

УДК 678. 078

Черкашина Ганна Миколаївна. Рассоха Олексій Миколайович
НТУ «ХПІ»
(Харків, Україна)

ПОЛИМЕРНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ПОЛІПРОПІЛЕНУ

Анотація. Розроблені нові рецептури полімерних композицій на основі вторинного ПП. Проведено аналіз розроблених і тих, що використовуються полімерних композицій на основі вторинного модифікованого ПП для виготовлення грануляту й подальшого виготовлення з нього офісних меблів. Вивчено вплив модифікуючих добавок на процес переробки грануляту зі вторинного модифікованого ПП. Проведено оцінку властивостей готових виробів.

Ключові слова: вторинний поліпропілен, композиція, модифікація, гранулят, рецептура, модифікуюча добавка, властивість

Черкашина Анна Николаевна, Рассоха Алексей Николаевич
Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
(Харьков, Украина)

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Анотація. Разработаны новые рецептуры полимерных композиций на основе вторичного ПП. Проведен анализ разработанных и используемых полимерных композиций на основе вторичного модифицированного ПП для изготовления гранулята и последующего изготовления из него офисной мебели. Изучено влияние модифицирующих добавок на процесс переработки гранулята из вторичного модифицированного ПП. Проведена оценка свойств готовых изделий.

Ключевые слова: вторичный полипропилен, композиция, модификация, гранулят, рецептура, модифицирующие добавки, свойство

Cherkashina Anna Nikolaevna, Rassohka Alexei Nikolayevich
NTU "KhPI"
(Kharkov, Ukraine)

POLYMER COMPOSITIONS BASED ON SECONDARY POLYPROPYLENE

Abstract: New formulations of polymer compositions based on secondary PP have been developed. The analysis of the developed and used polymeric compositions based on the secondary modified PP for the manufacture of granulate and the subsequent manufacture of office furniture from it. The influence of modifying additives on the processing of granulate from secondary modified PP. The evaluation of properties of finished products is carried out.

Keywords: secondary polypropylene, composition, modification, granulate, formulation, modifying additive, property

При дії кисню повітря, УФ-променів, сонячного світла і тепла відбувається погіршення фізико-механічних і діелектричних властивостей поліпропілену [1]. Процеси старіння ініціюються різними зовнішніми чинниками, що діють у багатьох випадках одночасно, а також які розвиваються релаксаційних процесів, що приводить до перебудови надмолекулярної структури полімеру (рекристалізація, перерозподіл залишкових напруг, розтріскування, усадка тощо). Хімічні перетворення в полімерах при їх переробці у виробі в умовах підвищених температур відбуваються в основному за рахунок процесів термоокислювальної і механохімічної деструкції, а при зберіганні та експлуатації – за рахунок дії різних чинників. Для запобігання або уповільнення старіння в поліпропілен вводять 0,05-2 % спеціальних речовин – стабілізаторів. До них відносяться ароматичні аміни, заміщені феноли, заміщені бензофенони, сажа й інші речовини. Фарбування поліпропілену є ефективним способом надання привабливого вигляду виробам [2]. З цією метою використовують фарбники і пігменти, що вводяться в кількості 0,05-3 %. Основна вимога до них – стійкість під час переробки гранул і експлуатації виробів.

Технологічні відходи, що утворюються при виготовленні виробів з поліпропілену, давно й успішно використовуються після подрібнення і грануляції як добавка до первинної сировини (в кількості 20-30 %) в тому ж виробництві або як самостійна сировина для виготовлення інших виробів [3].

Для досліджень вибрано декілька композицій зі вторинного поліпропілену, які випускаються такими підприємствами, як ТОВ «Тубний завод», м. Харків, ТОВ «Полімерконтейнер», м. Харків і ТОВ «Укржилсоюз» (Польща). Основні властивості гранульованого вторинного поліпропілену (РГПП), що поставляється цими підприємствами представлені в табл.1.

Таблиця 1 – Характеристика регрануляту ПП

Виробник	Основні властивості вторинного РГПП
Поліпропілен регранулят (ТОВ «Тубний завод», м. Харків)	Густина: $0,910 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$. Показник плинності розплаву: 9,57 г/10 хв. Розкид показнику плинності розплаву в межах партії: не більш $\pm 20 \%$. Ударна в'язкість за Шарпі зразка без надрізу, 67,37 кДж/м ² . Міцність при розриві: не менш 17,5 МПа.
Поліпропілен гранульований (ТОВ «Полімерконтейнер», м. Харків)	Густина: $0,905 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$. Показник плинності розплаву: 8,99 г/10 хв. Розкид показнику плинності розплаву в межах партії: не більш $\pm 20 \%$. Ударна в'язкість за Шарпі зразка без надрізу, 38,83 кДж/м ² . Міцність при розриві: не менш 26,56 МПа.
Поліпропілен гранулят (ТОВ «Укржилсоюз», Польща)	Густина: $0,985 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$. Показник плинності розплаву: 7,28 г/10 хв. Розкид показнику плинності розплаву в межах партії: не більш $\pm 20 \%$. Ударна в'язкість за Шарпі зразка без надрізу, 32,6 кДж/м ² . Міцність при розриві: не менш 22,6 МПа.

В процесі експлуатації в поліпропілені накопичуються кисневмісні групи, змінюється його молекулярна маса, з'являються зшиті фрагменти, тому вторинний поліпропілен можна розглядати як новий матеріал і знаходити для нього інші сфери застосування або використовувати його як сировину для отримання полімерних композицій.

Для перетворення відходів поліпропілену на сировину, придатну до подальшої переробки у виробі, необхідна його попередня обробка. Вибір способу попередньої обробки залежить в основному від джерела утворення відходів і ступеню їх забрудненості. Зазвичай переробляють їх на місці, для чого потрібна незначна попередня обробка – головним чином подрібнення і грануляція. Ефективніший шлях – модифікація вторинних полімерів, а також створення високонаповнених вторинних полімерних матеріалів.

З цією метою до складу вторинного поліпропілену вводили модифікуючі добавки – полібутадієновий каучук, антиокислювальний і тепловий стабілізатор – стабітокс, а також для фарбування вводили чорний фарбник. У таблиці 2 представлені фізико-механічні властивості деяких рецептур досліджених композицій зі вторинного поліпропілену.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості композицій з вторинного ПП

Показник	ПП регранулят (ТОВ «Тубний завод», м. Харків) (1)	Гранульований ПП (ТОВ «Полімерконтейнер», м. Харків) (2)	ПП регранулят (ТОВ «Укржилсоюз», Польща) (3)
Регранулят поліпропілену (РГПП) 100 %			
ПТР, г/10 хв.	9,57	8,99	7,28
a , кДж/м ²	67,37	38,83	32,6
σ , МПа	27,08	26,56	24,3
Регранулят поліпропілену (РГПП/каучук/стабітокс/барвник чорний (97,6/15/1/1,4))			
ПТР, г/10 хв.	10,95	10,40	8,87
a , кДж/м ²	69,98	42,05	35,57
σ , МПа	28,10	28,89	26,77

Примітка: ПТР – показник текучості розплаву; a – ударна в'язкість за Шарпі зразків без надрізу; σ – міцність при розриві.

Із таблиці 2 видно, що модифікація вторинного ПП значно покращує основні показники полімерних композицій, які постачаються всіма підприємствами, однак найкращі у композиції на регрануляті, який виготовляє ТОВ «Тубний завод», м. Харків (підприємство 1). Наприклад, ударна в'язкість зросла з 67,37 кДж/м² у немодифікованої композиції до 69,98 кДж/м² у модифікованої полібутадієновим каучуком та анти-окислювальним і тепловим стабілізатором – стабітоксом, а міцність при розриві більш у композиції на основі РГПП, який постачає ТОВ «Полімер-контейнер», м. Харків (підприємство 2) і складає 28,89 МПа (підприємство 2). Текучість краща у модифікованої композиції на основі РГПП (підприємство 1) і складає 10,95 г/10 хв.

Проводились дослідження композицій, які створювались як суміші з регрануляту ПП і ПЕВТ в різних співвідношеннях (табл. 3). До 100 % регрануляту ПП додавалось 5 %, 20 % і 40 %. ПЕВТ. Результати досліджень показують, що вищі показники a та σ у композиції до складу якої додали 5 %

ПЕВТ. Найкращі показники у композиції до складу якої додавали РГПП (підприємство 1), вміст РГПЕ 5 % – 57,95 кДж/м², а σ у цієї ж композиції складає 26,34 МПа. Показник σ у композиції на основі РГПП (підприємство 2) складає 25,16 МПа, текучість краща у попередньої композиції і складає 10,68 г/10 хв.

Таблиця 3 – Основні властивості композицій з вторинних ПП і ПЕВТ

Показник	ПП регранулят (ТОВ «Тубний з-д», м. Харків)	ПП гранулят (ТОВ «Полімерконтейнер», м. Харків)	ПП регранулят (ТОВ «Укржилсоюз», Польща)
РГПП/ ПЕВТ 15803-020/барвник чорний (93,6/5/1,4)			
ПТР, г/10 хв.	10,68	9,19	8,09
a, кДж/м ²	57,95	34,08	28,33
σ , МПа	26,34	25,16	23,08
РГПП/ ПЕВТ 15803-020/барвник чорний (78,6/20/1,4)			
ПТР, г/10 хв.	9,53	8,36	7,31
a, кДж/м ²	50,8	25,17	21,15
σ , МПа	21,76	20,31	18,46
РГПП/ ПЕВТ 15803-020/барвник чорний (58,6/40/1,4)			
ПТР, г/10 хв.	8,76	7,65	6,78
a, кДж/м ²	46,13	16,26	13,07
σ , МПа	18,53	12,81	11,15

Примітка: ПТР – показник текучості розплаву; a – ударна в'язкість за Шарпі зразків без надрізу; σ – міцність при розриві.

Досліджено композиції до складу яких входили регранулят ПП з різних підприємств і регранулят ПЕВТ, який виробляється підприємством „Тубний завод” у різному співвідношенні (табл. 4). Додається до композиції 5 %, 20 % і 40 % регрануляту ПЕВТ. Кращі показники ударної в'язкості у композиції до складу якої входять РГПП (підприємство 1) вміст РГПЕ 5 %- 64,53 кДж/ м², σ – тієї ж композиції складає 27,34 МПа. Текучість краща у тієї ж композиції і складає 10,68 г/10 хв.

Таблиця 4 – Основні властивості композицій з вторинних ПП та ПЕВТ

Показник	ПП регранулят (ТОВ «Тубний завод», м. Харків).	ПП гранульований (ТОВ «Полімерконтейнер», м. Харків)	ПП регранулят (ТОВ «Укржилсоюз», Польща)
РГПП/ ПЕ регранулят «Тубний з-д» (ПЕРГТЗ) /барвник чорний (93,6/5/1,4)			
ПТР, г/10 хв.	8,34	7,87	6,22
a, кДж/м ²	64,53	37,26	31,24
σ , МПа	27,34	25,63	22,67
РГПП/ ПЕРГТЗ/барвник чорний (78,6/20/1,4)			
ПТР, г/10 хв.	7,08	6,28	5,39
a, кДж/м ²	59,17	36,93	30,41
σ , МПа	26,88	22,97	20,85

РГПП/ ПЕРГТЗ/барвник чорний (58,6/40/1,4)			
ПТР, г/10 хв.	5,81	4,57	4,11
a, кДж/м ²	53,33	36,53	29,17
σ, МПа	20,25	18,44	17,91

Примітка: ПТР – показник текучості розплаву; a – ударна в'язкість за Шарпі зразків без надрізу; σ – міцність при розриві.

На ефективність модифікації ПП впливає інтенсивність та умови термомеханічного впливу в процесі переробки. При модифікації ПП каучуком вміст якого змінювали від 5 % до 20 % виходячи із залежності міцності при розтягуванні зразків модифікованого вторинного ПП від параметрів режиму переробки і кількості модифікатора, який вводили в композицію. Можна зробити висновки, що вони мають екстремальний характер, тобто існують оптимальні режими і критична концентрація добавки, при яких зразки з модифікованого вторинного ПП мають найбільш високі показники міцності при розриві 28,24 МПа. Добавка вводилась до складу композиції в кількості від 5 % до 15 %. Високі показники міцності мають зразки вторинного ПП модифікованого каучуком. Підтверджено також збільшення показника ударної в'язкості – 68,78 кДж/м² і міцносних характеристик у процесі старіння в присутності модифікаторів.

Модифікацію вторинного ПП в процесі лиття під тиском проводили при температурі 190 оС, вибір якої, як показали попередні дослідження, обумовлений максимальною інтенсивністю протікання механохімічних процесів у вторинному ПП [4].

Первинні й вторинні полімерні матеріали схильні до дії одних і тих же механізмів деструкції й тому для них можливі одні й ті ж підходи до здійснення їх стабілізації. Концентрація активних форм стабілізаторів, що залишилися, у багатьох випадках нижча за рівень «мінімального ефекту», і вони нездатні захистити від деструкції постарілі речовини вторинної переробки [3]. Окислювальні зміни у вторинному полімерному матеріалі необоротні. Проте втрату стабілізаторів можна компенсувати введенням нових добавок, необхідних для пластмас з ПП і ПЕВТ. Отже, повторна стабілізація вторинних полімерів та/або їх сумішей з первинними матеріалами проти деструкції під час нового виробничого циклу, при тепловому старінні й під впливом атмосферних явищ є обов'язковою.

Утворення тріщин у виробках зі вторинного матеріалу починається після 100 год. прискореного старіння. Висока чутливість вторинного ПЕВТ до атмосферного впливу була підвищена до рівню, порівнянного зі стандартом для первинного матеріалу за допомогою оптимізованої суміші стабілізаторів, що складаються з 0,03 % до 0,1 %. Фарбувальні органічні пігменти можуть вплинути на погодні характеристики вторинних ПП, причому непередбачуваним чином. Для запобігання екрануванню використовуються поглиначі УФ, наприклад, фенольні похідні бензофенон і бензотриалол.

Неорганічний пігмент – технічний вуглець, використовується в кількості 2,5 % в якості світлового екрану для фотостабілізації ПП.

Проведені дослідження зміни фізико-механічних властивостей грануляту ПП у часі (протягом 30 діб), який виробляється ТОВ «Тубний завод», м.

Харків, а гранулят ПЕВТ виробляється ТОВ «Полімерконтейнер». Ре-зультати досліджень приведені в табл.5.

Таблиця 5 – Зміна властивостей композицій з РГПП, РГПЕ і ПЕВТ у часі

Композиція	1 доба		10 діб		20 діб		30 діб	
	а, кДж/м ²	σ, МПа	а, кДж/м ²	σ, МПа	а, кДж/м ²	σ, МПа	а, кДж/м ²	σ, МПа
РГПП 100%	56,8	20	52,43	19,67	51,15	19,44	50,74	19,05
РГПП/стабітокс (97,6/1/1,4)	58,93	18,44	56,8	18,23	55,79	18,01	54,37	17,85
РГПП/РГПЕТЗ (93,6/5/1,4)	62,2	17,34	59,56	17,08	57,84	16,83	56,26	16,48
РГПП/ РГПЕТЗ (78,6/20/1,4)	57,17	18,88	56,5	18,61	55,73	18,46	54,87	18,22
РГПП/ РГПЕТЗ (58,6/40/1,4)	51,33	16,25	49,47	15,98	48,05	15,61	47,36	15,33
РГПП/ПЕВТ-158 (93,6/5/1,4)	58,03	17,5	58,8	17,29	59,45	17,07	60,22	16,81
РГПП/ПЕВТ-158 (78,6/20/1,4)	50,8	15,47	53,23	15,26	55,7	15,01	57,03	14,88
РГПП/ПЕВТ-158 (58,6/40/1,4)	41,13	13,13	48,8	13,04	51,69	12,92	53,57	12,74

Примітка: РГПП – регранулят поліпропілену, який виробляється ТОВ «Тубний завод»; РГПЕПК – регранулят поліетилену, який виробляється ТОВ «Полімерконтейнер»; ПЕ-158 – поліетилен марки ПЕВТ-15803-020.

Із таблиці видно, що фізико-механічні показники значно змінюються у не модифікованого поліпропілену, менш змінюються у модифікованого. У сумішій вторинного ПП зі вторинним ПЕВТ менш змінюються у композиції, у якій ступінь наповнення якої складає 20 %.

Експериментальні дані по дослідженню регрануляту ПП (протягом 30 діб), який виробляє ТОВ «Полімерконтейнер», м. Харків, а гранулят ПЕВТ виробляється ТОВ «Тубний завод» приведені в табл.6.

Таблиця 6 – Зміна властивостей композицій з РГПП, РГПЕ і ПЕВТ у часі

Композиція	1 доба		10 діб		20 діб		30 діб	
	а, кДж/м ²	σ, МПа	а, кДж/м ²	σ, МПа	а, кДж/м ²	σ, МПа	а, кДж/м ²	σ, МПа
РГПП 100%	35,13	26,56	33,93	25,18	31,56	24,6	30,08	23,86
РГПП/стабітокс с/ (97,6/1/1,4)	49,25	26,09	39,83	25,7	35,95	24,91	34,27	23,75
РГПП/РГПЕТЗ (93,6/5/1,4)	36,27	25,63	34,56	25,04	31,67	24,37	28,88	26,93
РГПП/РГПЕТЗ (78,6/20/1,4)	44,73	22,97	41,93	22,13	39,7	21,66	38,59	21,06
РГПП/РГПЕТЗ (58,6/40/1,4)	36,53	18,44	33,67	18,08	29,03	17,74	27,53	17,01
РГПП/ПЕ-158 (93,6/5/1,4)	26,33	25,16	27,08	24,65	31,0	23,87	33,46	22,96
РГПП/ПЕ-158 (78,6/20/1,4)	21,17	20,31	22,83	19,42	23,58	18,98	24,74	18,28
РГПП/ПЕ-158 (58,6/40/1,4)	13,26	12,81	14,46	12,58	15,6	12,26	16,68	12,03

Примітка: РГПП – регранулят поліпропілену, який виробляє ТОВ «Тубний завод»; РГПЕПК – поліетилен регранулят «Полімер-Контейнер»; ПЕ-158 – полі-етилен марки ПЕВТ-15803-020.

Результати досліджень показали, що у цілому показники полімерних композицій на регрануляті ПП, який виробляє ТОВ «Полімерконтейнер» не високі. Знижаються за 30 діб значніше, ніж у композицій на регрануляті ПП, який виробляє ТОВ «Тубний завод».

Таким чином досліджена фізико-хімічна модифікація вторинного ПП і створені нові полімерні композиції зі вторинного ПП і ПЕВТ з відтвореними фізико-механічними й технологічними показниками. Проведено дослідження основних властивостей композицій з вторинних ПП і ПЕВТ. Визначена зміна властивостей регрануляту ПП і ПЕ у часі.

СПИСОК ВИКОРАСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ:

1. Уайт Дж., Чой Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. Пер. с англ. / Под. Ред. Д-ра техн. наук, проф. Е.С. Цобкало. - Санкт-Петербург. Профессия, 2007.
2. Д.В. Иванюков, М.Л. Фридман. Полипропилен. - М.: Химия, 1974.
3. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс./Ф. Ла Мантия, Пер. с англ. /Под. Ред. Г.Е.Заикова.-Санкт-Петербург. -СПБ: Профессия,2007.
4. Литье пластмасс под давлением.Т.А.Освальд, Л.-Ш. Тунг, П.Дж.Грэмманн. Пер. с англ./ Под. Ред.Э.Л. Калинцева, 2009.