УДК 678.017

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.4

МИКРОТВЕРДОСТЬ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© А. Р. Садритдинов^{1*}, А. А. Псянчин¹, А. Г. Хуснуллин¹,
Р. М. Ахметханов¹, Р. Х. Юмагулова², В. П. Захаров¹

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (927) 081 79 51.

*Email: aynur.sadritdinov@mail.ru

Методом индентирования на микроуровне изучены физико-механические свойства поверхности первичных и вторичных полиэтилена и полипропилена, а также композитов на их основе в присутствии рисовой шелухи и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Установлено, что вторичные полимеры характеризуются меньшей по сравнению с первичными аналогами величиной модуля упругости и твердости по шкалам Мартенса. На примере использования в качестве наполнителей рисовой шелухи и сверхвысокомолекулярного полиэтилена показано, что за счет варьирования природы наполнителя и его содержания удается регулировать физико-механические свойства поверхности на микроуровне в широком диапазоне.

Ключевые слова: полиолефины, рисовая шелуха, твердость по шкалам Мартенса, модуль упругости, индентирование.

Введение

Полиэтилен и полипропилен являются продуктами крупнотоннажного производства синтетических полимеров. Главным потребителем этих полиолефинов является производство пластмассовых изделий, кроме того в настоящее время расширяется область их использования для создания полимерных композиционных материалов [1]. Для этого активно используются наполнители из натуральных волокон, что объясняется высокими значениями модуля упругости композитов на их основе, а также возможностью использования таких композитов при изготовлении разнообразных изделий. Наряду с возможностью создания новых композитов, использование наполнителей растительного происхождения позволяет производить биоразлагаемые материалы [1–2].

В качестве целлюлозных волокон, как правило, используется древесная мука, древесные волокна, рисовая и пшеничная шелуха, солома, хлопок, отходы бумаги и многие другие волокнистые материалы – побочные продукты и отходы переработки зерновых культур. Целлюлоза может использоваться в форме микроволокнистой массы с целью получения структурированного материала без использования дополнительных связующих агентов и добавок [3]. Относительная простота получения, перерабатываемость, возможность вторичной переработки, а также высокие эксплуатационные характеристики получаемых изделий позволяют использовать композиты на основе синтетических полимеров и натуральных волокон в различных сферах в качестве структурированных материалов и материалов покрытий (облицовочных материалов), в

транспорте, изготовлении упаковки, товаров народного потребления, строительстве и др.

Наряду с наполнителями растительного происхождения для создания композитов на основе полиолефинов широко используют смесь полимеров, которые, как правило, термодинамически несовместимы. Исследования в области создания многокомпонентных композитов на основе полиолефинов особенно актуальны при вовлечении в повторную переработку вторичного полимерного сырья. В этом случае ухудшение некоторых физико-механических свойств, связанных с эксплуатацией полимеров, определяет необходимость использования модифицирующих добавок и наполнителей. Очевидно, что в этом случае также будут происходить изменения и поверхностной структуры полимерных образцов [4–10].

Целью настоящей работы являлось изучение модуля упругости и твердости по шкалам Мартенса на основе анализа поверхности на микроуровне первичных и вторичных полиолефинов (полипропилен и полиэтилен), а также полимерных композитов на основе вторичного полимерного сырья, наполненного компонентами растительного происхождения (рисовая шелуха) и другого полимера (сверхвысокомолекулярный полиэтилен).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали первичные полиолефины: полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полиэтилен высокого давления (ПЭВД), полипропилен (ПП) (гомополимер ПП (гомо) и блоксополимер с этиленом ПП (сополимер)), а также их вторичные аналоги. Для создания полимерных композитов на основе вторичного по-

лимерного сырья использовали в качестве наполнителей сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), рисовую шелуху (состав: целлюлоза 40–45%, лигнин 20–25%, гемицеллюлоза 15–17%, минеральные вещества 18–22%, средний размер частиц 0.5 мм).

Приготовление композитов осуществляли в расплаве на лабораторной станции «Plastograph EC» (Brabender, Германия) при температуре 180°C и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 15 мин. Для получения одной композиции использовали навеску в количестве 25 г. Отношение массовых частей наполнителя рассчитывалось на 100 массовых частей (м.ч.) полимера. Опытные образцы готовили методом прессования на автоматическом гидравлическом прессе «Auto МН-NE» (Carver, США) по ГОСТ 26996-86 для ПП, ГОСТ 16337-77 и 16338-85 для ПЭВД и ПЭНД, соответственно. Вырубку образцов с размерами 120×10×4 мм осуществляли на пневматическом прессе «RR/PCP» (Ray-Ran, Великобритания). Анализ поверхности опытных образцов проводили методом индентирования на динамическом микротвердомере DUN-211S (Shimadzu, Япония) согласно п. 2 ГОСТ 9450 (метод 2). Максимальная сила нагружения и минимальное нагружение после индентирования составляли 196 мН и 1.96 мН, соответственно. Глубина проникновения индентора составляла 10 мкм, время выдержки после нагружения и до разгрузки – 5 с. Скорость нагружения индентора в образец составляла 35.0 мН/с. С целью выявления неоднородности в распределении наполнителя в композиции поверхность опытного образца индентировали не менее чем в 5 точках на расстоянии между центрами отпечатков, превышающем размер отпечатка более чем в 3 раза. В результате измерения получали зависимость силы индентирования от глубины (рис. 1). Разброс данных в условиях эксперимента составлял не более 7%. Коли-

чественные результаты индентирования выбирали как среднее арифметическое измерений различных участков поверхности в пределах одного образца.

Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в зависимости от природы полиолефинов модуль упругости (рис. 2) и твердость (рис. 3) для первичного полимера снижаются в ряду ПП (сополимер) – ПП (гомо) – ПЭНД – ПЭВД. В отношении полиэтилена наблюдаемая картина коррелирует с величиной кристалличности и плотности. Так, полиэтилен низкого давления характеризуется степенью кристалличности 80–96%, плотностью 0.94–0.97 г/см³, модулем упругости при разрыве 400–1250 МПа. Полиэтилен высокого давления имеет степень кристалличности 53–67%, плотность 0.92–0.93 г/см³, модуль упругости при разрыве 100–200 МПа. Таким образом, полиэтилен низкого давления, обладая большей степенью кристалличности, плотностью и модулем упругости при разрыве, имеет большие по сравнению с полиэтиленом высокого давления модуль упругости и твердость, определенные методом индентирования поверхности на микроуровне. Большее значение модуля упругости и твердости микрослоя на поверхности для полипропилена (как гомополимера, так и блоксополимера) по сравнению с полиэтиленом, очевидно, обусловлено изменением надмолекулярной структуры, связанной с наличием в боковой полимерной цепи метильного заместителя, а также другой молекулярной массы. Обращает на себя внимание увеличение модуля упругости и твердости при переходе от гомополимера полипропилена к его блоксополимеру с этиленом (рис. 2–3), несмотря на небольшое содержание этиленовых звеньев (не более 5%).

Рис. 1. Зависимость силы проникновения индентора от глубины проникновения для образца первичного полипропилена ПП (гомо).

Рис. 2. Модуль упругости первичных и вторичных полиолефинов.

Рис. 3. Твердость по шкалам Мартенса первичных и вторичных полиолефинов.

Анализ изменения физико-механических свойств при переходе от первичных полиолефинов к их вторичным продуктам показывает существенное изменение модуля упругости и твердости поверхности на микроуровне. Модуль упругости для вторичного полипропилена (гомополимер, блоксополимер) и полиэтилена низкого давления при переходе от первичных полимеров к их вторичным аналогам снижается на 55–61%. В то же время, модуль упругости полиэтилена высокого давления для вторичного полимера превышает величину, характерную для первичного аналога, более чем в 4 раза. Твердость по шкалам Мартенса микрослоя поверхности при переходе от первичных полимеров к вторичным продуктам для всех рассмотренных марок снижается в среднем на 58% (рис. 3).

Наполнение вторичного полипропилена рисовой шелухой в количестве 10 м.ч. приводит к увеличению модуля упругости с 556 МПа (вторичный

полипропилен без наполнителя) до 1930 МПа. Дальнейший рост содержания наполнителя до 50 м.ч. вызывает снижение модуля упругости до 813 МПа (рис. 4).

Рис. 4. Влияние степени наполнения вторичного полипропилена ПП (гомо) СВМПЭ (1) и рисовой шелухой (2) на модуль упругости.

Сравнительно небольшая степень наполнения вторичного полипропилена рисовой шелухой (10 м.ч.) и происходящее при этом существенное (более чем в 3 раза) увеличение модуля упругости по-

звolyет предположить о влиянии рисовой шелухи на степень кристалличности полимерной матрицы. Подтверждением этого могут являться незначительные изменения модуля упругости полимерного композита на основе вторичного полипропилена при его наполнении сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (рис. 4). В частности, содержание СВМПЭ в композите в размере 5 м.ч. вызывает увеличение модуля упругости на 15% по сравнению с ненаполненным вторичным полипропиленом. Рост содержания СВМПЭ до 30 м.ч. приводит к снижению модуля упругости на 24% по сравнению с вторичным полипропиленом. Показано, что использование в качестве наполнителя рисовой шелухи, при прочих равных условиях, позволяет получить полимерные композиты с более высоким модулем упругости по сравнению с наполнением сверхвысокомолекулярным полиэтиленом. Наблюдаемая картина по влиянию природы наполнителя и степени наполнения вторичного полипропилена на модуль упругости аналогичным образом проявляется для изменения величины твердости по шкалам Мартенса.

Таким образом, на примере полипропилена (гомополимер, блоксополимер с этиленом) и полиэтилена (низкого и высокого давления) показано, что вторичные полимеры характеризуются меньшими по сравнению с первичными материалами величинами модуля упругости и твердости по шкалам Мартенса, измеренными методом индентирования поверхности на микроуровне. Это определяет необходимость разработки композитов на основе вторичного полимерного сырья при вовлечении его в повторную переработку за счет использования наполнителей, способных модифицировать физико-механические свойства полимерной матрицы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90087.

ЛИТЕРАТУРА

1. de Souza Lima M. M., Borsali R. Rodlike Cellulose microcrystals: Structure, properties and applications. *Macromol. Rapid Commun.* 2004. Vol. 25. Pp. 771–787.
2. La Mantia F. P. and Morreale M. Mechanical properties of recycled polyethylene ecocomposites filled with natural organic fillers // *Polym. Eng. Sci.* 2006. Vol. 46. №9. Pp. 1131–1139.
3. Ramakrishna M., Kurmar V., Singh Y. N. Recent Development in Natural Fibre reinforced Polypropylene composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites.* 2009. Vol. 28. Pp. 1169–1189.
4. Baltá Calleja F. J., Flores A., Michler G. H. Microindentation studies at the near surface of glassy polymers: Influence of molecular weight // *J Appl Polym Sci.* 2004. Vol. 93. №4. Pp. 1951–1956.
5. Uchiyama T., Suyama M., Alam M. M., Asano T., Henning S., Flores A., et al. Layer structure formation in oriented poly(ethylene terephthalate) relating to micromechanical properties // *Polymer.* 2007. Vol. 48. №2. Pp. 542–555.
6. Shahdad S. A., McCabe J. F., Bull S., Rusby S., Wassell R. W. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods // *Dent Mater.* 2007. Vol. 23. №9. Pp. 1079–1085.
7. Godara A., Raabe D., Green S. The influence of sterilization processes on the micromechanical properties of carbon fiber-reinforced PEEK composites for bone implant applications // *Acta Biomater.* 2007. Vol. 3. №2. Pp. 209–220.
8. Liu Y., Wang M. Fabrication and characteristics of hydroxyapatite reinforced polypropylene as a bone analogue biomaterial // *J Appl Polym Sci.* 2007. Vol. 106. №4. Pp. 2780–2790.
9. Kaufman J. D., Miller G. J., Morgan E. F., Klapperich C. M. Time-dependent mechanical characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels using nanoindentation and unconfined compression // *J Mater Res.* 2008. Vol. 23. №5. Pp. 1472–1481.
10. Wornyo E., Gall K., Yang F. Z., King W. Nanoindentation of shape memory polymer networks // *Polymer.* 2007. Vol. 48. №11. Pp. 3213–3225.

Поступила в редакцию 17.02.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.4

MICROHARDNESS OF SECONDARY POLYOLEFINS AND COMPOSITES ON THEIR BASIS

© A. R. Sadritdinov^{1*}, A. A. Psyanchin¹, A. G. Khusnullin¹,
R. M. Akhmetkhanov¹, R. Kh. Yumagulova², V. P. Zakharov¹

¹*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (927) 081 79 51.

**Email: aynur.sadritdinov@mail.ru*

The indentation method at the micro level has been used to study the physical and mechanical properties of the surface of primary and secondary polyethylene and polypropylene, as well as composites based on them in the presence of rice husks and ultra-high molecular weight polyethylene. It has been established that secondary polymers are characterized by a lower elastic modulus and hardness modulus than the primary analogs on the Martens scales. On the example of the use of rice husks and ultra-high molecular weight polyethylene as fillers, it is shown that by varying the nature of the filler and its content, it is possible to control the physical and mechanical properties of the surface at a micro level in a wide range.

Keywords: polyolefins, rice husk, Martens hardness, elastic modulus, indentation.

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

REFERENCES

1. de Souza Lima M. M., Borsali R. Rodlike Cellulose microcrystals: Structure, properties and applications. *Macromol. Rapid Commun.* 2004. Vol. 25. Pp. 771–787.
2. La Mantia F. P. and Morreale M. *Polym. Eng. Sci.* 2006. Vol. 46. No. 9. Pp. 1131–1139.
3. Ramakrishna M., Kurmar V., Singh Y. N. Recent Development in Natural Fibre reinforced Polypropylene composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites.* 2009. Vol. 28. Pp. 1169–1189.
4. Baltá Calleja F. J., Flores A., Michler G. H. *J Appl Polym Sci.* 2004. Vol. 93. No. 4. Pp. 1951–1956.
5. Uchiyama T., Suyama M., Alam M. M., Asano T., Henning S., Flores A., et al. Layer structure formation in oriented poly(ethylene terephthalate) relating to micromechanical properties. *Polymer.* 2007. Vol. 48. No. 2. Pp. 542–555.
6. Shahdad S. A., McCabe J. F., Bull S., Rusby S., Wassell R. W. *Dent Mater.* 2007. Vol. 23. No. 9. Pp. 1079–1085.
7. Godara A., Raabe D., Green S. *Acta Biomater.* 2007. Vol. 3. No. 2. Pp. 209–220.
8. Liu Y., Wang M. *J Appl Polym Sci.* 2007. Vol. 106. No. 4. Pp. 2780–2790.
9. Kaufman J. D., Miller G. J., Morgan E. F., Klapperich C. M. *J Mater Res.* 2008. Vol. 23. No. 5. Pp. 1472–1481.
10. Wornyo E., Gall K., Yang F. Z., King W. *Polymer.* 2007. Vol. 48. No. 11. Pp. 3213–3225.

Received 17.02.2020.