УДК 544.77, 661.18

ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА И ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

© А. Г. Хуснуллин*, М. В. Базунова, Р. Ю. Лаздин,
Е. И. Кулиш, В. П. Захаров

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

Тел. +7 (927) 928 15 43.

*Email: aygiz.husnullin@yandex.ru

Проведено изучение реологических свойств композиционных материалов на основе смесей первичных и вторичных полипропилена и полиэтилена, наполненных биоразлагаемым наполнителем (лузгой подсолнечника). Установлено, что вязкость композиций на основе смесей первичных и вторичных полиолефинов изменяется не аддитивно, причем при небольших частотах осцилляции ($f=0.01-10$ Гц) вязкость расплавов смесей полимеров в общем случае отклонялась в большую сторону от аддитивных значений, то при больших значениях угловой скорости (частоты осцилляции) – в меньшую, что свидетельствует об облегчении перерабатываемости данных композиций по сравнению с индивидуальными полимерами.

Показано, что введение природного наполнителя растительного происхождения в полимерную композицию приводит к ряду последствий. Во-первых, для наполненных композиций характерно большее значение комплексной вязкости. Во-вторых, во всех изученных случаях, введение наполнителя в композицию приводило к появлению аномалии течения, что свидетельствовало о некотором усложнении процесса переработки при введении лузги подсолнечника.

Ключевые слова: смеси полипропилена и полиэтилена, высокотемпературное сдвиговое измельчение, комплексная вязкость, модуль накоплений, модуль потерь.

Введение

Одной из наиболее серьезных экологических проблем, стоящих перед многими промышленно-развитыми странами, является загрязнение окружающей среды бытовыми и промышленными отходами, среди которых порядка 15% составляют отходы пластмасс [1–2]. Половина из них приходится на отходы изделий из полиолефинов – т.е. полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), а также фактически неразделяемых смесей на их основе.

Основная проблема использования полиолефинов связана с тем, что эти синтетические полимеры не способны разлагаться в естественных условиях. Этот факт и обусловил то, что на сегодняшний день остро стоит вопрос о накоплении в окружающей среде отходов синтетических полимеров, обладающих высокой стойкостью к физико-химическому и биологическому разложению. Отсюда возникают две взаимосвязанные задачи – рециклинга и разлагаемости (регулирования сроков эксплуатации композиционных материалов). Обе эти задачи могут быть решены путем создания наполненных биоразлагаемыми компонентами композиционных полимерных материалов на основе вторичного полимерного сырья [3–6].

Целью работы является изучение реологических свойств композиционных материалов на основе смесей первичных и вторичных ПП и ПЭ, наполненных биоразлагаемым наполнителем (лузгой подсолнечника (ЛП)).

Важным практическим аспектом исследования состава и структуры смесей ПЭ/ПП является то, что

они представляют собой один из видов сырья для вторичной переработки полимерных материалов. Как известно, разделение ПП и ПЭ в твердых бытовых отходах представляет огромную трудность вследствие их сходных плотностей. Поэтому весьма перспективным представляется направление рециклинга полиолефиновых отходов путем их преобразования в смеси, называемые «полимерным миксом» [7–9].

Получение композиционных материалов на основе смесей полиолефинов можно рассматривать не только в плане удобства переработки вторичного полимерного сырья, но и как один из перспективных способов модификации полимеров. Фактически, смешение двух и более полимеров друг с другом может привести к изменению целого ряда свойств, сформированного таким образом композиционного материала. Например, можно ожидать увеличения механической прочности и жесткости композиции при добавлении ПП к ПЭ, а также повышения устойчивости ПЭ к действию высоких температур [10].

Однако, поскольку изучаемые полимеры характеризуются различной вязкостью, могут возникнуть определенные трудности как в процессе совмещения и переработки данных смесей, так и в процессе эксплуатации изделий на их основе, что диктует необходимость проведения определенных исследований.

Экспериментальная часть

В данной работе в качестве полимерной основы для создания полимерных композиций была

использована смесь наиболее распространенных крупнотоннажных полиолефинов: первичного ПП марки 01030 и первичного ПЭ высокого давления марки 10803-020 и соответствующие им вторичные полимеры.

В качестве способа получения композиций был выбран метод прессования предварительно измельченного полимерного сырья.

Высокодисперсные порошки смесей первичных и вторичных ПП и ПЭ, в т.ч. в присутствии лужки подсолнечника (ЛП), получали методом высокотемпературного измельчения в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации в аппарате экструзионного типа с диаметром шнека 32 мм конструкции ИХФ РАН [11]. Принцип этого способа дробления заключается в использовании поля механических сил, при котором среда подвергается воздействию со сдвигом. Процесс сводится к «накачиванию» упругой энергии в материал, запасаемой им при действии высокого давления. При сдвиговом деформировании энергия затрачивается именно на образование новых поверхностей.

Содержание ЛП в смесях составляло 0–50 массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. смеси полимеров.

Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе «AutoМН-NE» (Carver, США) по ГОСТ 26996-86. Пресс-форму с навеской устанавливали в пресс при температуре $(210 \pm 5)^\circ\text{C}$, плиты пресса сближали до смыкания. Пресс-форму выдерживали в прессе 10 мин, затем удельное давление повышали до 6.86–9.80 МПа (70–100 кгс/см). Время выдержки под давлением составляло 5 мин на каждый миллиметр толщины пластины. После этого, не снижая давления, пресс-форму охлаждали со скоростью $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ в минуту до $(45 \pm 5)^\circ\text{C}$. При прессовании измеряли температуру верхней и нижней плит пресса, которая должна быть постоянной в течение цикла прессования. Допускалось колебание температуры по периметру и между плитами $\pm 3^\circ\text{C}$.

Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин) определяли по стандартной методике на приборе ИИРТ-АМ при 230°C и массе груза 5 кг и рассчитывали по формуле (1):

$$I (\text{г/10 мин}) = 600m/t \quad (1)$$

где 600 – стандартное время, с;
m – средняя масса экструдированных отрезков, г;
t – интервал времени между двумя последовательными резаниями прутков, с.

Реологические измерения расплава вторичного ПП и композитов на его основе проводили на модульном динамическом реометре Нааке Mars III при 220°C в сдвиговом и осцилляционном режимах. С целью определения вязкоупругих характеристик материалов, реологические испытания проводили также в осцилляционном режиме при частоте осцилляции от 0.01 до 100 Гц. Значение частоты осцилляции f^* определялось как значение частоты,

при которой значение модуля накоплений, характеризующего упругую составляющую общего сопротивления системы течению, начинает превышать значение модуля потерь, отражающего вклад вязкой компоненты.

Обсуждение результатов

Известно, что введением в полиолефины определенных наполнителей полимерной природы можно регулировать перерабатываемость получаемых композитов, в т.ч. при рециклинге. В связи с этим, проведено изучение реологического поведения полимерных композиций на основе смесей первичных и вторичных ПП и ПЭ с различным соотношением компонентов.

Установлено, что вязкость полученных композиций изменяется не аддитивно (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость комплексной вязкости композиций на основе смесей ПП и ПЭ, сформованных прессованием порошков, полученных в ходе совместного измельчения первичных (1) и вторичных (2) полимеров в различных соотношениях. Значения комплексной вязкости определены при частоте осцилляции 0.01 Гц.

Отклонения от аддитивности имеют место и для значений комплексной вязкости, определенной при частоте осцилляции 100 Гц (значения скорости сдвига порядка 650 с^{-1}) (рис. 2).

Однако, если при небольших частотах осцилляции ($f=0.01\text{--}10$ Гц, что соответствует угловой скорости $\omega=2\pi f$ в диапазоне от 0.06 до 60 с^{-1}) вязкость расплавов смесей полимеров в общем случае отклонялась в большую сторону от аддитивных значений, то при больших значениях угловой скорости (частоты осцилляции) ситуация изменялась. Как видно из представленных на рис. 2 данных, значения комплексной вязкости, определенные экспериментально при частоте осцилляции 100 Гц имеют меньше, нежели аддитивные.

Рис. 2. Зависимость комплексной вязкости композиций на основе смесей ПП и ПЭ, сформированных прессованием порошков, полученных в ходе совместного измельчения первичных (1) и вторичных (2) полимеров в различных соотношениях. Значения комплексной вязкости определены при частоте осцилляции 100 Гц.

Объяснить наблюдаемые явления можно следующим образом. Известно, что расплавы полимеров представляют собой жидкости с определенной структурой, вследствие формирования агрегатов из макромолекул. Определяя вязкость расплава при малых частотах осцилляции, имеется возможность охарактеризовать систему макромолекул с исходной, неразрушенной структурой. Тот факт, что вязкость расплава смеси полимеров, определенная при малых частотах осцилляции, характеризуется повышенными значениями (поскольку имеет место

отклонение в большую сторону от аддитивных значений) свидетельствует о том, что макромолекулы двух разных полимеров взаимодействуют друг с другом, например, за счет образования гетероагрегатов ПП-ПЭ. Учитывая отсутствие термодинамической совместимости между двумя разными полимерами, такие гетероагрегаты ПП-второй полимер являются нестойкими и разрушаются при повышенных значениях скоростей сдвига. Данный факт носит безусловно положительный характер, поскольку пониженные значения вязкости смеси композиции в существенной мере облегчают переработку.

Введение биоразлагаемого наполнителя (ЛПП) в композицию приводит к изменению численных значений вязкости, но не сопровождается изменением качественного вида зависимостей.

Для всех анализируемых составов с увеличением содержания лузги подсолнечника значение вязкости закономерно увеличивалось.

Обработка экспериментальных кривых вязкости от частоты осцилляции в логарифмических координатах, т.е. графическое отображение функции $\eta \sim \omega^n$, позволяет оценить индекс n , характеризующий аномалию течения.

Данные по определению индекса течения расплава, характеризующего аномалию вязкости, для индивидуальных полимеров представлена в табл.

Введение наполнителя (ЛПП) в полимерную композицию приводит к ряду последствий. Во-первых, для наполненных композиций характерно большее значение комплексной вязкости. Во-вторых, во всех изученных случаях, введение наполнителя в композицию приводило к незначительному увеличению показателя n , что свидетельствовало о некотором усложнении процесса переработки при введении лузги подсолнечника.

Таблица

Результаты исследования аномалии вязкости и упруго-вязких свойств полимеров, наполненных лузгой подсолнечника

Состав композиции	Содержание ЛПП, м.ч.	Тангенс угла наклона в зависимости вязкости от частоты осцилляции	f^* , Гц	Тангенс угла наклона в зависимости модуля накоплений от частоты	Тангенс угла наклона в зависимости модуля потерь от частоты
Первичный ПП	0	0.40	4.0	0.75	0.51
	5	0.40	4.0	0.74	0.51
	10	0.40	4.0	0.75	0.52
	30	0.40	3.2	0.76	0.53
	50	0.40	3.2	0.77	0.53
Вторичный ПП	0	0.28	13.1	0.95	0.65
	5	0.28	13.1	0.95	0.65
	10	0.33	13.1	0.95	0.65
	30	0.35	14.0	0.96	0.66
	50	0.35	14.0	0.97	0.66
Первичный ПЭ	0	0.47	3.1	0.60	0.44
	5	0.44	3.1	0.61	0.44
	10	0.44	3.1	0.61	0.45
	30	0.44	3.1	0.62	0.46
	50	0.44	3.1	0.62	0.46
Вторичный ПЭ	0	0.47	2.3	0.58	0.42
	5	0.46	2.3	0.58	0.42
	10	0.48	2.3	0.58	0.42
	30	0.48	2.3	0.60	0.45
	50	0.48	1.3	0.60	0.45

Таблица (продолжение)

Первичный ПП	0	0.41	3.9	0.73	0.49
95%-первичный ПЭ	5	0.41	3.9	0.73	0.49
5%	10	0.41	3.7	0.73	0.49
	30	0.42	3.7	0.74	0.50
	50	0.42	3.6	0.74	0.50
Первичный ПП	0	0.42	3.9	0.72	0.49
90%-первичный ПЭ	5	0.42	3.9	0.72	0.49
10%	10	0.42	3.8	0.71	0.49
	30	0.43	3.08	0.71	0.48
	50	0.43	3.8	0.71	0.48
Первичный ПП	0	0.43	3.8	0.70	0.46
80%-первичный ПЭ	5	0.43	3.8	0.70	0.46
20%	10	0.44	3.8	0.70	0.45
	30	0.44	3.7	0.69	0.44
	50	0.44	3.6	0.69	0.45
Первичный ПП	0	0.45	3.6	0.68	0.44
60%-первичный ПЭ	5	0.45	3.6	0.68	0.44
40%	10	0.46	3.5	0.68	0.44
	30	0.46	3.4	0.67	0.43
	50	0.47	3.4	0.67	0.43
Первичный ПП	0	0.47	3.1	0.66	0.44
40%-первичный ПЭ	5	0.47	3.0	0.66	0.44
60%	10	0.48	3.0	0.66	0.44
	30	0.48	3.0	0.65	0.45
	50	0.48	3.0	0.65	0.45
Первичный ПП	0	0.48	3.0	0.64	0.43
20%-первичный ПЭ	5	0.48	3.0	0.64	0.43
80%	10	0.48	2.9	0.64	0.43
	30	0.49	2.9	0.63	0.43
	50	0.49	2.8	0.63	0.42
Первичный ПП	0	0.50	3.0	0.62	0.43
10%-первичный ПЭ	5	0.50	3.0	0.62	0.43
90%	10	0.50	2.8	0.62	0.43
	30	0.52	2.8	0.62	0.43
	50	0.52	2.8	0.63	0.43
Вторичный ПП	0	0.30	14.0	0.95	0.65
95%-вторичный ПЭ	5	0.32	14.0	0.95	0.65
5%	10	0.32	14.2	0.95	0.65
	30	0.35	14.2	0.94	0.65
	50	0.35	14.2	0.94	0.64
Вторичный ПП	0	0.32	13.8	0.92	0.65
90%-вторичный ПЭ	5	0.34	13.7	0.92	0.65
10%	10	0.34	13.7	0.92	0.65
	30	0.35	13.7	0.91	0.64
	50	0.35	13.6	0.91	0.64
Вторичный ПП	0	0.38	10.8	0.85	0.62
80%-вторичный ПЭ	5	0.38	10.7	0.85	0.62
20%	10	0.41	10.5	0.84	0.62
	30	0.42	10.3	0.84	0.62
	50	0.43	10.3	0.84	0.62
Вторичный ПП	0	0.40	7.3	0.73	0.53
60%-вторичный ПЭ	5	0.42	7.3	0.73	0.53
40%	10	0.44	7.0	0.72	0.53
	30	0.44	7.0	0.72	0.51
	50	0.45	7.0	0.72	0.51
Вторичный ПП	0	0.48	6.3	0.66	0.48
40%-вторичный ПЭ	5	0.48	6.3	0.66	0.48
60%	10	0.50	5.8	0.66	0.48
	30	0.51	5.8	0.63	0.48
	50	0.52	5.3	0.63	0.46
Вторичный ПП	0	0.53	4.8	0.60	0.42
20%-вторичный ПЭ	5	0.53	4.8	0.60	0.42
80%	10	0.53	4.3	0.60	0.42
	30	0.54	4.3	0.60	0.42
	50	0.54	4.1	0.58	0.42
Вторичный ПП	0	0.50	2.9	0.58	0.42
10%-вторичный ПЭ	5	0.50	2.9	0.58	0.42
90%	10	0.53	2.6	0.58	0.42
	30	0.54	2.6	0.58	0.42
	50	0.54	2.6	0.58	0.42

Определение зависимости модуля накоплений и потерь от частоты осцилляции показало, что наполненные композиции характеризуются большими значениями модуля накоплений и потерь, но значение частоты f^* , определяемой как точки пересечения модуля накопления и потерь, имеет практически те же значения, что и исходные полимеры.

Более того, во всем диапазоне изученных частот осцилляции (от 0.01 до 100 Гц) значения тангенса угла наклона в зависимости модуля накоплений и потерь от частоты осцилляции, представленных в двойных логарифмических координатах, остаются постоянными и практически не зависят от содержания наполнителя в системе. Данные факты однозначно свидетельствуют в пользу того, что наполнитель не влияет на упругие характеристики расплава полимера.

С данными реологического исследования однозначно коррелируют данные по определению показателя текучести расплава (рис. 3–4).

Рис. 3. Зависимость показателя текучести расплава композиций на основе смесей первичных ПП и ПЭ в отсутствии и в присутствии лузги подсолнечника.

Рис. 4. Зависимость показателя текучести расплава композиций на основе смесей вторичных ПП и ПЭ в отсутствии и в присутствии лузги подсолнечника.

Таким образом, результаты реологических исследований свидетельствуют о том, что совместная переработка смесей ПП и ПЭ, в т.ч. в присутствии биоразлагаемого наполнителя – лузги подсолнечника – не должна приводить к существенным затруднениям. Следовательно, при проведении вторичной переработки отходов полиолефинов можно не производить разделение ПП и ПЭ в твердых бытовых отходах. Более того, в ряде случаев целесообразным является проведение рециклинга полиолефиновых отходов путем их преобразования в смеси.

Выводы

1. Установлено, что вязкость композиций на основе смесей первичных и вторичных ПП и ПЭ изменяется не аддитивно, причем при небольших частотах осцилляции ($f=0.01-10$ Герц) вязкость расплавов смесей полимеров в общем случае отклоняется в большую сторону от аддитивных значений, то при больших значениях угловой скорости (частоты осцилляции) – в меньшую, что свидетельствует об облегчении перерабатываемости данных композиций по сравнению с индивидуальными ПП и ПЭ.

2. Показано, что введение природного наполнителя растительного происхождения (ЛП) в полимерную композицию приводит к ряду последствий. Во-первых, для наполненных композиций характерно большее значение комплексной вязкости. Во-вторых, во всех изученных случаях, введение наполнителя в композицию приводило к появлению аномалии течения, что свидетельствовало о некотором усложнении процесса переработки при введении лузги подсолнечника.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №17-43-020092).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайнуллин Х. Н., Абдрахманов Р. Ф., Ибатуллин У. Г., Минигазимов И. Н., Минигазимов И. С. Обращение с отходами производства и потребления. Уфа: Диалог, 2005. 202 с.
2. Бабунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестник БашГУ. 2008. Т. 13. №4. С. 875–885.
3. Бабунова М. В., Чернова В. В., Салихов Р. Б., Кулиш Е. И., Захаров В. П. Физико-химические свойства полимерных композитов на основе полиолефинов и их отходов и лузги подсолнечника // Вестник БашГУ. 2018. Т. 23. №1. С. 70–74.
4. Фомин В. А., Гузев В. В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования. // Пластические массы. 2001. №2. С. 42–46.
5. Шериева М. Л., Шустов Г. Б., Шетов Р. А. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала // Пластические массы. 2004. №10. С. 29–31.
6. Устинов М. Ю., Артеменко С. Е., Овчинникова Г. П., Вихорева Г. А., Гузенко А. Н. Состав и свойства биodeградируемых материалов // Химические волокна. 2004. №3. С. 25–28.
7. Клиников А. С., Беляев П. С., Соколов М. В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: Учеб. пособие. Тамбов: изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 80 с.

8. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси: Рецептуры и свойства. М.: Научные основы и технологии, 2009. 1200 с.
9. Шахова В. Н., Воробьева А. А., Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Современные технологии переработки полимерных отходов и проблемы их использования // Современные наукоемкие технологии. 2016. №11(2). С. 320–325.
10. Фридман М. Л., Петросян А. З., Казарян Г. А. Реологические свойства и новые процессы переработки вторичных полимерных материалов // Пластические массы. 1986. №6. С. 16–17.
11. Ахметханов Р. М., Минскер К. С., Заиков Г. Е. О механизме тонкого диспергирования полимерных продуктов при упруго-деформационном воздействии // Пластические массы. 2006. №8. С. 6–9.

Поступила в редакцию 16.04.2019 г.

STUDY OF THE PROCESSABILITY OF COMPOSITIONS BASED ON SUNFLOWER HUSK AND PRIMARY AND SECONDARY POLYPROPYLENE AND POLYETHYLENE

© A. G. Khusnullin*, M. V. Bazunova, R. Yu. Lazdin,
E. I. Kulish, V. P. Zakharov

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

Phone: +7 (927) 928 15 43.

**Email: aygiz.husnullin@yandex.ru*

The authors of the articles studied the rheological properties of composite materials based on mixtures of primary and secondary polypropylene and polyethylene filled with biodegradable filler (sunflower husk). It was established that the viscosity of compositions based on mixtures of primary and secondary polyolefins does not change additively. At small oscillation frequencies ($f = 0.01\text{--}10$ Hertz), the viscosity of melts of polymer mixtures generally deviates to a larger direction from additive values; at the large values, the angular velocity (frequency of oscillation) is lower, which indicates the ease of processability of these compositions as compared with individual polymers. It was shown that the introduction of natural filler of plant origin in the polymer composition leads to a number of consequences. First, filled compositions are usually characterized by higher value of complex viscosity. Second, in all of the studied cases, the introduction of a filler into the composition led to the appearance of a flow anomaly, which indicated some complication of the processing process with the introduction of sunflower husk.

Keywords: mixtures of polypropylene and polyethylene, high-temperature shear grinding, complex viscosity, storage modulus, loss modulus.

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

REFERENCES

1. Zainullin Kh. N., Abdrakhmanov R. F., Ibatullin U. G., Minigazimov I. N., Minigazimov I. S. Obrashchenie s otkhodami proizvodstva i potrebleniya [Handling of production and consumption waste]. Ufa: Dialog, 2005.
2. Bazunova M. V., Prochukhan Yu. A. Vestnik BashGU. 2008. Vol. 13. No. 4. Pp. 875–885.
3. Bazunova M. V., Chernova V. V., Salikhov R. B., Kulish E. I., Zakharov V. P. Vestnik BashGU. 2018. Vol. 23. No. 1. Pp. 70–74.
4. Fomin V. A., Guzeev V. V. Plasticheskie massy. 2001. No. 2. Pp. 42–46.
5. Sherieva M. L., Shustov G. B., Shetov R. A. Plasticheskie massy. 2004. No. 10. Pp. 29–31.
6. Ustinov M. Yu., Artemenko S. E., Ovchinnikova G. P., Vikhoreva G. A., Guzenko A. N. Khimicheskie volokna. 2004. No. 3. Pp. 25–28.
7. Klinkov A. S., Belyaev P. S., Sokolov M. V. Utilizatsiya i vtorichnaya pererabotka polimernykh materialov: Ucheb. posobie. Tambov: izd-vo Tamb. gos. tekhn. un-ta, 2005.
8. Paul D., Bucknall C. Polimernye smesi: Retseptury i svoystva [Polymer blends. Formulation and performance]. Moscow: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2009.
9. Shakhova V. N., Vorob'eva A. A., Vitkalova I. A., Torlova A. S., Pikalov E. S. Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2016. No. 11(2). Pp. 320–325.
10. Fridman M. L., Petrosyan A. Z., Kazaryan G. A. Plasticheskie massy. 1986. No. 6. Pp. 16–17.
11. Akhmetkhanov R. M., Minsker K. S., Zaikov G. E. Plasticheskie massy. 2006. No. 8. Pp. 6–9.

Received 16.04.2019.