УДК 544.77, 661.18

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.7

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ МЕЛОВОЙ ДОБАВКИ

© М. В. Базунова*, Р. А. Мустакимов, А. А. Базунова,
Р. Ю. Лаздин, 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

Статья посвящена исследованию влияния фотоокислительной деструкции на перерабатываемость вторичного полипропиленового сырья в присутствии мела. Применение композитов на основе вторичного полимерного сырья требует особого внимания к параметрам технологического процесса переработки в связи с тем, что такие материалы имеют нестабильные реологические свойства, вследствие протекания деструктивных процессов не только в ходе переработки, но и под действием факторов внешней среды, в том числе УФ-излучения. Эксперименты по изучению показателя текучести и реологические исследования расплавов композитов на основе вторичного полипропиленового сырья в присутствии мела показали, что общие закономерности влияния наполнителя на реологическое поведение материалов после воздействия УФ-излучения на воздухе при 40°C аналогичны тем, которые были установлены для исходных образцов. Влияние деструктивных процессов на ПТР и параметры течения расплавов композитов не очень значительное, следовательно, подходящим способом переработки композитов на основе вторичного полипропиленового сырья в присутствии мела после недолгого воздействия УФ-излучения является литье под давлением.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, вторичный полипропилен, карбонат кальция, фотоокислительная деструкция, реологическое поведение, литье под давлением.

Введение

Одной из проблем, возникающих при переработке, хранении и эксплуатации полимерных материалов является низкая устойчивость полимерной матрицы к действию факторов внешней среды (механическим силам, различного рода излучениям (ультрафиолетовое, радиационное, инфразвуковое и т.д.), химически активным средам, кислороду и влаге воздуха [1–3]. В результате воздействия данных факторов интенсифицируются процессы деструкции, приводящие к уменьшению молекулярной массы полимера, изменению его строения, физических и механических свойств.

Термопласты, к которым относятся и полипропилен (ПП), представляют собой материалы, которые при эксплуатации находятся в стеклообразном или кристаллическом состоянии, а в период формирования изделий – в вязкотекучем состоянии. Они особенно подвержены термическому, термоокислительному и световому старению [4].

В результате наполнения полиолефинов, в т.ч. ПП, получают композиционные материалы, основные физические и механические свойства которых существенно отличаются от свойств матрицы [5–6]. Прежде всего, наполнитель вводится с целью упрочнения матрицы, механизм которого зависит от типа наполнителя (дисперсный, волокнистый, тканый), их собственных свойств и химической природы поверхности. Под воздействием наполнителя происходят также изменения термиче-

ских, электрических, теплофизических, фракционных и других свойств материала.

Наиболее распространенным видом наполнителей в полимерных композиционных материалах являются дисперсные наполнители. Карбонат кальция – один из наиболее дешевых и распространенных видов дисперсных наполнителей. К преимуществам этого наполнителя относится белый цвет, широкий интервал возможного размера частиц, стабильность свойств в широком интервале температур [7].

Несомненно, что интенсивность деструктивных процессов в полиолефинах изменится в присутствии наполнителей. Например, повреждения, вызванные ультрафиолетовым облучением, в результате охрупчивания, оказываются наибольшими в поверхностном слое, где формируются микротрещины [8–9].

В данной работе в качестве полимерного связующего при создании композиционных материалов использован вторичный ПП. Применение композитов на основе вторичного полимерного сырья требует особого внимания к параметрам технологического процесса переработки в связи с тем, что такие материалы имеют нестабильные реологические свойства, вследствие протекания деструктивных процессов не только в ходе переработки, но и под действием факторов внешней среды, в т.ч. УФ-излучения.

В связи с вышеизложенным, целесообразным исследование влияния фотоокислительной дест-

рукции на перерабатываемость вторичного полипропиленового сырья в присутствии мела.

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 неорганического наполнителя использована меловая добавка A-LEN V3PP-284 производства ООО «Алеко-Полимеры». Дозировка неорганических наполнителей рассчитывалась в массовых частях (мас. ч.) на 100 мас. ч. вторичного ПП.

Получение полимерных материалов в виде стандартных лопаток по ГОСТ 11262-80, «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» (тип образцов №5) осуществляли литьем под давлением на инжекционной формовочной машине Babyplast 6/10P: температуры по зонам Н1 – 230°C, Н2 – 235°C, Н3 – 220°C, давление впрыска 20 бар, усилие смыкания 35 бар; температура подачи охлаждающей воды подвижной и не подвижной частей – 12°C; время охлаждения образцов 10 с.

Для сокращения сроков фотостарения применено ускоренное климатическое старение в лабораторных условиях с помощью везерометра QUV- spray производства Q-Lab (Огайо, США). Для проведения испытаний задается цикл, включающий в себя УФ-излучение (интенсивность излучения 0.89 Вт/м² при 340 нм, температура 45°C). Длительность воздействия УФ-излучения 18 ч. Также проведено ускоренное УФ-старение с дополнительным воздействием влаги (режим орошения 18 ч. или режим конденсации 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.

Показатель текучести расплава (ПТР) вторичного ПП и полимерных композитов на основе вторичного ПП и мела определили при условиях, регламентируемых ГОСТ 11645-73 на приборе ИИРТ-М. Для испытания был выбран набор груза №2, который совместно с массой поршня равной 0.325 кг, дает нагрузку на полимер 21.19 Н. Так, оценку показателя текучести расплава проводили при 190°C и массе груза 2.16 кг. Был использован стандартный капилляр из закаленной стали длиной 0.8мм и внутренним диаметром 2.095 мм. Предварительно проводили прогрев полимера в экструзионной камере в течении 4 мин, деление композиции на отрезки производили каждые 30 с, затем взвешивали каждый из полученных образцов, выбирали не ме-

нее 5 не различающихся по массе на 0.001 г и рассчитывали средний вес. Индекс расплава вычисляли по формуле (9.1).

$$I \left(\frac{r}{10} \text{ мин} \right) = \frac{10m}{t},$$

где m – средняя масса экструдированных образцов, t – промежуток времени между двумя последовательными срезами отрезков, 10 – стандартное время, равное 10 мин.

За результат испытаний ПТР принимали среднее арифметическое результатов двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышает 5%.

Реологические исследования расплавов композитов на основе вторичного ПП в присутствии мела проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при 25°C в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 100 с⁻¹ и в осцилляционном режиме. Ввиду отсутствия на экспериментальных кривых, особенно в области небольших концентраций полимера в растворе, ярко выраженной области наибольшей ньютоновской вязкости, для построения концентрационных кривых использовали величины вязкости (η), определенные при скорости сдвига, равной 0.1 с⁻¹, где ее изменение сравнительно невелико.

Обсуждение результатов

С целью подтверждения протекания фотоокислительных процессов использованы данные двух методов: йодометрического анализа (для подтверждения наличия в состаренных образцах гидропероксидных и пероксидных групп) и ИК-спектроскопии (для подтверждения наличия в состаренных образцах продуктов распада гидропероксидных и пероксидных групп – карбонилсодержащих групп).

Результаты йодометрического анализа представлены в *табл.*

Таблица

Концентрация гидропероксидных и пероксидных групп в образцах композиционных материалов на основе вторичного полипропиленового сырья в присутствии второго полимера после воздействия УФ-излучения на воздухе в течение 18 ч.

№ пп	Наименование образца	Концентрация гидропероксидных и пероксидных групп, $\text{С} \cdot 10^{-4}$ моль/г
1.	Вторичный ПП + мел 2 м.ч.	0.435
2.	Вторичный ПП + мел 5 м.ч.	0.520
3.	Вторичный ПП + мел 10 м.ч.	0.535
4.	Вторичный ПП + мел 30 м.ч.	0.109
5.	Вторичный ПП + мел 50 м.ч.	0.100

Как следует из данных *табл.*, содержание пероксидных и гидропероксидных групп в образцах композиционных материалов на основе вторичного полипропиленового сырья в присутствии второго полимера незначительное, но в образцах компози-

тов ПП Мастербач белый+мел в присутствии небольшого количества меловой добавки (2–10 м.ч.) концентрация гидропероксидных и пероксидных групп сравнительно выше и находится в пределах 0.535×10^{-5} – 0.435×10^{-4} моль/г, что свидетельствует о протекании фотоокислительных превращений. Примечательно то, что результаты йодометрического анализа согласуются с данными ИК спектров.

При сравнении ИК-спектры образцов вторичного полипропилена и образцов композитов «вторичный ПП + мел» после 18 ч УФ-излучения на воздухе, в том числе с конденсацией, установлено, что в образцах композитов, помимо полос, характерных для метильных, метиленовых и винилиденовых групп, в спектрах данных образцов присутствует полосы поглощения при 3750, 1170 и 1340 см^{-1} , которые могут свидетельствовать о наличии фенольного гидроксила, соответственно, можно предположить присутствие фенольных антиоксидантов или красителей. Имеются полосы поглощения при 1740 см^{-1} , принадлежащие карбонатам. Наличие полос в области 3000 см^{-1} может свидетельствовать о присутствии в образцах добавок амидного типа, например, красителей. Полосы при 1500 см^{-1} характерны для нитрозила N=O в составе нитрозо-групп или нитрозиламинов, имеющих в составе красителей. Но наиболее интересен факт появления малоинтенсивной полосы поглощения в ИК-спектрах ряда композитов ПП Мастербач белый+мел полосы при 1689 см^{-1} , характерной для карбонила, сопряженного с двойной углерод-углеродной связью, что может быть обусловлен фотоокислительной деструкцией под действием УФ-излучения. Данные полосы наблюдаются только в ИК-спектров композитов с минимальным содержанием меловой добавки – 2–5 м.ч. Следовательно, меловая добавка препятствует протеканию фотоокислительной деструкции. Данные факты можно объяснить вероятной способностью карбоната кальция осуществлять роль «ловушки» свободных радикалов и тормозить процесс фотоокислительных превращений, протекающих по радикально-цепному механизму.

В качестве показателей перерабатываемости вторичного полимерного сырья в присутствии второго полимера использованы данные определения ПТР исследуемых образцов и реологические исследования.

ПТР характеризует скорость течения расплавленного термопласта через капилляр стандартных размеров при заданных температуре и давлении. Величина показателя текучести для различных полимерных материалов определяется при различных нагрузках и температурах. Следует отметить, что вязкость расплавов полимеров существенно зависит от приложенной нагрузки. Так как показатель текучести того или иного полимерного материала измеряют лишь при одном значении нагрузки, то этот показатель характеризует только одну точку на всей кривой течения в области относительно низких напряжений сдвига. Поэтому полимеры, несколько различающиеся по разветвленности макромолекул или по молекулярной массе, но с одинаковым показателем текучести расплава, могут вести себя по-разному в зависимости от условий переработки. Однако, несмотря на это, по показателю

текучести расплава для многих полимеров устанавливают границы рекомендуемых технологических параметров процесса переработки [10].

Результатом исследования является сравнение полученного значения ПТР для исследуемого материала со стандартным по ГОСТу или ТУ на соответствующий материал и рекомендация метода переработки.

Эксперименты по изучению ПТР композитов на основе вторичного полипропиленового сырья и неорганического наполнителя (мела) показали, что общие закономерности влияния наполнителя на структурно-механические (вязкостные) свойства материалов после воздействия УФ-излучения на воздухе аналогичны тем, которые были установлены для исходных образцов (рис. 1–3). Вследствие невысокой степени деструкции композитов после воздействия УФ-излучения на воздухе при 40°C в течение 18 ч значения ПТР обработанных образцов незначительно отличаются от ПТР необработанных образцов, что говорит о том, что наиболее подходящим способом переработки вторичного полипропиленового сырья в присутствии неорганического наполнителя (мела) после воздействия УФ-излучения является литье под давлением, как и для исходного вторичного ПП.

Рис. 1. Зависимость ПТР от содержания карбоната кальция для образцов полимерных композитов на основе вторичного ПП и мела до и после воздействия УФ-излучения.

Рис. 2. Зависимость ПТР от содержания карбоната кальция для образцов полимерных композитов на основе вторичного ПП и мела до и после воздействия УФ-излучения и орошения.

Рис. 3. Зависимость ПТР от содержания карбоната кальция для образцов полимерных композитов на основе вторичного ПП и мела до и после воздействия УФ-излучения и конденсации.

Реологические исследования расплавов композитов позволяют установить параметры их тече-

а)

б)

Рис. 4. Зависимость комплексной вязкости от частоты осцилляции расплава композиции на основе вторичного ПП белый мастербач и 2 м.ч. мела до (а) и после (б) воздействия УФ-излучения в течение 18 ч на воздухе.

а)

б)

Рис. 5. Зависимость комплексной вязкости от частоты осцилляции расплава композиции на основе вторичного ПП белый мастербач и 5 м.ч. мела до (а) и после (б) воздействия УФ-излучения в течение 18 ч на воздухе.

ния в достаточно широком диапазоне напряжений сдвига или частот осцилляции, что более полно отражает условия переработки полимерных материалов. На рис. 3–6 представлены зависимости комплексной вязкости от частоты осцилляции для композиций на основе вторичного ПП белый мастербач-мел до и после проведения УФ облучения на воздухе в течение 18 ч.

Как следует из данных, представленных на рис. 3–6, в случае образцов, подвергнутых воздействию УФ-излучения на воздухе в течение 18 ч, наблюдается снижение комплексной вязкости, обусловленное, вероятно, деструкцией макромолекул ПП.

Таким образом, данные абсолютной реометрии подтверждают данные относительной реометрии (ПТР).

Рис. 6. Зависимость комплексной вязкости от частоты осцилляции расплава композиции на основе вторичного ПП белый мастербач и 10 м.ч. мела до (а) и после (б) воздействия УФ-излучения в течение 18 ч на воздухе.

Выводы

Эксперименты по изучению ПТР и параметров течения композитов на основе вторичного полипропиленового сырья в присутствии мела показали, что общие закономерности влияния наполнителя на реологическое поведение материалов после воздействия УФ-излучения на воздухе при 40°C аналогичны тем, которые были установлены для исходных образцов. Влияние деструктивных процессов на ПТР и параметры течения расплавов композитов не очень значительное, следовательно, подходящим способом переработки композитов на основе вторичного полипропиленового сырья в присутствии мела после недлительного воздействия УФ-излучения является литье под давлением.

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. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 224 с.
2. Базунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. №4. С. 142–156.
3. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
4. Андрианова Г. П. Физико-химия полиолефинов. М.: Химия, 1970. 234 с.
5. Tjong SC. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites // Mater Sci Eng R. 2006. V. 53. Issues 3–4. P. 73–197.
6. Базунова 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 лугзи подсолнечника // Вестник Башкирского университета, 2018. Т. 23. №1. С. 70–74.
7. Марков А. В. Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06 М., 2006. 214 с.
8. 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.
9. Mikhail I. Shtilman. Biodegradation of Polymers // Journal of Siberian Federal University. Biology 2. 2015. №8. P. 113–130.
10. Ломакин С. М., Дубникова И. Л., Березина С. М., Заиков Г. Е. Термическая деструкция и горение нанокompозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосилика, 2006. Высокомолекуляр. соедин. сер. А. 2006. Т 48. №1. С. 90–105.

Поступила в редакцию 23.07.2019 г.

**STUDYING THE EFFECT OF DESTRUCTIVE PROCESSES
ON THE PROCESSABILITY OF RECYCLED POLYPROPYLENE RAW
MATERIALS IN THE PRESENCE OF A CHALK ADDITIVE**

© M. V. Bazunova*, R. A. Mustakimov, A. A. Bazunova,
R. Yu. Lazdin, 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*

The article is devoted to the study of the effect of photo-oxidative degradation on the processability of secondary polypropylene raw materials in the presence of chalk. The use of composites based on recycled polymeric raw materials requires special attention to the parameters of the technological processing process due to the fact that such materials have unstable rheological properties due to the occurrence of destructive processes not only during processing but also under the influence of environmental factors, including UV radiation. Experiments studying the flow index and rheological studies of melts of composites based on secondary polypropylene raw materials in the presence of chalk showed that the general patterns of influence of the filler on the rheological behavior of materials after exposure to UV radiation in air at 40 °C are similar to those established for the original samples. The effect of destructive processes on the PTR and the flow parameters of the melts of the composites is not very significant. Therefore, a suitable method of processing composites based on recycled polypropylene raw materials in the presence of chalk after a brief exposure to UV radiation is injection molding.

Keywords: polymer composites, secondary polypropylene, calcium carbonate, photo-oxidative destruction, rheological behavior, injection molding.

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

REFERENCES

1. Pavlov N. N. Starenie plastmass v estestvennykh i iskusstvennykh usloviyakh [Aging of plastics under natural and artificial conditions]. Moscow: Khimiya, 1982.
2. Bazunova M. V., Prochukhan Yu. A. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2008. Vol. 13. No. 4. Pp. 142–156.
3. Shlyapintokh V. Ya. Fotokhimicheskie prevrashcheniya i stabilizatsiya polimerov [Photochemical transformations and stabilization of polymers]. Moscow: Khimiya, 1979.
4. Andrianova G. P. Fiziko-khimiya poliolefinov [Physico-chemistry of polyolefins]. Moscow: Khimiya, 1970.
5. Tjong SC. Mater Sci Eng Pp. 2006. Vol. 53. Issues 3–4. 30. Pp. 73–197.
6. Bazunova M. V., Chernova V. V., Salikhov R. B., Kulish E. I., Zakharov V. P. Vestnik Bashkirskogo universiteta, 2018. Vol. 23. No. 1. Pp. 70–74.
7. Markov A. V. Tekhnologiya orientirovannykh mnogokomponentnykh polimernykh plenok: dis. ... d-ra tekhn. nauk: 05.17.06 Moscow, 2006.
8. Dmitriev Yu. A. Razrabotka ustoychivyykh 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.
9. Mikhail I. Shtilman. Biodegradation of Polymers //Journal of Siberian Federal University. Biology 2. 2015. No. 8. Pp. 113–130.
10. Lomakin S. M., Dubnikova I. L., Berezhina S. M., Zaikov G. E. Termicheskaya destrukttsiya i gorenje nanokompozita polipropilena na osnove organicheskii modifitsirovannogo sloistogo alyumosilik, 2006. Vysokomol. soed., ser. A. 2006. T 48. No. 1. Pp. 90–105.

Received 23.07.2019.