

УДК 541.64:536

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.13

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

© А. А. Псянчин<sup>1</sup>, В. В. Чернова<sup>1\*</sup>, Р. М. Ахметханов<sup>1</sup>,  
В. М. Янборисов<sup>1</sup>, В. П. Захаров<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Уфимский федеральный исследовательский центр РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

\*Email: polymer-bsu@mail.ru

*В работе изучено влияние минерального наполнителя (алюмосиликатных микросфер и мела) на физико-механические и деформационно-прочностные свойства композитов на основе вторичного полипропилена. Показано, что увеличение содержания алюмосиликатных полых микросфер и мела в полимерной композиции приводит к увеличению максимального крутящего момента при вращении роторов в камере смешения пластографа и к повышению ПТР, а, следовательно, и к некоторому усложнению переработки материала. Введение наполнителя сказывается и на деформационно-прочностных свойствах, так, при увеличении содержания неорганического наполнителя температура размягчения и температура изгиба под нагрузкой возрастают. При этом при небольших количествах добавок мела происходит увеличение ударной вязкости, при наблюдающемся снижении значения модуля упругости. Для композиций с алюмосиликатными микросферами наблюдается обратная зависимость.*

**Ключевые слова:** пластограф, переработка, полипропилен, относительная реометрия, физико-механические свойства, неорганический наполнитель.

### Введение

В настоящее время в мире производится разнообразных видов пластиков, при этом почти третья часть – смеси разных полимеров [1–2]. Ведущая роль среди пластмасс общего назначения отведена полипропилену и полиэтилену [3–4]. Причем полипропилен (ПП) благодаря разнообразию смесей, сплавов и композитов на его основе вытесняет все другие полиолефины [5]. Переработка отходов полимерных материалов актуальное направление исследований не только с позиций охраны окружающей среды, но и с экономической точки зрения [6–9]. Одним из перспективных направлений в области использования полимерных отходов – создание композиционных материалов с применением различных наполнителей, как органической (древесная мука, рисовая шелуха и т.д.), так и неорганической природы (мел, вермикулит, алюмосиликатные микросферы и т.д.) [1; 10–11]. Введение наполнителей позволяет не только снизить себестоимость изделий, но и улучшить качество композиций, например, эксплуатационные характеристики [12–13]. Однако достижение максимальной технико-экономической эффективности возможно только при создании композиции оптимального состава [14–16].

Выбор тех или иных наполнителей при создании композиции связан с их влиянием на ее свойства [5]. Направленное изменение свойств полимерной матрицы достигается путем введения различных добавок (пластификаторов, фрикционных и антифрикционных добавок, фунгицидов, антипире-

нов, наполнителей для упрочнения и/или удешевления материала и др.) [17–19].

Однако добавками, которые в наибольшей степени изменяют свойства полимерного связующего, являются наполнители [20]. Кроме того, наполнители в отличие от других добавок не образуют гомогенную фазу, а распределяются в нем в виде обособленных частей отдельной фазы. В большинстве случаев применяют твердые наполнители, которые разделяют на три группы: порошкообразные (дисперсные), волокнистые и листовые [21–23]. Дисперсные наполнители являются самыми распространенными.

Минеральные наполнители применяют в первую очередь для снижения усадки, остаточных напряжений и склонности к растрескиванию, а также повышения прочностных характеристик [24].

Целью настоящей работы стало изучение влияния минерального наполнителя (алюмосиликатных микросфер и мела) на физико-механические и деформационно-прочностные свойства композитов на основе вторичного полипропилена.

### Экспериментальная часть

В работе использовали вторичный ПП, представляющие собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива», в качестве минерального наполнителя – алюмосиликатные микросферы и мел. Приготовление композитов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф)

«Plastograph EC» (Brabender, Германия) при температуре смесительной камеры 180 °С и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 15 мин при нагрузке 200 Н. Деформационно-прочностные свойства материала определяли на прессованных образцах материала, полученных на автоматическом гидравлическом прессе «AutoMH-NE» (Carver, США) при 210 °С и выдержке под давлением 7 000 кгс в течение 3 мин. Вырубка образцов с заданными линейными размерами производилась на электропневматическом прессе Ray-Ran Pneumatic Cutting Press (Ray-Ran, Великобритания). Показатель текучести расплава (ПТР) композиций определяли на пластометре Mi2 (Göttfert, Германия) при 190 °С и массе груза 2.16 кг. Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-80 на разрывной машине «ShimadzuAGS-X» (Shimadzu, Япония) при температуре 23 °С и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин, ударная вязкость по ГОСТ 4647-80 (метод Шарпи) и ГОСТ 19109-84 (метод Изода) на автоматическом копре GT-7045-НМН(L) (Gotech testing machines, Тайвань) номинальный запас энергии маятника составлял 1 Дж. Оценка температуры размягчения по Вика и температуры изгиба под нагрузкой осуществлялись на приборе VICAT/HTD Тестер (Gotech testing machines, Тайвань).

### Результаты и их обсуждение

С целью определения оптимального состава вторичный ПП – неорганический наполнитель были сформированы композиты с различным содержанием наполнителя. Как показали исследования, увеличение содержания алюмосиликатных полых микросфер и мела в полимере приводит к увеличению максимального крутящего момента при вращении роторов в камере смешения пластографа по сравнению со значением максимального крутящего момента ПП без наполнителя (рис. 1), а, следовательно, и к некоторому усложнению переработки композиционного материала.

Исследование реологических характеристик методом относительной реометрии (определение показателя текучести расплава) полученных композитов также свидетельствует об усложнении процесса переработки композиционного материала (рис. 2). Установлено, что увеличение содержания неорганической добавки в композиции приводит к значительному снижению показателя текучести расплава (увеличению вязкости) видимо вследствие повышения доли нетекучего компонента, что должно быть учтено при составлении технологической карты производства.

С целью оценки деформационно-прочностных свойств композитов были проведены эксперименты по определению температуры размягчения по Вика и температуры изгиба под нагрузкой (табл. 1), характеризующих теплостойкость, т.е. верхнюю

границу области температур, при которой полимерный материал без изменения формы может нести механические нагрузки.

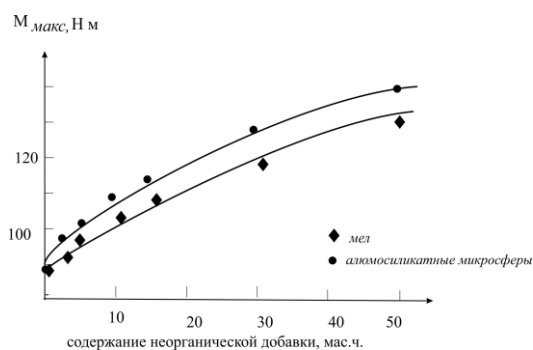


Рис. 1. Зависимость максимального крутящего момента композитов на основе вторичного полипропилена от содержания неорганической добавки в композиции.

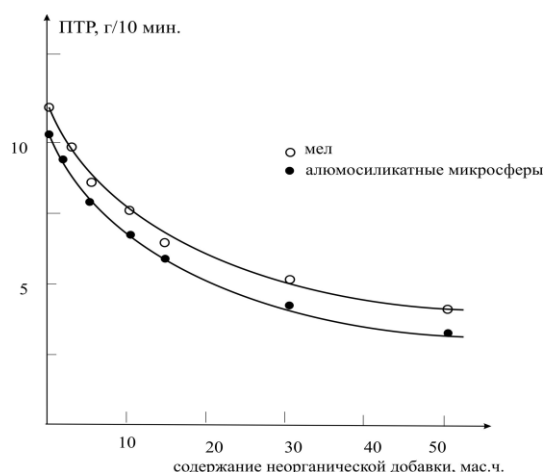


Рис. 2. Зависимость ПТР композитов на основе вторичного полипропилена от содержания неорганической добавки в композиции.

Из данных табл. видно, что при увеличении содержания неорганического наполнителя вследствие увеличения жесткости полимерных цепей температура размягчения и температура изгиба под нагрузкой возрастают. Данный эффект имеет место и при использовании в качестве неорганической добавки мела, и алюмосиликатных микросфер, что коррелирует и с данными относительной реометрии (рис. 2).

Результаты испытаний по определению ударной вязкости – способности материала поглощать механическую энергию в процессе деформации и разрушения под действием ударной нагрузки, характеризующей способность материала к быстрому поглощению энергии, по Шарпи (удар плашмя и в ребро) и Изоду композитов на основе вторичного ПП, показали, что при введении мела до 10% масс. имеет место некоторое увеличение ударной вязкости (рис. 3).

Таблица

Значения температуры изгиба под нагрузкой и температуры размягчения по Вика для образцов композиций на основе вторичного ПП, наполненного минеральным компонентом

Наполнитель	Содержание добавки, % мас.ч.	Температура, при которой происходит сгиб на 0.350 мм, °С	Температура прокола на 1 мм, °С
Без неорганической добавки	0	46.1	145.1
	2	50.3	146.3
	5	53.8	146.9
	10	54.9	147.0
	20	55.2	147.1
Мел	30	55.5	147.3
	40	55.8	147.5
	60	56.1	147.8
	80	58.1	147.8
	2	56.2	149.3
	5	56.5	149.4
Алюмосиликатная микросфера	10	57.9	149.5
	20	59.1	149.8
	30	62.7	150.1

Дальнейшее повышение его содержания в композиции характеризуется резким понижением ударной вязкости. Введение алюмосиликатной микросферы в композицию даже в небольших количествах сопровождается понижением ударной прочности (рис. 3).

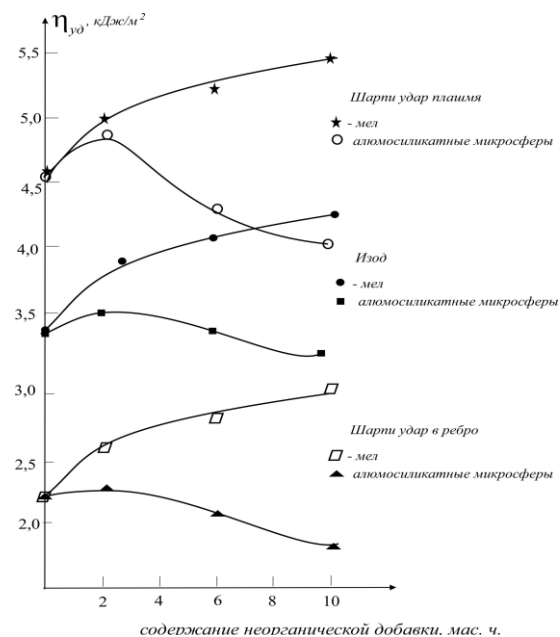


Рис. 3. Зависимость значений ударной вязкости композитов на основе вторичного полипропилена от содержания неорганической добавки в композиции.

Вместе с тем, именно наполнение ПП зольными полыми микросферами приводит к росту модуля упругости композита (рис. 4), в то время как введение мела приводит к его снижению.

Изменение прочностных характеристик (прочности на разрыв) полимерных композиций (рис. 5 и 6) объясняется не только взаимодействием между отдельными макромолекулами и поверхностью частиц, но и влиянием надмолекулярных структурных образований, свойства которых изменяются под действием наполнителя. Фактически, можно считать, что частицы алюмосиликатных микросфер являются узлами полимерной сетки. Аналогичные закономерности имеют место и для зависимости прочности на растяжение.

При дальнейшем наполнении ПП происходит ухудшении прочностных свойств композита. Это обусловлено нарушением сплошности матрицы ПП/алюмосиликатные микросферы за счет большего количества полых микросфер и «газовой фазы».

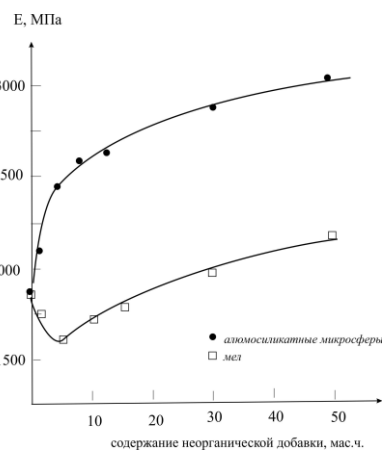


Рис. 4. Зависимость модуля упругости композитов на основе образцов вторичного полипропилена от содержания неорганической добавки, полученных методом прессования.

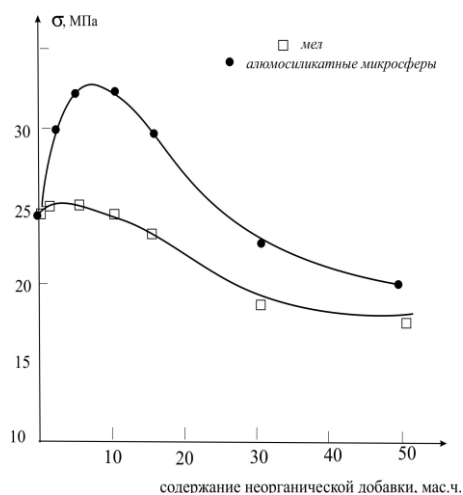


Рис. 5. Зависимость прочности на разрыв композитов на основе образцов вторичного полипропилена от содержания неорганической добавки, полученных методом прессования.

Важно то, что при небольших количествах добавок мела, характеризующихся увеличением ударной вязкости (рис. 3), характерны пониженные значения модуля упругости (т.е. пониженные значения жесткости композиции). И, напротив, при повышенном содержании мела композиции характеризуются пониженными значениями ударной вязкости и повышенной жесткостью.

Стоит отметить, что композиции с мелом имеют большие значения удлинения при разрыве, чем композиты, наполненные алюмосиликатными микросферами (рис. 6).

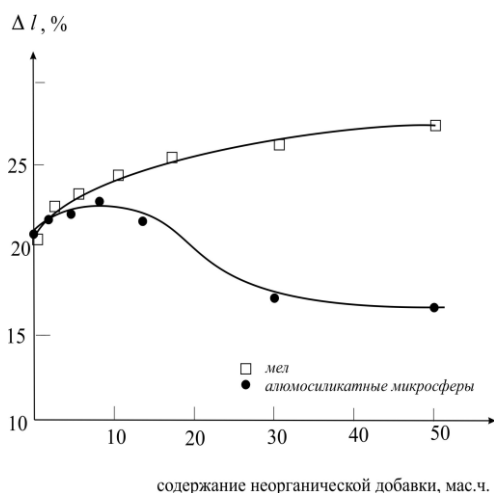


Рис. 6. Зависимость удлинения при разрыве композитов на основе образцов вторичного полипропилена от содержания неорганической добавки, полученных методом прессования.

Таким образом, введение минерального компонента приводит к изменению всего комплекса физико-механических свойств, при этом, варьируя природу минеральной добавки и ее количество можно получать композиции, характеризующиеся принципиальными различиями в показателях.

## Выводы

1. Установлено, что при увеличении содержания добавки неорганического происхождения – алюмосиликатных полых микросфер и мела, повышается вязкость композита (наблюдается уменьшение ПТР и повышение максимального крутящего момента при вращении роторов в камере смешения пластографа), что должно быть учтено при переработке.

2. Показано, что при увеличении содержания наполнителя имеет место увеличение температуры размягчения и температуры изгиба под нагрузкой, что коррелирует с характером изменения модуля упругости.

3. Определено наличие соответствия между значениями ударной вязкости по Изоду и Шарпи и физико-механическими параметрами композиции, в частности прочностными показателями.

4. Установлено, что оптимальное количество минерального наполнителя является 5–15 мас. ч., при котором композиты характеризуются повышенными значениями прочности и удовлетворительными значениями разрывного удлинения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Мельниченко М. А., Ершова О. В., Чупрова Л. В. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов // Молодой ученый. 2015. №16. С. 199–202.
- Слонов А. Л., Козлов Г. В., Заиков Г. Е., Микитаев А. К. Механические свойства смесей полипропиленов // Вестник Казанского технол. ун-та. 2013. Т. 16. №20. С. 107–110.
- Сутягин В. М. Общая химическая технология полимеров: учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков; Томский политех. ун-тет, Томск: изд-во Томского политех. ун-та, 2010. С. 11.
- Мантя Ф. Ла. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2006. С. 79.
- Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика / пер с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 640 с.
- Кербер М. Л., Буканов А. М., Вольфсон С. И., Горбунова И. Ю. Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. С. 53.
- Власов С. В., Кандырин Л. Б., Кулезнев В. Н. Основы технологии переработки пластмасс: учебник. М.: Мир, 2006. С. 94.
- Каблуков В. И., Тороян Р. А. Переработка отходов пластмасс в строительный материал // Экология и промышленность России. 2007. №1. С. 20–21.
- Еренков О. Ю., Богачев А. П., Полякова А. А. Поиск путей повышения эффективности вторичной переработки отходов из пластмасс // Новые материалы и технологии в машиностроении. 2013. №17. С. 23–28.
- Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс / пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. С. 28.
- Нвабунмы Д., Тейна Кю. Композиты на основе полиолефинов. СПб.: Научные основы и технологии. 2014. С. 186.
- Глухих В. В., Мухин Н. М., Шкуро А. Е., Бурындин В. Г. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами: учеб. пособие. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2014. С. 4.
- Мусин И. Н. Влияние добавок на свойства древесно-полимерных композитов / И. Н. Мусин, И. З. Файзуллин, С. И. Вольфсон // Вестник Казан. технол. ун-та, 2012. Т. 15. №24. С. 97–99.

14. Кулезнев В. Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. С. 86.
15. Зезин А. Б. Высокомолекулярные соединения. М.: изд-во Юрайт. 2016. С. 325.
16. Кулезнев В. Н., Шершиев В. А. Химия и физика полимеров. СПб.: изд-во «Лань», 2014. 292.
17. Нестеренкова А. И., Осипчик В. С. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена // Пластические массы. 2007. №6. С. 44–46.
18. Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / пер с англ под ред В. Б. Узденского, А. О. Григорова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. С. 860.
19. Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / под ред. А. А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
20. Марукян А. М. Модификация пластмасс при вторичной переработке // Техника и технология. 2010. №3. С. 102–103.
21. Клесов А. А. Древесно-полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 61 с.
22. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. С. 278.
23. Ферричио Т. Х. Основные принципы выбора и использования дисперсных наполнителей. М.: Химия, 1981. 30 с.
24. Теряева Т. Н., Касьянова О. В. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики композиций // Вестник Кузбасского гос. технич. ун-та. 2003. №1(32). С. 60–63.

*Поступила в редакцию 30.11.2020 г.*

**OPTIMISATION OF COMPOSITION BASED ON SECONDARY POLYPROPYLENE AND MINERAL FILLER**

© A. A. Psyanchin<sup>1</sup>, V. V. Chernova<sup>1\*</sup>, R. M. Akhmetkhanov<sup>1</sup>,  
V. M. Yanborisov<sup>1</sup>, V. P. Zakharov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

<sup>2</sup>Ufa Federal Research Center of RAS  
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

\*Email: polymer-bsu@mail.ru

The effect of mineral filler (aluminosilicate microspheres and chalk) on physico-mechanical and deformation-strength properties of composites based on the secondary polypropylene is studied in the work. The polypropylene, which is used in the work, is a crushed material from non-standard products. Aluminosilicate microspheres and chalk were used as a mineral filler. Composites were prepared in the melt at the laboratory station (plastograph) "PlastographEC" (Brabender, Germany) at the temperature of mixing chamber of 180 °C. It is shown that the increase of content of aluminosilicate hollow microspheres and chalk in the polymer composition leads to an increase in the maximum torque during rotation of the rotors in the mixing chamber of the plasticograph and to an increase in melt flow rate, and therefore to some complication of the material processing. Addition of filler also affects deformation-strength properties, thus, when content of inorganic filler increases, softening temperature and bending temperature under load also increase. At the same time at small amounts of chalk additives, there is increase of impact viscosity and observed decrease of value of elasticity modulus. For compositions with aluminosilicate microspheres, inverse dependence is observed.

**Keywords:** plastograph, processing, polypropylene, relative rheometry, physico-mechanical properties, inorganic filler.

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

**REFERENCES**

1. Mel'nichenko M. A., Ershova O. V., Chuprova L. V. *Molodoi uchenyi*. 2015. No. 16. Pp. 199–202.
2. Slonov A. L., Kozlov G. V., Zaikov G. E., Mikitaev A. K. *Vestnik Kazanskogo tekhnol. un-ta*. 2013. Vol. 16. No. 20. Pp. 107–110.
3. Sutyagin V. M. *Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya polimerov: ucheb. posobie* [General chemical technology of polymers: textbook] / V. M. Sutyagin, A. A. Lyapkov; Tomskii politekh. un-tet, Tomsk: izd-vo Tomskogo politekh. un-ta, 2010. Pp. 11.
4. Mantia F. La. *Vtorichnaya pererabotka plastmass* [Handbook of plastics recycling] / per. s angl. pod. red. G. E. Zaikova. Saint Petersburg: Professiya, 2006. Pp. 79.
5. Scheirs J. *Retsikling plastmass: nauka, tekhnologii, praktika* [Polymer recycling: science, technology and applications] / per s angl. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2012.
6. Kerber M. L., Bukanov A. M., Vol'fon S. I., Gorbunova I. Yu. *Fizicheskie i khimicheskie protsessy pri pererabotke polimerov* [Physical and chemical processes in polymer recycling]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013. Pp. 53.
7. Vlasov C. V., Kandyrin L. B., Kuleznev V. N. *Osnovy tekhnologii pererabotki plastmass: uchebnik* [Basics of plastic recycling technology: textbook]. Moscow: Mir, 2006. Pp. 94.
8. Kablukov V. I., Toroyan R. A. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2007. No. 1. Pp. 20–21.
9. Erenkov O. Yu., Bogachev A. P., Polyakova A. A. *Novye materialy i tekhnologii v mashinostroenii*. 2013. No. 17. Pp. 23–28.
10. Xanthos M. *Funktional'nye napolniteli dlya plastmass* [Functional fillers for plastics] / per. s angl. pod red. V. N. Kulezneva. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010. Pp. 28.
11. Nvabunmy D., Teina Kyu. *Kompozity na osnove poliolefinov* [Polyolefin based composites]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii. 2014. Pp. 186.
12. Glukhikh V. V., Mukhin N. M., Shkuro A. E., Buryndin V. G. *Poluchenie i primeneniye izdelii iz drevesno-polimernykh kompozitov s termoplastichnymi polimernymi matritsami: ucheb. posobie* [Production and application of products made of wood-polymer composites with thermoplastic polymer matrices: textbook]. Ekaterinburg: Ural. gos. lesotekh. un-t, 2014. Pp. 4.
13. Musin I. N. *Vestnik Kazan. tekhnol. un-ta*, 2012. Vol. 15. No. 24. Pp. 97–99.
14. Kuleznev V. N. *Smesi i splavy polimerov* [Polymer mixtures and fusions]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013. Pp. 86.

15. Zezin A. B. Vysokomolekulyarnye soedineniya [High molecular weight compounds]. Moscow: izd-vo Yurait. 2016. Pp. 325.
16. Kuleznev V. N., Shershiev V. A. Khimiya i fizika polimerov [Chemistry and physics of polymers]. Saint Petersburg: izd-vo «Lan'», 2014. 292.
17. Nesterenkova A. I., Osipchik V. S. Plasticheskie massy. 2007. No. 6. Pp. 44–46.
18. Zweifel H., Maier R. D., Schiller M. Dobavki k polimeram. Spravochnik [Plastics additives handbook] / per s angl pod red V. B. Uzdenskogo, A. O. Grigorova. Saint Petersburg: TsOP «Professiya», 2010. Pp. 860.
19. Kerber M. L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S. Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya: ucheb. posobie [Polymer composite materials: structure, properties, technology: textbook]. Ed. A. A. Berlina. Saint Petersburg: Professiya, 2008.
20. Marukyan A. M. Tekhnika i tekhnologiya. 2010. No. 3. Pp. 102–103.
21. Klesov A. A. Drevesno-polimernye kompozity [Wood-polymer composites]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010.
22. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. Polimernye nanokompozity: mnogoobrazie strukturnykh form i prilozhenii [Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications]. Moscow: Nauka, 2009. Pp. 278.
23. Ferrichio T. Kh. Osnovnye printsipy vybora i ispol'zovaniya dispersnykh napolnitelei [Basic principles for the selection and use of dispersed fillers]. Moscow: Khimiya, 1981.
24. Teryaeva T. N., Kas'yanova O. V. Vestnik Kuzbasskogo gos. tekhnich. un-ta. 2003. No. 1(32). Pp. 60–63.

*Received 30.11.2020.*