УДК 541.64

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ И БИОРАЗЛАГАЕМОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

ON THE POSSIBILITY OF OBTAINING COMPOSITIONS BASED ON SECONDARY THERMOPLASTICS AND BIODEGRADABLE FILLER

Лаздин Роман Юльевич
кандидат химических наук,
старший преподаватель кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии,
Уфимский университет науки и технологий

Кулиш Елена Ивановна
доктор химических наук,
профессор,
профессор кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии,
Уфимский университет науки и технологий
onlyalena@mail.ru

Аннотация. Данная статья посвящена вопросам особенностей получения композиций на основе вторичных термопластов, таких как полиэтилен и полипропилен и биоразлагаемого наполнителя – древесной муки. Рассмотрены реологические проблемы переработки данных композиций, обусловленные тем, что в отличии от термопластов, древесная мука не способна к течению, чем вызывает определенные сложности в получении данных композиций.

Ключевые слова: термопласты, композиты, биоразлагаемые наполнители, реологические свойства.

Lazdin Roman Yulievich
Candidate of Chemical Sciences
Senior Lecturer at the Department of Macromolecular Compounds and General Chemical Technology,
Ufa University of Science and Technology

Kulish Elena Ivanovna
Doctor of Chemical Sciences,
Professor,
Professor of the Department of Macromolecular Compounds and General Chemical Technology
Ufa University of Science and Technology
onlyalena@mail.ru

Annotation. This article is devoted to the peculiarities of obtaining compositions based on secondary thermoplastics, such as polyethylene and polypropylene and biodegradable filler – wood flour. The rheological problems of processing these compositions are considered, due to the fact that, unlike thermoplastics, wood flour is not capable of flow. which causes certain difficulties in obtaining these compositions.

Keywords: thermoplastics, composites, biodegradable fillers, rheological properties.

Основная проблема использования многих полимеров связана с тем, что они не способны разлагаться в естественных условиях. В связи с этим, на сегодняшний день остро стоит вопрос о накоплении в окружающей среде отходов синтетических полимеров, обладающих высокой стойкостью к физико-химическому и биологическому разложению. Эта проблема может быть решена путем создания наполненных биоразлагаемыми компонентами композиционных полимерных материалов. При этом, синтетический полимер, входящий в состав композита, обусловливает необходимые эксплуатационные свойства и возможность вторичной переработки материалов, а биоразлагаемый наполнитель – обеспечивает принципиальную возможность ускоренного разложения композиционного материала. Кроме того, есть возможность получать полностью биоразлагаемые композиты при использовании биоразлагаемых пластиков, например, синтетических полиэфиров, таких как полилактид или поликапролактон. При этом может быть использовано стандартное оборудование, применяемое при переработке полимеров – литьевые машины, экструдеры, пресс-автоматы. Разработка и создание полимерных композиционных материалов на основе вторичного полимерного сырья, является серьезной научной задачей, особенно важной в случае использования таких крупнотоннажных полимеров, как полиэтилен или полипропилен (ПП) [1–3]. Среди широчайшего круга используемых при создании композитов наполнителей, особый интерес представляют наполнители природного происхождения, получаемые на основе растительного сырья [4, 5]. Введение природных наполнителей в полимерную матрицу позволяет не только снизить стоимость продукции за счет замены части полимера на дешевое сырье, но и частично решить проблему биоразложения материала, и, в-третьих, создать материал с новыми свойствами.

Учитывая, что диапазон скоростей сдвига, реализуемых в процессах переработки полимеров методами экструзии и литья под давлением, составляет до 1000 $с^{-1}$, при таких высоких значениях скоростей сдвига очень высока вероятность возникновения нормальных напряжений, вызванных проявлением упругих свойств расплавов полимеров. Введение наполнителя в еще большей степени затрудняет переработку полимера, вследствие увеличения вязкости расплава полимера [6]. Более того, может иметь место не только увеличение вязкой, но и упругой составляющей вязкого течения. При

этом принципиальная важность определения упругой составляющей вязкого течения связана с тем, что именно упругость является основным фактором, определяющим аномалии течения, таких как как срыв струи, эффект Вайсенберга и др., которые ограничивают производительность и приводят к браку [7].

Целью данной работы стало комплексное изучение реологических характеристик полимерной композиции на основе вторичного полипропилена и наполнителей растительного происхождения. При этом учитывались следующие требования:

– низкая себестоимость и доступность;
– экологическая безопасность продуктов биоразложения;
– возможность измельчения на стандартном измельчительном оборудовании;
– высокая температура термической деструкции;
– быстрое биоразложение в условиях окружающей среды.

В качестве наполнителя были рассмотрены материалы, являющиеся отходами производств – лузга гречихи, полова (мякина) пшеницы и древесная мука. В качестве полимерной основы использован вторичный полипропилен (ВПП).

Экспериментальная часть

В работе использовали образец вторичного ПП (ВПП), соответствующий первичному ПП марки FF/3350, представляющий собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Россия, Республика Башкортостан, г. Октябрьский).

Перед смешением наполнитель подвергали сушке в термошкафу при 100 °С в течение 5 ч.

Моделирование процесса переработки полимерных материалов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) «PlastographEC» (Brabender, Германия) в течение 15 мин при нагрузке 200 Н при температуре 180 0С. Количество загружаемого полимерного композита составляло 25 г. Деформационно-прочностные свойства материала определяли на прессованных образцах материала толщиной 1 мм. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе «AutoMH-NE» (Carver, США) при 210 0С и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 мин. Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-80 на разрывной машине «ShimadzuAGS-X» (Shimadzu, Япония) при температуре 20 °С и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли при 190 °С и массе груза 2.16 кг на измерителе индекса текучести расплава. Деление композиции на отрезки производили каждые 30 с, полученные образцы взвешивали и рассчитывали среднюю массу. Реологические измерения проводили на модульном динамическом реометре Haake MarsIII при 220 °С в режиме осцилляции в диапазоне частот осцилляции от 0.01 до 100 герц.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены кривые зависимости комплексной вязкости от частоты осцилляционного воздействия в прямых и логарифмических координатах для расплава вторичного ПП белый мастербач, наполненного 2 и 10 масс. ч. древесной муки, в осцилляционном режиме. Для остальных наполнителей кривые имеют аналогичный вид.

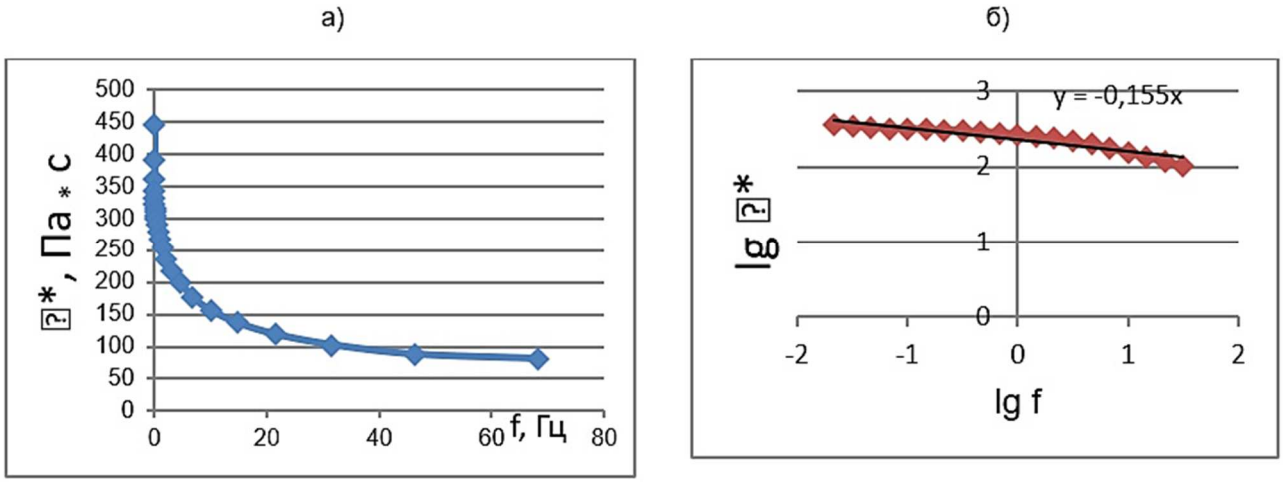

Рисунок 1 – Зависимость комплексной вязкости вторичного ПП белый мастербач, определенной в осцилляционном режиме в прямых (а) и логарифмических (б) координатах, содержащего 2 (1) и 10 (2) масс. ч. древесной муки

Анализ представленных на рисунках данных позволяет утверждать, что, во-первых, введение наполнителя приводит к однозначному увеличению комплексной вязкости

Во-вторых, чем больше наполнителя содержит композиция, тем сильнее выражена аномалия вязкости. Об этом свидетельствуют отклонения тангенса угла наклона в зависимости комплексной вязкости от частоты, определенной в логарифмических координатах (табл. 1). Только для жидкости, подчиняющейся уравнению Ньютона, вязкость не должна зависеть ни от скорости сдвига, ни от частоты осцилляции, т.е. должна представлять собой прямую, параллельную оси «*x*». Т.е. при логарифмировании зависимости комплексной вязкости от частоты, ньютоновская жидкость должна дать тангенс угла наклона равный нулю. Для всех изученных нами систем тангенс угла наклона отличен от нуля, причем чем больше наполнителя содержится в композиции, тем больше (по абсолютному значению) значение тангенса угла наклона, характеризующее степень выраженности аномалии вязкости. Видно, что для всех четырех изучаемых наполнителей – древесной муки, рисовой шелухи, мякины и лузги гречихи, значение тангенса наклона все больше отклоняются от нулевого значения, характеризующего ньютоновскую жидкость.

Совокупные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследования аномалии вязкости вторичных полимеров, наполненных природными наполнителями

Полимер	Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. ч.	Тангенс угла наклона в зависимости вязкости от частоты осциляции
Белый мастер бач	мякина	2	–0,15
		5	–0,16
		10	–0,18
		15	–0,21
		30	–0,26
	лузга гречихи	2	–0,15
		5	–0,16
		10	–0,17
		15	–0,18
		30	–0,19
	древесная мука	2	–0,15
		5	–0,16
		10	–0,18
		15	–0,21
		30	–0,27
	рисовая шелуха	2	–0,12
		5	–0,15
		10	–0,16
		15	–0,18
		30	–0,24

В-третьих, по мере увеличения содержания наполнителя в системе не только увеличиваются их вязкие свойства, о чем свидетельствуют значения комплексной вязкости, но и их упругие характеристики. Этот вывод может быть сделан на основании зависимостей модулей накоплений и потерь от частоты осцилляции. Установлено, что по мере наполнения полимера наполнителями, происходит закономерное увеличение модуля накоплений. Значение модуля потерь проходит в ряде случаев через максимум. Такое поведение системы является характерным для систем, проявляющих свои упругие свойства.

Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения позволяет проанализировать влияние природы наполнителя на стойкость композитов к механическим воздействиям.

Например, наблюдается корреляция на качественном уровне значений модуля накоплений, определенного в осцилляционном режиме, и значениями модуля упругости и разрывного напряжения из деформационно-прочностных измерений (рис. 2 и 3).

Можно отметить, что по характеру изменений модуля Юнга E и разрывной прочности все анализируемые наполнители действуют на полимер однозначным образом – претерпевают экстремальное изменение в области состава, соответствующего 10 % масс. ч. наполнителя. То же самое имеет место и для зависимости модуля накоплений (модуля упругости G′) и потерь.

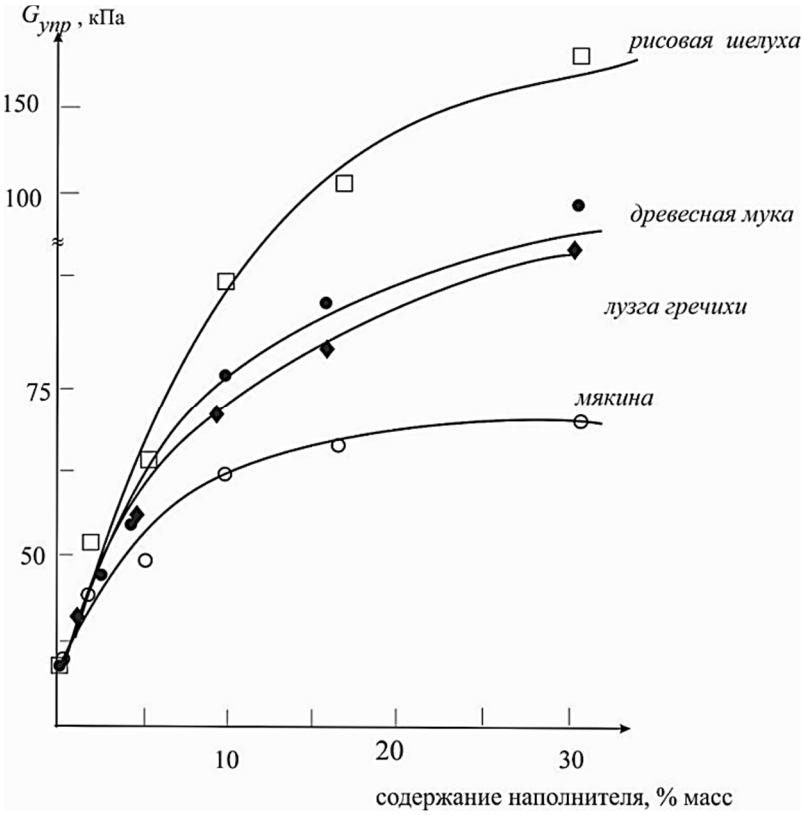

Рисунок 2 – Зависимость модуля накоплений (модуля упругости), определенного в осцилляционном режиме для вторичного ПП белый мастербач. Значения приведены для частоты осцилляции 100 Герц

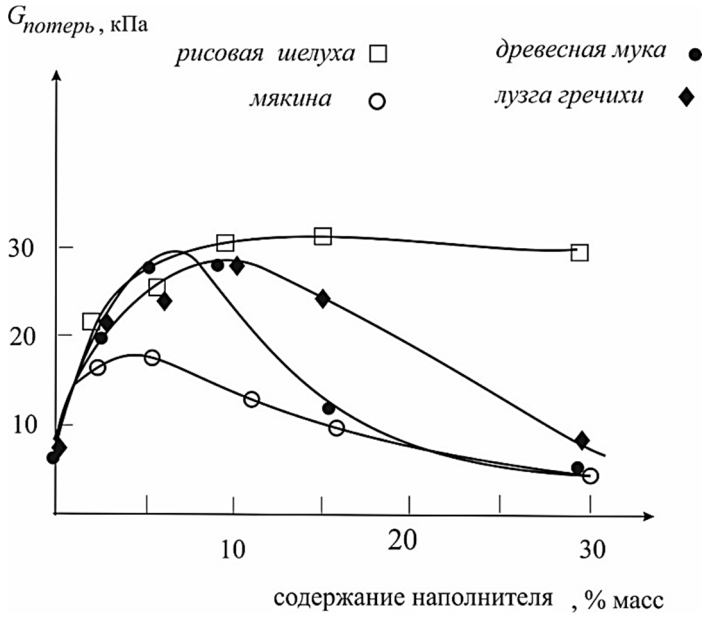

Рисунок 3 – Зависимость модуля модуля потерь, определенного в осцилляционном режиме для вторичного ПП – белый мастербач. Значения приведены для частоты осцилляции 100 Герц

Выводы

1. Введение наполнителя приводит к однозначному увеличению комплексной вязкости. Чем больше наполнителя содержат композиция, тем сильнее выражена аномалия вязкости. Об этом свидетельствуют отклонения тангенса угла наклона в зависимости комплексной вязкости от частоты, определенной в логарифмических координатах. По мере увеличения содержания наполнителя в системе не только увеличиваются их вязкие свойства, о чем свидетельствуют значения комплексной вязкости, но и их упругие характеристики.

2. По характеру изменений модуля Юнга и разрывной прочности все анализируемые наполнители действуют на полимер однозначным образом – претерпевают экстремальное изменение в области состава, соответствующего 10 % масс. ч. наполнителя. То же самое имеет место и для зависимости модуля накоплений (модуля упругости G′) и потерь.

Список литературы:

1. Основные направления развития композиционных термопластичных материалов / И.Л. Айзинсон [и др.]. – М. : Химия, 1988. – 48 с.
2. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы. – М. : Химия, 1980. – 472 с.
3. Принципы создания композиционных материалов / Ал.Ал. Берлин [и др.]. – М. : Химия, 1990. – 238 с.
4. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) / А.Е. Шкуро [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 21. – С. 160–163.
5. Кац Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г.С. Кац, Д.В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
6. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
7. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry. – 2nd edition. – Federal Republic of Germany, Karlsruhe : Gebrueder HAAKE GmbH, 2000. – 291 p.

List of references:

1. The main directions of development of composite thermoplastic materials / I.L. Aizinson [et al.]. – M. : Khimiya, 1988. – 48 p.
2. Richardson M. Industrial polymer composite materials. – M. : Khimiya Publ., 1980. – 472 p.
3. Principles of creating composite materials / Al.Al. Berlin [et al.]. – M. : Khimiya, 1990. – 238 p.
4. Fillers of agricultural origin for wood-polymer composites (review) / A.E. Shkuro [et al.] // Bulletin of Kazan Technological University. – 2014. – № 21. – P. 160–163.
5. Katz G.S. Fillers for polymer composite materials / G.S. Katz, D.V. Milevsky. – M. : Khimiya, 1981. – 736 p.
6. Lipatov Yu.S. Physical chemistry of filled polymers. – M. : Khimiya, 1977. – 304 p.
7. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry. – 2nd edition. – Federal Republic of Germany, Karlsruhe : Gebrueder HAAKE GmbH, 2000. – 291 p.