ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФАКТОРОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

© М. В. Базунова*, Р. А. Мустакимов, А. Р. Садритдинов,
Е. И. Кулиш, В. П. Захаров

Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 229 97 24.

*Email: mbazunova@mail.ru

Изучено влияние факторов внешней среды (УФ-излучения, влаги, тумана) на физико-механические характеристики композитов на основе вторичного полипропилена марки Мастербач и неорганических наполнителей (карбоната кальция и алюмосиликатных микросфер). Установлено, что после воздействия факторов внешней среды образцов с содержанием неорганического наполнителя до 10 массовых частей включительно физико-механические свойства композитов изменяются незначительно. Показано, что после 18 ч. воздействия УФ-облучения в композиции вторичный полипропилен-неорганический наполнитель фотоокислительная деструкция имеет менее выраженный характер по сравнению с необлученным образцом композита.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, вторичный полипропилен, карбонат кальция, алюмосиликатные микросферы, фотоокислительная деструкция.

Введение

На сегодняшний день производство композиционных материалов на основе полиолефинов и наполнителей неорганической природы постоянно растет [1]. Введение в полимерную матрицу рационального количества неорганического наполнителя позволяет значительно улучшить комплекс физико-механических характеристик, снизить себестоимость, а также расширить сырьевую базу таких полимерных композиционных материалов [1–4].

Как известно, одним из факторов, лимитирующих время эксплуатации композиционных материалов на основе полипропилена (ПП), является низкая устойчивость полимерной матрицы к действию факторов внешней среды, в т.ч. ультрафиолетового излучения (УФ-излучения), приводящего к деструкции цепей полипропилена по радикальному механизму, ветвлению цепей и, как следствие, повышению его хрупкости [5].

Можно ожидать, что, используя способность некоторых весьма доступных и относительно дешевых неорганических веществ защищать полимеры от УФ-облучения, в ряде случаев удастся добиться необходимого уровня стабильности свойств материалов в процессе эксплуатации без дополнительного введения в композицию специальных светостабилизаторов, что обернется определенным экономическим эффектом. Кроме того, иногда применение традиционных органических светостабилизаторов затруднено из-за их токсичности. Таким образом, в последнее время много внимания уделяется изучению процессов, имеющих место при УФ-облучении композиций полимеров с дисперсными наполнителями неорганического происхождения [6].

Так, карбонат кальция (мел) – один из наиболее дешевых и распространенных видов дисперсных наполнителей. К преимуществам этого наполнителя относится белый цвет, низкая твердость, широкий интервал возможного размера частиц, стабильность свойств в широком интервале температур.

Также перспективным представляется использование в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов на основе ПП алюмосиликатных полых микросфер (АСМ), которые представляют собой стеклокристаллические алюмосиликатные шарики диаметром от 10 до нескольких сотен микрон, в среднем около 100 мкм. АСМ обладают очень низкой реакционной способностью, их химический состав обеспечивает высокую устойчивость к кислотам и щелочам. Они рН-нейтральны и не влияют на химический состав или реакции материалов, или изделий, в которых они используются [7–8].

С другой стороны, введение неорганического наполнителя влияет на формирование надмолекулярных структур ПП и степень кристалличности, что несомненно, скажется на деформационно-прочностных свойствах материала. При высоком содержании наполнителей может наблюдаться аморфизация, а также увеличение числа дефектных участков, возникновение перенапряжений, микротрещин, что приведет к облегчению деструкции под действием УФ-облучения [9].

В связи с этим, целью данной работы является изучение изменения физико-механических свойств (модуля упругости, разрывного напряжения и относительного удлинения) полимерных композитов на основе вторичного ПП в присутствии неорганиче-

ских наполнителей (мела и АСМ) под действием факторов внешней среды.

Экспериментальная часть

В работе использовались образцы вторичного ПП, соответствующего ПП марки «ПП 350 белый Мастербач 22», представляющего собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Республика Башкортостан, г. Октябрьский).

В качестве неорганических наполнителей были использованы: меловая добавка A-LEN V3PP-284 производства ООО «Алеко-Полимеры», алюмосиликатная микросфера (АСМ). Дозировка неорганических наполнителей рассчитывалась в массовых частях (мас.ч.) на 100 мас.ч. вторичного ПП.

Получение полимерных материалов в виде пластин толщиной 1 мм. осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) "PlastographEC" (Brabender, Германия) в течение 15 мин. при нагрузке 200 Н при температуре 180°C с последующим прессованием на автоматическом гидравлическом прессе "AutoMH-NE" (Carver, США) при 210°C и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3-х мин.

Для моделирования процессов воздействия окружающей среды использовался везерометр для ускоренного старения материалов QUV-spray производства Q-Lab (Огайо, США). Проведение испытаний по воздействию УФ-излучения с орошением/конденсацией задавался цикл испытаний, включающий в себя два основных этапа:

- 1) УФ-излучение (интенсивность излучения 0.89 Вт/м² при 340 нм, температура 45°C);
- 2) орошение/конденсация (55–60°C).

Длительность воздействия на образцы композитов факторов внешней среды в условиях везерометра составляла 9 и 18 ч.

ИК-спектры полиолефинового сырья и композитов на их основе в виде пластин толщиной 1 мм были сняты на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье со специальной приставкой для регистрации спектра зеркального и диффузного отражения, спектра наружного полного внутреннего отражения фирмы Шимадзу FTIR-8400S.

Физико-механические свойства полимерных композитов до и после воздействия факторов внешней среды определяли на прессованных образцах материала толщиной 1 мм. Образцы для испытаний были взяты в форме лопаток по ГОСТ 11262-80. Модуль упругости, разрывное напряжение и разрывное удлинение определяли согласно ГОСТ 11262-80 на разрывной машине "Shimadzu AGS-X" (Shimadzu, Япония) при температуре 20°C и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин.

Обсуждение результатов

Под действием факторов окружающей среды эксплуатационные свойства композиционных материалов (прочность, жесткость, относительное удлинение, диэлектрические свойства и др.) со временем ухудшаются. Причиной такого изменения свойств является фотоокислительная деструкция, в ходе которой углеродные связи макромолекул разрушаются, и, как следствие, происходит деградация поверхности материала [10–11].

Для доказательства протекания фотохимических превращений в образцах композитов на основе вторичного полипропиленового сырья и неорганических наполнителей (мел, АСМ) использованы данные ИК-спектроскопии. Примеры ИК-спектров образцов вторичного ПП Мастербач белый и композитов вторичный ПП-АСМ представлены на рис. 1–3.

Рис. 1. ИК-спектры образца ПП Мастербач.

Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1 – композит на основе вторичного ПП Мастербач белый и 5 мас.ч. АСМ после 18 часов воздействия УФ-излучением на воздухе, 2 – ПП Мастербач белый после 18 часов воздействия УФ-излучением на воздухе.

Рис. 3. ИК-спектры образцов: 1 – ПП Мастербач белый после 18 часов воздействия УФ-излучением на воздухе, 2 – композит на основе вторичного ПП Мастербач белый и 2 мас.ч. АСМ после 18 часов воздействия УФ-излучением на воздухе.

При сравнении ИК-спектров образцов композитов на основе вторичного полипропиленового сырья и неорганических наполнителей до и после УФ-воздействия установлено, что в модифицированных образцах появляются полосы поглощения при 1690 см^{-1} , которые характерны для карбонила, входящего в состав различных функциональных групп. Появление этой группировки атомов в макромолекулах ПП может быть обусловлено фотоокислительной деструкцией под действием УФ-излучения. Интересно, что для наполненных АСМ образцов после воздействия УФ-излучения на воздухе интенсивность данных полос уменьшается, что говорит о незначительном светостабилизирующем действии данного наполнителя, связанном,

вероятно, с тем, что алюмосиликаты могут выступать в роли ловушки свободных радикалов, что приводит к ингибированию радикально-цепного процесса фотоокисления.

Разрушение поверхности полимерного под действием УФ-излучения может привести к увеличению количества сорбированной влаги вследствие увеличения удельной поверхности и образованию новых полярных центров, следовательно, такие материалы в большей степени будут подвержены действию других факторов внешней среды.

В связи с этим, проведено изучение изменения физико-механических свойств композита на основе вторичного полимерного сырья, наполненного неорганическими наполнителями (АСМ или мелом),

подвернутых воздействию УФ-излучения на воздухе в трех режимах: УФ-излучение, УФ-излучение с конденсацией (туман), УФ-излучение с орошением.

На рис. 4–7 приведены примеры обобщенных зависимостей физико-механических характеристик композитов (модуль упругости, разрывное напряжение и удлинение при разрыве) от содержания неорганического наполнителя.

Рис. 4. Зависимость модуля упругости композиций вторичный ПП белый мастербач – АСМ от содержания неорганического наполнителя в смеси до и после воздействия УФ-излучения на воздухе при 40°C.

Рис. 5. Зависимость модуля упругости композиций вторичный ПП белый мастербач – мел от содержания неорганического наполнителя в смеси до и после воздействия УФ-излучения на воздухе при 40°C.

Рис. 6. Зависимость разрывного напряжения композиций вторичный ПП белый мастербач – АСМ от содержания неорганического наполнителя в смеси до и после воздействия УФ-излучения с орошением на воздухе при 40°C.

Рис. 7. Зависимость разрывного удлинения композиций вторичный ПП белый мастербач – АСМ от содержания неорганического наполнителя в смеси до и после воздействия УФ-излучения с орошением на воздухе при 40°C.

При изучении изменения физико-механических свойств композитов на основе вторичного полипропиленового сырья, наполненного неорганическими наполнителями (меловой добавки и алюмосиликатной микросферы), подвернутых воздействию факторов внешней среды, установлено, что в большинстве случаев увеличение содержания неорганического наполнителя (более 10 мас.ч.) приводит к более существенному ухудшению физико-механических свойств.

Выводы

При сравнении ИК-спектров образцов композитов вторичного полипропиленового сырья и АСМ до и после воздействия факторов внешней среды установлено, что в модифицированных образцах появляются полосы поглощения при 1690 см^{-1} , которые характерны для карбонила, входящего в состав различных функциональных групп. Появление этой группировки атомов в макромолекулах ПП может быть обусловлен фотоокислительной деструкции под действием УФ-излучения. Однако, для наполненных АСМ образцов после воздействия УФ-излучения на воздухе интенсивность данных полос уменьшается. Следовательно, введение неорганических наполнителей незначительно увеличивает устойчивость композитов на основе вторичного полипропиленового сырья к действию некоторых факторов внешней среды.

Установлено, что для всех смесевых композиций характер зависимостей модуля упругости, разрывного напряжения и разрывного удлинения от соотношения компонентов после воздействия факторов внешней среды, в целом, аналогичен подобным зависимостям для немодифицированных образцов. Но, при разработке рецептур композиций на основе вторичного полипропиленового сырья и неорганических наполнителей следует учесть, что в большинстве случаев увеличение содержания неорганического наполнителя (более 10 мас.ч.) приводит к более существенному ухудшению физико-механических свойств после воздействия факторов внешней среды.

Статья подготовлена в рамках выполнения научно-исследовательской работы в ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор №03. G25.31.0275).

ЛИТЕРАТУРА

1. Марков А. В. Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06. М., 2006. 214 с.
2. Husein I. A. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene // Polym Degrad Stab. 2007. V. 92. Issue 11. P. 2026–2032.
3. Tjong S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites // Mater Sci Eng R. 2006. V. 53. Issues 3–4. 30. P. 73–197.
4. Inpil Yun Y H, Jay H K: Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. Composites Part B: Engineering 37, 2006. P. 382–394.
5. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
6. Дмитриев Ю. А. Разработка устойчивых к действию УФ-облучения материалов на основе полиэтилена и оксидов некоторых металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06 / Сочинский науч.-исслед. центр РАН, М., 1995. 16 с.: ил. РГБ ОД, 9 96-1/442-7
7. Теряева Т. Н., Костенко О. В., Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Рудина Н. А., Антипова В. А. Физико-химические свойства алюмосиликатных полых микросфер // Вестник КузГТУ. 2013. №5. С. 86–90.
8. Самороков В. Э. Использование микросфер в композиционных материалах // Вестник ИргТУ. 2012. Т. 68. №9. С. 201–205.
9. Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Шкодищ В. Ф. Тепловое старение наполненных стабилизированных композиций (обзор) // Вестник Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. №9. С. 41–48.
10. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях, М.: Химия, 1982. 224 с.
11. Базунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестник БашГУ. 2008. Т. 13. №4. С. 142–156.

Поступила в редакцию 24.01.2019 г.

**STUDY OF CHANGES IN THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES
OF COMPOSITES BASED ON SECONDARY POLYMERIC RAW
MATERIALS IN THE PRESENCE OF INORGANIC FILLERS UNDER
THE INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL FACTORS**

**© M. V. Bazunova*, R. A. Mustakimov, A. R. Sadritdinov,
E. I. Kulish, V. P. Zakharov**

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 229 97 24.

**Email: mbazunova@mail.ru*

One of the factors limiting the operating time of composite materials based on polypropylene (PP) is the low resistance of the matrix to the action of environmental factors, including ultraviolet radiation. In some cases, using the ability of some very affordable and relatively cheap inorganic substances to protect polymers from UV irradiation, it is possible to achieve the required level of stability of the properties of materials during operation without additional inclusion of special and often toxic light stabilizers to the composition, which can result in a certain economic effect. Composites based on recycled polypropylene and inorganic fillers, calcium carbonate and aluminosilicate microspheres were studied. It was shown that the introduction of inorganic fillers slightly increases the resistance of composites based on secondary polypropylene raw materials to the action of some environmental factors. The change in physico-mechanical properties was evaluated according to the changes in following parameters: elastic modulus, breaking stress, and elongation at break. In the course of the study, it was found that for all mixed compositions, the nature of the dependences of the elastic modulus, breaking stress, and breaking elongation on the ratio of components after exposure to environmental factors is generally similar to similar dependences of unmodified samples. When developing formulations of compositions based on recycled polypropylene raw materials and inorganic fillers, it should be noted that in most cases the increase in the content of inorganic filler (for more than 10 parts by mass) leads to a more significant deterioration of the physicomechanical properties after exposure to environmental factors.

Keywords: polymer composite materials, secondary polypropylene, calcium carbonate, aluminosilicate microspheres, photo-oxidative destruction.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Markov A. V. Tekhnologiya orientirovannykh mnogokomponentnykh polimernykh plenok: dis. ... d-ra tekhn. nauk: 05.17.06. Moscow, 2006.
2. Husein I. A. Polym Degrad Stab. 2007. Vol. 92. Issue 11. Pp. 2026–2032.
3. Tjong S. C. Mater Sci Eng Pp. 2006. Vol. 53. Issues 3–4. 30. Pp. 73–197.
4. Inpil Yun Y H, Jay H K: Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. Composites Part B: Engineering 37, 2006. Pp. 382–394.
5. Shlyapintokh V. Ya. Fotokhimicheskie prevrashcheniya i stabilizatsiya polimerov. Moscow: Khimiya, 1979.
6. Dmitriev Yu. A. Razrabotka ustoichivyykh k deistviyu UF-oblucheniya materialov na osnove polietilena i oksidov nekotorykh metallov: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk: 05.17.06 / Sochinskii nauch.-issled. tsentr RAN, Moscow, 1995. 16 pp.: il. RGB OD, 9 96-1/442-7
7. Teryaeva T. N., Kostenko O. V., Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Rudina N. A., Antipova V. A. Vestnik KuzGTU. 2013. No. 5. Pp. 86–90.
8. Samorokov V. E. Vestnik IrGTU. 2012. Vol. 68. No. 9. Pp. 201–205.
9. Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Shkodich V. F. Vestnik Kazanskogo tekhnol. un-ta. 2015. Vol. 18. No. 9. Pp. 41–48.
10. Pavlov N. N. Starenie plastmass v estestvennykh i iskusstvennykh usloviyakh, Moscow: Khimiya, 1982.
11. Bazunova M. V., Prochukhan Yu. A. Vestnik BashGU. 2008. Vol. 13. No. 4. Pp. 142–156.

Received 24.01.2019.