 R	29
3	EP 400M	9	J 350	10	PP 8332 M	9

В первую группу вошли три полимера с ПТР 50-58 гр/10мин, во вторую группу вошли три полимера с ПТР 26-30 гр/10мин, а в третью полимеры с ПТР 9-10 гр/10мин.

Исследовались такие показатели полимера как; усадка, коэффициент линейного температурного расширения базовых марок ПП, для сравнения этих показателей по 3 группам для всех исследованных марок. Другие основные физико-механические параметры, такие как, модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, ударная вязкость по Изоду

и Шарпи и температура изгиба под нагрузкой измерялось для полипропилена производства фирмы PolyMirae Co.LTd.

Образцы для испытаний были изготовлены методом инжекционного литья, при температуре 230°C. Полученные образцы выдерживались при температуре 23°C и относительной влажности 50%, не менее 40-60 часов для измерения усадки образцов и не менее 40 часов для измерения других показателей, согласно требованиям стандарта ISO.

В таблице 2 представлены физико-механические и теплофизические показатели различных марок полипропилена измеренных по стандарту ISO исходя из внутренних потребностей. Поставщик сырья представляет эти показатели согласно стандарту ASTM.

Таблица 2.

Физико-механические показатели различных марок полипропилена

№	Свойства	Марка		
		EP 400 M	EP 5074	EP 640 T
1	ПТР г/10 мин	9	30	51
2	Модуль упругости при изгибе, при скорости 2 мм/мин, МПа	695	1128	952
3	Модуль упругости при растяжении, при скорости 1 мм/мин, МПа	1052,25	1559	1267
4	Предел текучести при растяжении, при 50 мм/мин, МПа	23,12	28,74	24,18
5	Ударная вязкость по Шарпи +23°C, кДж/м ²	11,37	5,74	5,48
6	Ударная вязкость по Шарпи -30°C, кДж/м ²	4,6	4,7	3,3
7	Ударная вязкость по Изоду +23°C, кДж/м ²	8,93	4,03	4,65
8	Ударная вязкость по Изоду -30°C, кДж/м ²	4,1	4,8	3,00
9.	Температура изгиба под нагрузкой 1.8 МПа, °C	40,7	47,9	47,03
10	Усадка, %	1,49	1,49	1,4

Показатели, представленные в Таблице 1, 2 будут использоваться в дальнейшем для разработок полипропиленовых компаундов с требуемыми свойствами.

Результаты измерения коэффициентов линейного температурного расширения материалов представлены на рисунке 1 (для ПП марки EP400M), в виде кривых зависимости расширения от температуры. Из графика видно, что наблюдается линейная зависимость температурного расширения от температуры, характерная для этих материалов. Данная закономерность наблюдалась для всех испытанных нами образцов.

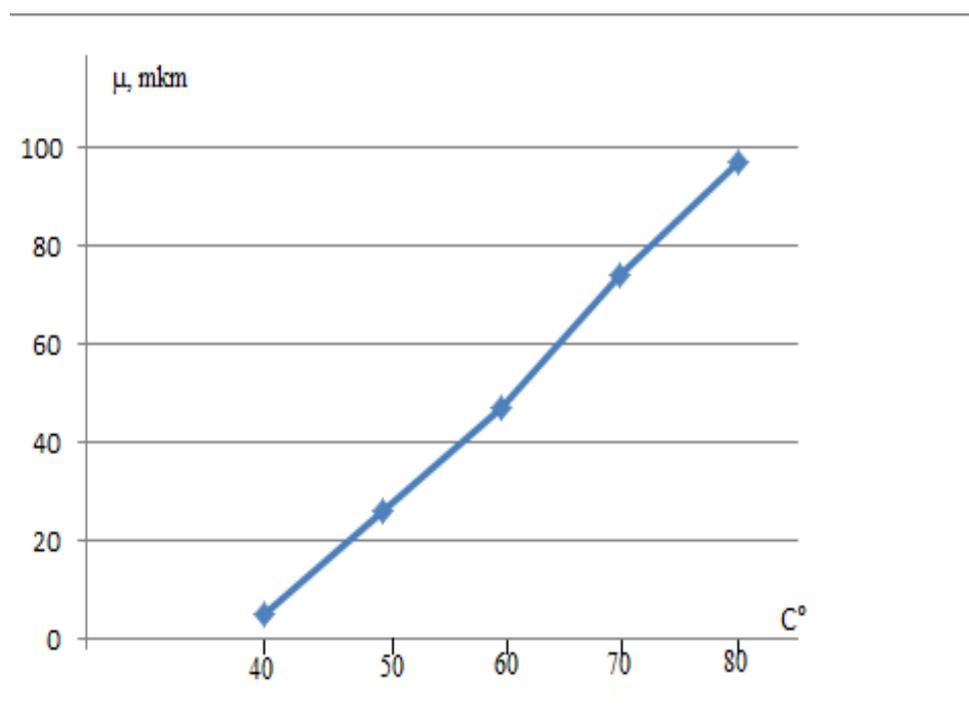


Рис.1. Кривые зависимости температурного расширения от температуры для ПП марки EP 400M.

В таблице 3 представлены средние показатели коэффициента линейного температурного расширения-(X) для различных марок ПП.

Таблица 3.

Средние показатели коэффициента линейного температурного расширения для различных марок ПП

№	Наименование марок	$X \pm \Delta X$ ($\times 10^{-5}$), 1/К	S, стандартное отклонение
1	EP 640T	8,9±0.11	0.04
	JM 380	8.9±0.11	0.03
	PP 8348 SM	8.8±0.11	0.05
2	EA 5074	7.5±0.11	0.02
	JM 365	7.4±0.11	0.25
	PP 8348 R	7.4±0.11	0.28
3	EP 400 M	8.1±0.11	0.6
	J 350	8.0±0.11	0.66
	PP 8332 M	7.9±0.11	0.73

Из данных таблицы видно, что полимеры одной группы, различных производителей имеют одинаковые показатели. Например, полимеры первой группы имеют следующие показатели: EP 640T-8.9; JM 380-8.9; PP 8348 SM-8.8. Данная закономерность соблюдается и для других групп полимеров.

Таблица 4.

Усадка ПП различных марок

№	Наименование марок	ПТР	$X \pm \Delta X$ (%)	S
1	EP 640T	51	1.74±0,04	0.02
	JM 380	58	1.44±0,04	0.01
	PP 8348 SM	50	1.48±0,04	0.01
2	EA 5074	30	1.67±0,04	0.03
	JM 365	26	1.34±0,04	0.025
	PP 8348 R	29	1.36±0,04	0.02
3	EP 400M	9	1.54±0,04	0.035
	J 350	10	1.45±0,04	0.015
	PP 8332 M	9	1.50±0,04	0.018

Далее исследовалась усадка образцов. Данные представлены в таблице 4. Из данных таблицы видно, что в этом случае корреляция усадки от ПТР соблюдается не во всех случаях. Для полимеров с низкой ПТР закономерность зависимости усадки от ПТР коррелируются в пределах

ошибки эксперимента. Однако для других групп полимера данная закономерность не соблюдается.

Данные таблиц и кривых свидетельствуют, что при получении полипропиленовых компаундов, основным критерием взаимозаменяемости базового полимера является их показатель текучести расплава при близком значении других регламентируемых показателей.

Составляя рецептуры новых компаундов, особенно для высоко текучих полимеров, при замене одного полимера другим, необходимо учитывать несоответствие параметров усадки подбираемых материалов.

Далее исследовались различные теплофизические характеристики сырья. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Теплофизические свойства базовых полипропиленов

Наименование	Методы испытаний	EP 640T	EA 5074	EP 400M
Температура изгиба под нагрузкой 0,45МПа, °С	ГОСТ 12021	83	85	87
Температура изгиба под нагрузкой 1,80 МПа, °С	ГОСТ 12021	47,03	47,9	40,07
Температура размягчения по Вика, при нагрузке 10Н, °С	ГОСТ18616	104	107	108
Температура размягчения по Вика, при нагрузке 50Н, °С	ГОСТ18616	55	55	57
Температура плавления, °С	-	159	160	162
Показатель текучести расплава, г/10мин (230°С, 2,16кг).	ГОСТ 11645-73	60	30	2

По данным таблицы можно сделать вывод, что увеличение ПТР базового полипропилена снижает показатель НДТ, температуру размягчения по Вика и температуру плавления компаундов.

3.2. Исследование теплофизических свойства компаундов

В настоящее время композиционные материалы на основе полипропилена (ПП) занимают лидирующие позиции среди выпускаемых

компаундов для автомобилестроения и бытовой техники, что связано с возможностью использования таких компаундов в интервале эксплуатационных температур от -60°C до $+135^{\circ}\text{C}$. Особенно в автомобильной промышленности широко применяются компаунды на основе ПП, так как они обладают повышенной ударопрочностью, твердостью, морозостойкостью и поглощением энергии удара [49, 50]. Обычно такие компаунды содержат в своем составе ПП, эластомеры, наполнители (тальк) и другие добавки.

Известно, что плохое диспергирование частиц талька [51] и эластомера [41] в ПП отрицательно влияет на свойства компаундов. Кроме того, введение талька в компаунд ведет к снижению эластичности и увеличению плотности, а введение эластомера ведет к снижению жёсткости и повышению вязкости компаундов.

Несмотря на это, требования к современным компаундам на основе ПП постоянно растут и заключают в себе не только высокие показатели ударопрочности, но и высокие значения теплостойкости и показателя текучести расплава. Это требует найти новые решения от производителей ПП компаундов.

За последние годы повышенный интерес у исследователей вызывает возможность регулирования структуры и свойств ПП наполнителями различной природы и строения, которые в свою очередь определяют характер взаимодействия между ними и полимером, а также возможность получения компаундов с высокими эксплуатационными характеристиками. Для улучшения эксплуатационных характеристик компаундов на основе ПП необходимо изучить предел пороговой концентрации талька и эластомера в ПП методом смешивания в расплаве.

Целью данных исследований явилось исследование влияния модификаторов, такие как эластомер и тальк на теплофизические свойства компаундов на основе полипропилена.

В исследованиях использовались три вида полипропилена марок JM-380 с показателем текучести расплава (ПТР) 60гр/10мин, JM360 с ПТР 20гр/10мин и J320 с ПТР 2гр/10мин, произведенные компанией Lotte Chemical и этиленпропиленовый эластомер марки Engage 8200 с ПТР 5гр/10мин, производства компании Dow Europe GmbH. В качестве наполнителя использовался мелкодисперсный тальк марки T6300 с размером частиц менее 5 микрон, производства компании Koch Co. Ltd. Перемешивание состава ПП/эластомер/тальк, в соотношении 65:15:20 % мас. проводили в лабораторном двухшнековом экструдере, при температуре 210°C и частоте вращения шнеков 100 об/мин. Предварительно все компоненты смешивали в ручную в течение 15 мин и загружали в лабораторный экструдер. Образцы для испытаний готовили методом литья под давлением.

Для изучения теплофизических изменений трехкомпонентной смеси ПП/эластомер/тальк применяли метод определения температуры деформации под воздействием груза (HDT) и теплостойкость по Вика на приборе Tinius Olsen Testing Mashine Company модель 303 HDTM. Для определения начала температуры плавления применяли метод Дифференциально-сканирующей колориметрии, на приборе производства PerkinElmer. Inc модель DSC 4000.

Теплофизические характеристики базовых полипропиленов и компаундов на их основе предоставлены в таблицах №6

В первую очередь представляет интерес исследования влияние наполнителя и эластомера на текучесть компаунда (опыты №7). Данные указывают, что наблюдается снижение ПТР в 2,5 раза для марки JM380 (с 60 до 24 г/10мин), 1,8 раза для марки JM360 (с 20 до 11 г/10мин) за счет добавления низко текучего эластомера, что увеличивает вязкость расплава.

Таблица 6.

Теплофизические свойства полипропиленов и компаундов на их
основе

№	Наименование	JM320	Ком- паунд	JM360	Ком- паунд	JM380	Ком- паунд
1	Температура изгиба под нагрузкой, 0,45МПа, °С	87	121	85	115	83	110
2	Температура изгиба под нагрузкой 1,80,МПа, °С	47	60	45	57	43	52
3	Температура размягчения по Вика, при нагрузке 10Н, °С	108	135	107	131	104	128
4	Температура размягчения по Вика, при нагрузке 50Н, °С	57	66	55	64	55	60
5	Температура плавления, °С	162	167,68	160	-	159	-
6	Температура кристаллизации, °С	-	130,1	-	-	-	-
7	ПТР, г/10мин (230°С, 2,16кг).	2	5	20	11	60	24

В свою очередь, в результате этого снижается текучесть компаунда. В случае марки J320 (с 2 до 5г/10мин) ПТР увеличивается в 2,5 раза. Установлено, что при компаундировании, низко текучие марки полипропиленов больше подвергаются механическому воздействию, вследствие чего ПТР увеличивается более чем на 2 раза. Данное явление особенно характерно для блок-полипропиленов, с показателем текучести расплава от 1 до 4г/10мин. Также было установлено, что добавление мелкодисперсного гидрофобного талька до 20% (масс.соотношении) в компаунд, приводит к незначительному снижению ПТР.

Исследование температура изгиба под нагрузкой (HDT) (опыты №1,2) показывает что, чем ниже ПТР у базового полипропилена, тем выше показатели HDT компаундов, независимо от нагрузки. Ожидается что, добавление эластомера в компаунд, снизит показатели HDT, а добавление талька увеличит значение HDT. В данном случае, влияние талька компенсирует влияние эластомера и в результате наблюдается закономерное повышение значение HDT для всех компаундов

Далее исследовались температуры размягчения при различных нагрузках (опыты №3,4). Наблюдаются схожие закономерности как в HDT. Также, было определено, что показатель температуры размягчения по Вика обладает большей информативностью по сравнению с HDT, поскольку при практически одинаковых условиях проведения экспериментов температура размягчения по Вика получается выше аналогичных результатов HDT.

Так же были получены данные по температуре кристаллизации и плавления компаунда(опыты №5,6), состава-J320:эластомер:тальк. Для данного компаунда температура кристаллизации равна 130,1°C, а температура плавления 167,68 °C . Исследование показали, что эта система обладает достаточно высокой степенью кристалличности и подтверждением этого факта является отчетливо выраженные пики плавления и кристаллизации данного компаунда.

В результате исследований можно сделать выводы, что увеличение ПТР базового полипропилена снижает показатель HDT, температуру размягчения по Вика и температуру плавления компаундов. При использовании модифицирующей системы эластомер:тальк даёт возможность получать компаунды на базе полипропилена с регулирующими свойствами, на основе теоретических расчетов по значениям теплофизических свойств используемых базовых компонентов.

На рис. 2 показана диаграмма изменения температуры деформации под воздействием груза (HDT), при нагрузках 0,45МПа и 1,8МПа, для компаундов, с различными показателями ПТР базовых полипропиленов.

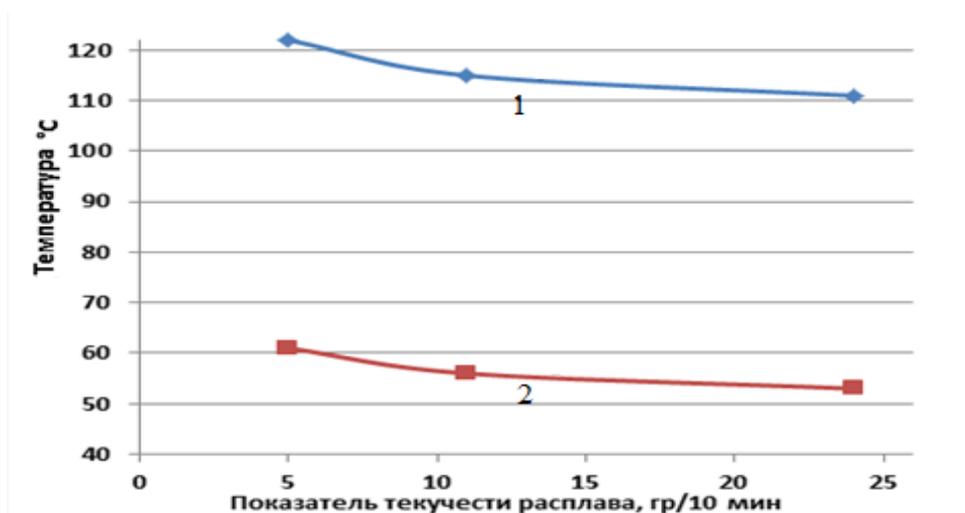


Рис. 2. Зависимости HDT компаундов от текучести полипропилена (1-0.45 МПа 2-1.8 МПа).

Рисунок 2 показывает, определенные особенности влияния природы базового полипропилена на HDT. Наблюдается что, чем ниже ПТР у базового полипропилена, тем выше показатели HDT компаундов, независимо от нагрузки. Ожидается что, добавление эластомера в компаунд, снизит показатели HDT, а добавление талька увеличит значение HDT. В данном случае, влияние талька компенсирует влияние эластомера и в результате наблюдается закономерное повышение значение HDT для всех компаундов.

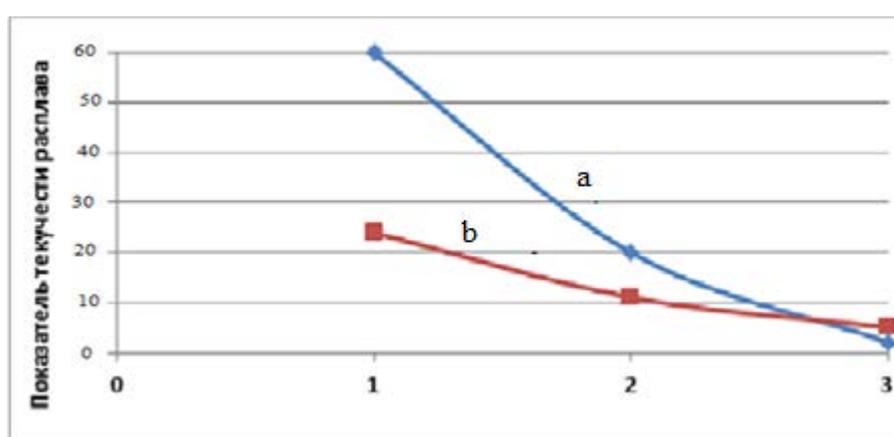


Рис. 3. Показатель текучести расплава. а - Базовый ПП. б - компаунд. 1-Базовый JM380, 2-Базовый JM360, 3- Базовый JM320.

На рис. 3 представлены данные, полученные при исследовании ПТР базового полипропилена и компаундов. Данные указывают, что наблюдается снижение ПТР в 2,5 раза для марки JM380 (с 60 до 24

г/10мин), 1,8 раза для марки JM360 (с 20 до 11 г/10мин) за счет добавления низкотекучего эластомера, что увеличивает вязкость расплава. В свою очередь, в результате этого снижается текучесть компаунда. В случае марки J320 (с 2 до 5г/10мин) ПТР увеличивается в 2,5 раза. Установлено, что при компаундировании, низкотекучие марки полипропиленов больше подвергаются механическому воздействию, вследствие чего ПТР увеличивается более чем на 2 раза. Данное явление особенно характерно для блок-полипропиленов, с показателем текучести расплава от 1 до 4г/10мин. Также было установлено, что добавление мелкодисперсного гидрофобного талька до 20% (масс.соотношении) в компаунд, приводит к незначительному снижению ПТР.

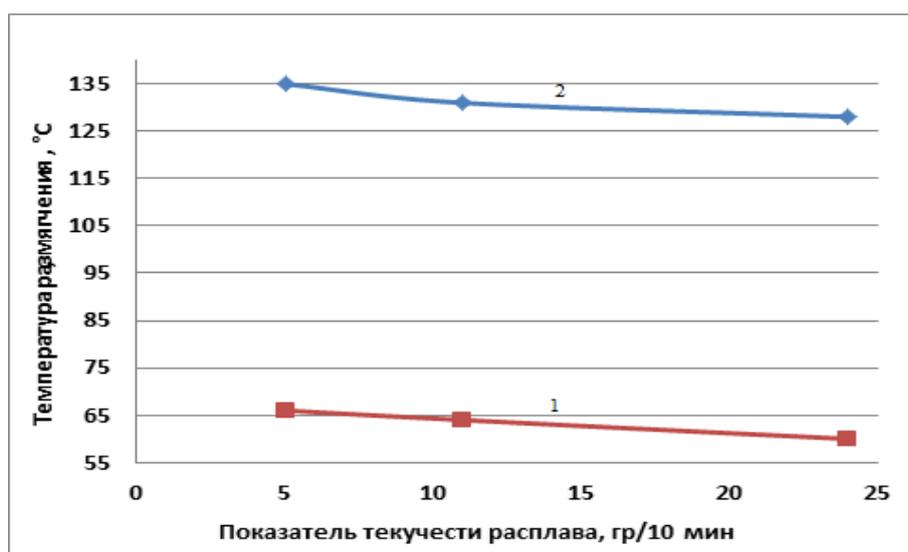


Рис. 4. Зависимости температур размягчения по Вика компаундов от текучести полипропилена, при нагрузках: 1-10Н, 2-50Н

Рисунок 4 показывает, определенные особенности влияния природы базового полипропилена на температуру размягчения по Вика. Наблюдаются схожие закономерности как в HDT. Также, было определено, что показатель температуры размягчения по Вика обладает большей информативностью по сравнению с HDT, поскольку при практически одинаковых условиях проведения экспериментов температура размягчения по Вика получается выше аналогичных результатов HDT.

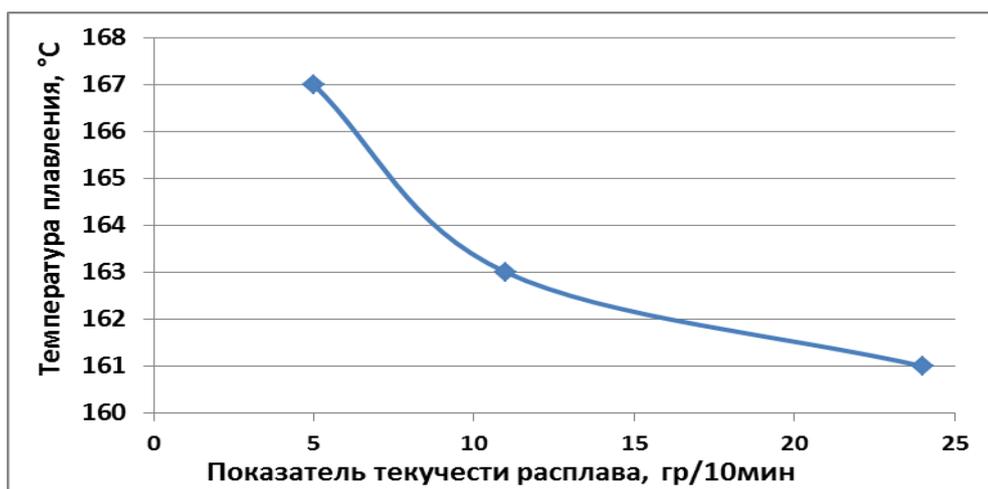


Рис. 5. Зависимость температуры плавления компаундов от текучести полипропилена.

На рис. 5, показана зависимость температуры плавления компаундов от ПТР. Как и ожидалось, в целом, можно отметить, что при увеличении показателя текучести расплава, снижается температура плавления компаунда. Введение в состав эластомера (ПТР=5г/10мин), значительно снижает ПТР полученной композиции, если у базового полипропилена этот показатель был выше, чем у эластомера (в случае JM380 и JM360).

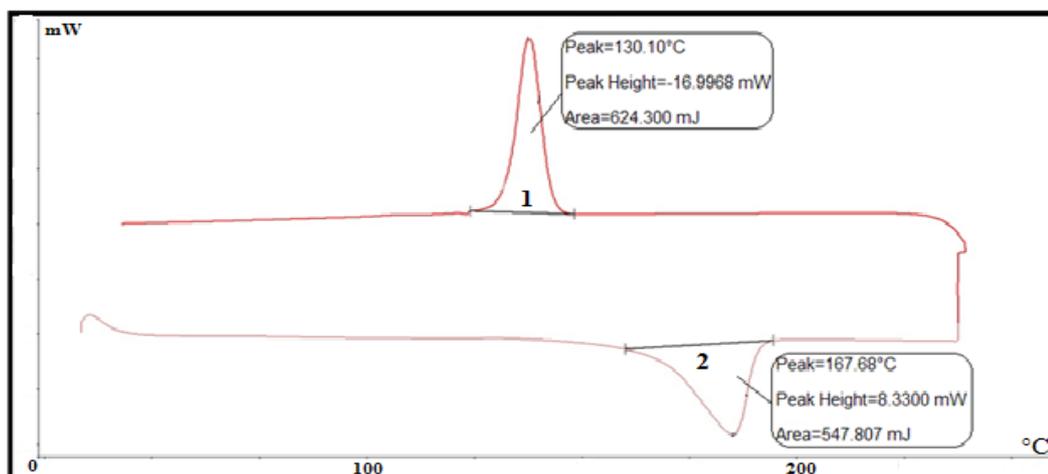


Рис. 6. Температура плавления и кристаллизации компаунда на основе JM320.

На рис. 6, показаны температура кристаллизации и плавления компаунда, состава-J320/эластомер/талък. Для данного компаунда температура кристаллизации равна 130,1°C (кривая 1), а температура плавления 167,68 °C (кривая 2). Из данной кривой видно, что эта система

обладает достаточно высокой степенью кристалличности и подтверждением этого факта является отчетливо выраженные пики плавления и кристаллизации данного компаунда. Также кривая дифференциально сканирующей колориметрии дает возможность подтвердить влияние текучести базового полипропилена на температуру плавления компаунда на основе полипропилена с низким значением ПТР. Данный факт необходимо учитывать при создании новых компаундов с высокими значениями теплофизических свойств.

В результате исследований можно сказать, что использование модифицирующей системы эластомер/тальк даёт возможность получать компаунды на базе полипропилена с регулирующими свойствами, на основе теоретических расчетов по значениям теплофизических свойств используемых базовых компонентов.

3.3. Исследование влияния местного талька на свойства полипропиленовых компаундов

Наиболее актуальной задачей исследования является изучение возможности замены импортируемого талька местным.

Целью данной главы являлось исследование влияния модификаторов, таких как импортируемого талька и талька местного производства на свойства компаундов на основе полипропилена.

В работе использовался полипропилен (ПП) марки EP 5074, с показателем текучести расплава (ПТР) 30гр/10мин, производства фирмы PolyMirae Co.Ltd. В качестве наполнителя использовался мелкодисперсный тальк марки T6300 с размером частиц менее 5 микрон, производства компании KochCo.Ltd» (T6300) и P50 местного производства (Беруни).

Таблица 7.

Физико-механические свойства базового ПП и компаундов на основе талька Т6300 и P50

Наименование	Методы испытаний	ПП	ПП-90% Т6300-10%	ПП-90% P50 -10%	ПП-80% Тл-20%	ПП-80% P50 -20%
Плотность, гр/см ³	ISO1183-A	0,9	0,992	0,993	1,05	1,06
Показатель текучести расплава, гр/10мин	ISO-1133	30	27	26	25	25
Модуль упругости при изгибе, 2 мм/мин, МПа	ISO-178	1128	1512	1500	1816	1806
Модуль упругости при растяжении, 1мм/мин, МПа	ISO-527-1/2	1359	1831	1801	2032	2002
Упругость при растяжении, 50мм/мин, МПа	ISO-527-1/2	29	29	29	29	29
Удлинение, %	ISO-527-1/2	70	32	31	10	9
Ударная вязкость по Шапри с надрезом(+23°C), кДж/м ²	ISO-179/1EA	5,7	4,3	4,2	3,1	3,0
Ударная вязкость по Шапри с надрезом (-30°C), кДж/м ²	ISO-179/1EA	4,7	1,8	1,7	1,8	1,7
Ударная вязкость по Изоду с надрезом (+23°C), кДж/м ²	ISO-180	5,8	3,9	3,7	2,3	2,1
Ударная вязкость по Изоду с надрезом (-30°C), кДж/м ²	ISO-180	4,8	1,6	1,5	1,7	1,6
Температура изгиба под нагрузкой(1.8 Мпа), МПа	ISO-75-2	48	57	56	59	58
Усадка после 48 часов, %	ISO-294	1,49	1,29	1,29	1,12	1,12

Перемешивание состава компаундов, проводили в лабораторном двухшнековом экструдере, при температуре 180°C -210°C и частоте вращения шнеков 80об/мин. Предварительно все компоненты смешивали в ручную, в течение 15 мин и загружались в лабораторный экструдер. Образцы для испытаний готовили методом литья под давлением.

Вначале исследовались различные физико-механические свойства исходного полипропилена и смеси исходного полипропилена с одним из модификаторов, данные которых представлены в таблице №7.

В таблице 7 показаны методы испытаний, а так же физико-механические свойства компаунда состоящего из двух компонентов, смесь полипропилена с различными видами тальков. При этом концентрация модификаторов изменялось с 10 до 20%.

На рисунке №7 показана диаграммы изменения плотности полученного компаунда от содержания талька

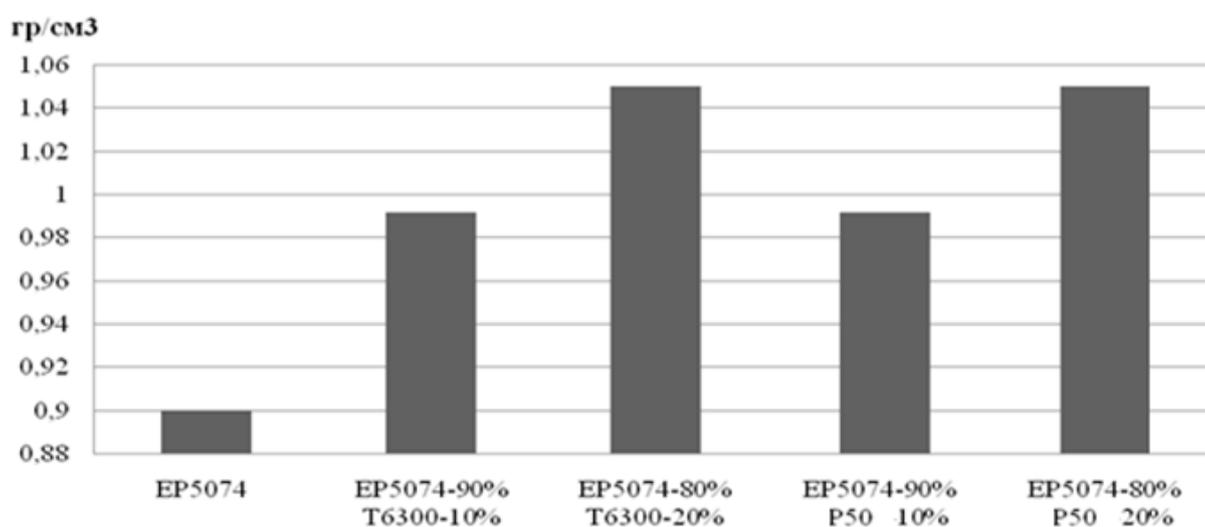


Рис. 7. Зависимость плотности компаунда от содержания талька

Рис. 7 показывает, что при добавлении талька в концентрации 10% и 20% (масс. соотношении) плотность компаунда увеличивается на 10% и 16% соответственно, что связано с высокой плотностью самого талька ($\rho=2,8\text{г/см}^3$). Так как плотность обоих испытуемых типов талька равны, то и плотность получаемого компаунда фактически не отличаются.

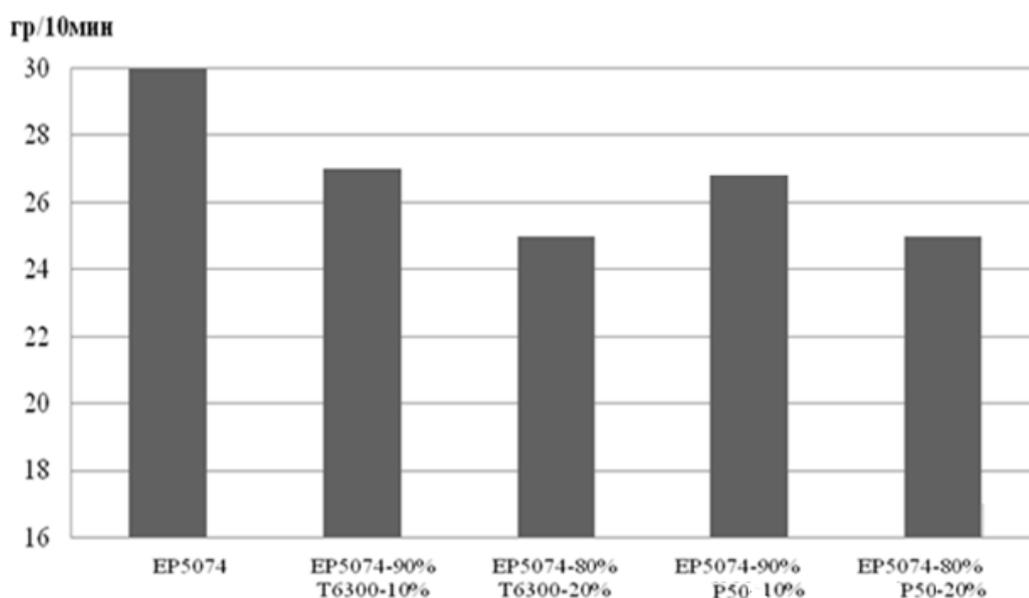


Рис. 8. Зависимость ПТР компаунда от содержания талька

На рисунке 8 показаны диаграммы изменения ПТР компаундов от содержания талька различного производства. Из рисунков видно, что добавление в базовый ПП, талька приводит к снижению ПТР. В случае добавлении талька 10% и 20% ПТР снижается на 10% и 16% соответственно, за счет образования тугоплавкой смеси ПП+тальк. При этом ПТР компаундов не зависит от вида талька.

На рисунке №9 показана зависимость модуль упругости компаундов от содержания талька и его вида.

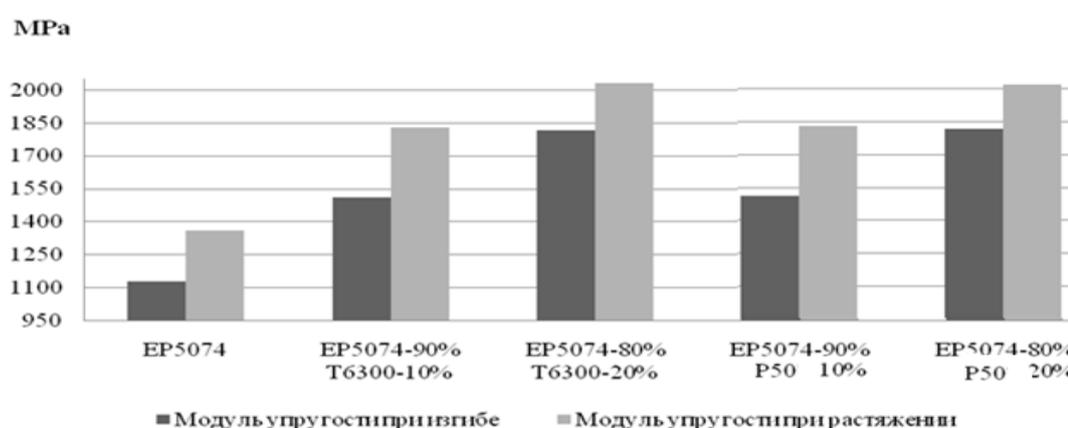


Рис. 9. Зависимость модуля упругости компаунда от содержания талька

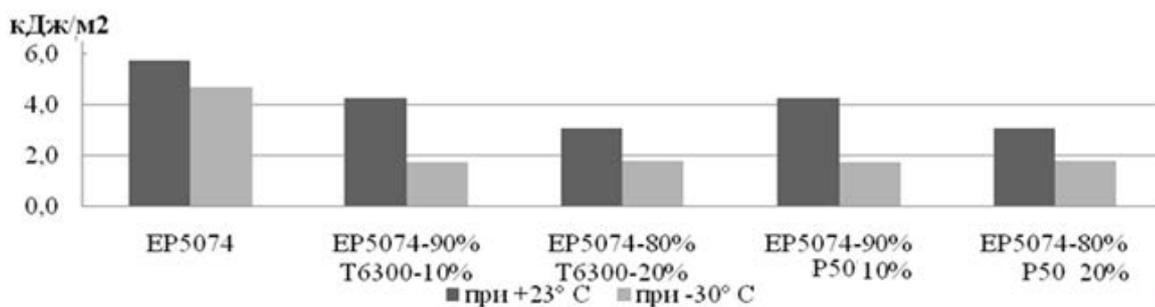


Рис. 10. Зависимость ударной вязкости компаундов от содержания талька

Как и ожидалось, при добавлении талька 10% и 20%, модуль упругости при изгибе увеличивается на 34% и 60% соответственно, за счет анизотропных свойств частиц талька. Также увеличивается температура изгиба под нагрузкой 1,8МПа на 18% и 22% соответственно. Но резко ухудшается относительное удлинение при разрыве на 54% и 85% соответственно. В случае добавление эластомера модуль упругости снижается, за счет увеличения эластичности системы. Схожие тенденции наблюдаются и для такого показателя как модуль упругости при растяжении.

На рисунке 10 показана зависимость ударной вязкости компаунда от содержания талька. Из рисунка видно, что добавление талька способствует снижению ударной вязкости по Шарпи с надрезом при +23°С на 24% и 45% (для 10 и 20% соответственно), а при -30°С на 61% и 61% соответственно. Это наблюдается из-за увеличения жесткости компаунда.

Также было установлено, что добавление талька способствуют к снижению усадку компаунда. Увеличение содержания талька приводит к снижению усадки, вследствие наполнения системы и увеличения расстояния между макромолекулами полимера.

Как видно из данных таблицы 7, и рисунков 5-9 характеристики компаундов полученных из импортируемого талька Т6300 и компаундов полученных применением местного талька марки Р50 производства Беруни, имеют аналогичные показатели и могут взаимозаменяться. При этом следует учесть, при компаундировании фильтры головки лабораторного экструдера забиваются чаще, чем при экстрагировании

талька марки Т6300. Вероятно это, объясняется тем, что хотя средние размеры обоих видов талька одинаковы, местный тальк содержит большее количество частиц с крупными размерами.

Также надо учесть такой фактор как цвет (белизна) талька. Местный тальк более серый, поэтому его нельзя добавлять в светлые компаунды. Но они могут успешно заменить импортируемый тальк в компаундах черного и темно-серых оттенков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате научно-исследовательских работ проведенных в рамках данной работы на соискание магистерской степени можно сделать выводы.

1. При получении полипропиленовых компаундов, основным критерием взаимозаменяемости базового полимера можно использовать их показатель текучести расплава при близком значении других регламентируемых показателей.

2. Использование модифицирующей системы эластомер/тальк даёт возможность получать компаунды на базе полипропилена с регулирующими свойствами, на основе теоретических расчетов по значениям теплофизических свойств используемых базовых компонентов.

3. Применение местного талька производства Бируни позволяет заменять импортируемый тальк, но учитывая более серый цвет местного талька, его можно рекомендовать на изготовление компаундов темных оттенков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Л. Химия 1966, 768 с.
2. G. Natta. Химия и технология полимеров. № 7,8; 112, 1960
3. Х. Цвайфель., Р.Д. Майер., М. Шиллер. Добавки к полимерам. Справочник. С. Петербург. Изд. Профессия , 2010 г. 1142с.
- 4, Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. Перевод с англ. яз. под редакцией д. т.н. проф. Е.С. Цобкалло С. , Петербург. Изд. Профессия , 2006 г. 256с
5. Амброж И., Амброж Л. и др. Полипропилен.. Пер. со словацкого В. А. Егорова под ред. Пилиповского В. И., Ярцева И. К. – Л.: Химия, 1967 г. – 316 с.
6. Ф. Андреас, К. Греббе. Перевод с немецкого В.Н. Тихомировой и Э.З. Черниковой. Под редакцией З.Н. Полякова. Л.: Химия, 1973. — 368 с.
7. Белокурова А.П., Агеева Т.А. Химия и технология получения полиолефинов. Учебное пособие. - Иваново, ИГХТУ, 2011. - 126 с.
8. ГОСТ 26996-86. Полипропилен и сополимеры пропилена
9. <http://www.polymerbranch.com/publ/view/59.html>
10. Кац Г.С., Милевски Д.В. (ред.). Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие: пер. с англ. - М. : Химия, 1981. - 736 с. : граф., рис., табл.
11. http://newchemistry.ru/letter.phpn_id=1697
12. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие, пер. с англ., М., 1981. П. Г. Бабаевский.
13. Наполнители и добавки для литевых термопластичных материалов (общая таблица) Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Опубликовано: 2001. Обновлено: 10.11.2013. http://www.barvinsky.ru/articles/art_a005_additives-table.htm
14. Беленький. Рискин. Технология производства пигментов.
15. Polimery.ru.

16. <http://www.globalcolors.ru/superkoncentraty-masterbatch/>
17. <http://www.polymerbranch.com/publ/view/52.html>
18. Buxbaum G., Industrial Inorganic Pigments, (1998)? Wiley-VCH, Weinheim.
19. Endriss H. Inorganic coloured pigments today's, 1998 Vincenz Verlag, Hannover.
20. Ripke C. Chemiefasern Textilind. 1980, №30, 110 с.
21. Ripke C. Chemiefasern Textilind. 1980, №30, 30 с
22. Х. Цвайфель., Р.Д. Майер., М. Шиллер. Добавки к полимерам. Справочник. С. Петербург. Изд. Профессия , 2010 г. 1142с
23. Zweifel H, Stabilization of polymer materials 1998, Springer? Berlin.
24. Philip Townsend Associates Inc 1996
25. Pan J, Cin C., Polymer Deg. Stab/ 1992,37, p.195-199.
26. Bonekamp J, Maeker N.L. J. Appl. Polym. Sci, 1994 54, p. 1593-1604.
27. ISO 2813-78
28. ISO 4287-1-84
29. Reisch M.S. Chemical and Engineering News, 1997, February 24, p. 19-20.
30. Wu C, Science News, 1999,155. p. 40-42.
31. Jansen J, in «Plastic Additive handbook», Chapter 18, Eds. Gachter and Muller, 1990
32. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers, 3rd Eds 1990
33. Codswell F.N. Polymer Melt Rheology, 1981, John Wiley and Sons, New York, p. 178.
34. Blong T.J. Lavallee C. US. Patent 5549948, 1996.
35. М. Кербер, Ю. Горбаткина.// Полимерные композиционные материалы. Свойства, структура, технологии./ (2008).
36. Г.М. Данилова.// Композиционные материалы на основе полипропилена./ (2007).
37. Benjamin Alcock.// Single Polymer Composites Based on Polypropylene: Processing and Properties./ (2004)

38. C.A. Harper. Handbook of plastics, elastomers and composites. Mc Grow Hill Handbooks. 210(2004)
39. В.П. Буряк. Полимерные материалы. 7. 6-15 (2007)
40. Серенко, О.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно наполненном композите. Серенко О.А., Баженов // Высокомолекулярные соединения -2005. Серия А. –т.47.-№1.- с.64.
41. W.Y. Tam, T. Cheung, R.K.Y. Li Polymer Testing 15. 363-380(1996).
42. Zuiderduin W.C.J. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles// -Amsterdam: Polymer.2003.v44-P. 261.

Приложения