

УДК: 678.742.3; 678.046.3; 678.027.3; 678.027.77

Д.О. Черваков, П.І. Баштаник, М.В. Бурмістр

ПОШУК НОСІЇВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено вплив природи носіїв модифікуючих добавок на низку фізико-механічних властивостей поліпропілену. Як носії модифікуючих добавок було використано крейду, каолін, силікатну кислоту та нанорозмірний Силіцій(IV) оксид. Було встановлено, що використання каоліну як носія модифікуючих добавок спрощує технологію введення в полімерну матрицю модифікуючих систем без значної втрати фізико-механічних властивостей. Застосування як носія модифікуючих добавок нанорозмірного Силіцій(IV) оксиду в окремих випадках дозволяє збільшити ударну в'язкість за Шарпі модифікованого поліпропілену. Використання крейди та силікатної кислоти як носіїв модифікуючих добавок не забезпечує задовільних результатів. Для збільшення часу зберігання модифікуючих систем нами була використана їх мікрокапсуляція. Встановлено, що модифікація поліпропілену мікрокапсулами, які містять в своїй структурі суміш пероксиду бензоїлу з полісилоксан-поліолом, істотно не впливає на фізико-механічні властивості поліпропілену. Було вивчено вплив сумісного мікрокапсулювання суміші пероксиду бензоїлу та полісилоксанполіолу з каоліном. Одержані мікрокапсули забезпечують збільшення терміну зберігання композицій при невеликих втратах фізико-механічних показників.

Ключові слова: поліпропілен, модифікуючі добавки, модифікований поліпропілен, мікрокапсуляція, фізико-механічні властивості.

Вступ

Сучасний рівень розвитку промисловості потребує постійного пошуку полімерних матеріалів, властивості яких могли б задовольняти вимоги, що пред'являються до експлуатаційних характеристик готових виробів (висока теплопровідність, міцність, жорсткість). Ефективний спосіб зміни експлуатаційних властивостей поліолефінів досягається шляхом зшивання їх макромолекул [1–3]. Такий підхід дозволяє отримати тривимірну структуру за рахунок утворення поперечних міжмолекулярних хімічних зв'язків, що позитивно впливає на експлуатаційні властивості поліолефінів [3–5]: підвищується максимальна температура експлуатації, зменшується деформація при навантаженні та текучість, у тому числі при підвищених температурах, покращуються міцносні характеристики (при розриві, вигині, тріщиностійкість), збільшується стійкість до абразивного зносу, покращуються характеристики при динамічних навантаженнях, підвищується хімічна стійкість.

Нанесення модифікатора безпосередньо на гранули полімеру має свої недоліки, зокрема економічні: великі втрати добавок, розчинників і необхідність встановлювати додаткове устаткування. Економічні витрати можна лімітувати за рахунок використання носіїв для модифікуючих добавок.

Експериментальна частина

Раніше нами було одержано полімерний матеріал (ПМ) на основі поліпропілену, який було модифіковано пероксидом бензоїлу (ПБ) та полісилоксанполіолеама (ПСП) [6,7] під торговою маркою Tegostab (виробництва компанії Evonik, Німеччина) з різною кількістю кінцевих гідроксильних груп (модифікатори ПСП-2 та ПСП-3, що містять відповідно 1,8% та 0,6% гідроксильних груп).

Спираючись на результати попередніх досліджень, було підібрано оптимальну концентрацію ПБ – 0,25 мас.% [6] та полісилоксанполіолів [7], що дозволяє максимально реалізувати

низку фізико-механічних властивостей модифікованого поліпропілену. Такий підхід дозволяє змінювати надмолекулярну структуру поліпропілену за рахунок наявності у бокових відгалуженнях етиленоксидних блоків з кінцевими гідроксильними групами. Дані ПСП випускаються промисловістю та мають відносно невелику вартість. Оптимальними вмістом модифікуючої системи обрано: суміш ПБ (0,25 мас.%) та ПСП-2 (1,25 мас.%) і суміш ПБ (0,25 мас.%) та ПСП-3 (0,75 мас.%) [7].

Основною проблемою при використанні таких модифікуючих добавок для поліпропілену є те, що суміші ПБ та ПСП мають низький термін зберігання тому, що вони окиснюються на повітрі та змінюють свої властивості. Окиснення добавок можна лімітувати підбором носіїв модифікуючих добавок [8,9] та мікрокапсулюванням [10,11].

Модифікацію поліпропілену здійснювали шляхом суміщення модифікуючих систем з полімером у черв'ячно-дисковому екструдері ЕД-2,2 при температурі у зоні нормальних напружень 210°C. Лиття під тиском стандартних зразків здійснювали на литтєвій машині Kuasy 25×32/1. Механічні і теплофізичні властивості композитів визначались згідно зі стандартами для пластмас на розривній машині FP-10 та маятниковому копрі КМ-5Т.

Результати і їх обговорення

У якості носіїв для добавок використовували дисперсні наповнювачі, властивості яких наведені у табл. 1.

Крейда – один з найбільш низьковартісних і поширених видів дисперсних наповнювачів. Основне джерело походження – природний вапняк. Встановлено, що оптимальний вміст крейди у композиції становить 10 мас.%. При такому вмісті наповнювача спостерігається незначне зменшення низки механічних властивостей: так міцність при розтязі модифікованого поліпропілену зменшилась на 10% та спостерігалось значне зменшення ударної в'язкості за Шарпі –

Таблиця 1

Типи та властивості дисперсних наповнювачів для модифікованого поліпропілену

Тип наповнювача	Показник властивостей	Результат
Крейда природна ДСТУ Б.А.1.1-20-94	Вміст CaCO ₃ , не менше, %	86,0
	Вміст Na ₂ SO ₄ , не більше, %	10,5
	Вміст NaCl, не більше, %	2,5
Каолін ДСТУ Б.В.2.7-60-97	Масова частка Al ₂ O ₃ , не менше, %	36,0
	Масова частка Fe ₂ O ₃ , не більше, %	1,2
	Масова частка TiO ₂ , не більше, %	0,8
Силікатна кислота ДСТ 4214-78	Масова частка сульфатів (SO ₄), не більше, %	0,005
	Масова частка хлоридів (Cl), не більше, %	0,003
	Масова частка заліза (Fe), не більше, %	0,002
Наносиліка, (нанорозмірний Силіцій(IV) оксид) CAS# 7631-86-9	Вміст SiO ₂ , не менше, %	99,5
	Розмір часток, нм	15–20

у 2 рази. Тому нами було продовжено пошук більш ефективних носіїв модифікуючих добавок мінеральної природи.

Наступним носієм модифікуючих добавок було обрано силікатну кислоту. При використанні силікатної кислоти як носія модифікуючих добавок у кількості 2,5 мас.% для ПСП-2 та 5 мас.% для ПСП-3 спостерігалось зменшення показника текучості розплаву на 25%, ударна в'язкість за Шарпі знижувалась на 75% та у деяких випадках (при використанні як модифікатора суміші ПСП-2 та ПБ) спостерігалось зростання міцності при розтязі (на 30%). Проте використання силікатної кислоти має ряд недоліків, а саме: спостерігалась агломерація частинок наповнювача та цей матеріал, у порівнянні з іншими наповнювачами має високу ціну.

При застосуванні як носія модифікуючих систем наносиліки спостерігалась незначна зміна міцності при розтязі (зменшення у всіх випадках на 2–3%). Проте було досягнуто значних показників ударної в'язкості композитів. На рис. 1 наведено залежність ударної в'язкості за Шарпі від вмісту наносиліки у модифікованому поліпропілені.

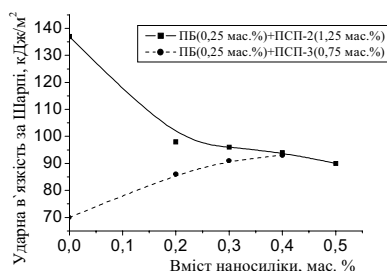


Рис. 1. Залежність зміни ударної в'язкості за Шарпі від вмісту наносиліки у модифікованому поліпропілені

На рис. 1 показано, що при використанні як носія модифікатора поліпропілену ПСП-2 спостерігається зниження ударної в'язкості, проте цей показник залишається на достатньо високому рівні. У випадку використання ПСП-3 ударна в'язкість зростає (при вмісті наносиліки до 0,3 мас.%) від 70,0 кДж/м² до 91,2 кДж/м². Таким чином, наносиліку доцільно використовувати в якості носія для одержання модифікованого поліпропілену з високим показником ударної в'язкості за Шарпі.

Носієм модифікуючих добавок для поліпропілену було також обрано каолін. Встановлено, що оптимальний вміст каоліну у композиції – 5 мас.%. При такому вмісті каоліну спостерігається незначне зменшення низки механічних властивостей: так міцність при розтязі модифікованого поліпропілену зменшується на 7% та спостерігається зменшення ударної в'язкості за Шарпі на 30% для модифікуючої системи

ПБ+ПСП-2. Для модифікуючої системи ПБ+ПСП-3, при використанні каоліну як носія модифікуючих добавок, не спостерігається зменшення ударної в'язкості за Шарпі.

Аналізуючи наведені дані, можна зробити висновок, що каолін, як носій для модифікуючих добавок, відповідає поставленим вимогам, зокрема: має низьку ціну та незначно зменшує фізико-механічні властивості модифікованого поліпропілену.

Застосування носіїв модифікуючих добавок дозволило значно знизити втрати добавок та розчинників проте, не дивлячись на спрощення технології введення модифікуючих систем за допомогою носіїв, нам не вдалося збільшити термін їх зберігання. Для вирішення цієї проблеми нами було проведено мікрокапсулювання.

Мікрокапсулювання – це процес об'єднання дрібних частинок речовини у тонку оболонку плівкоутворюючого матеріалу [6]. У результаті мікрокапсулювання одержують продукт у вигляді окремих мікрокапсул з розміром від часток до сотень мікронів. Капсулююча речовина є активною або основною речовиною, яка утворює ядро мікрокапсул, а капсулюючий матеріал – це матеріал оболонок. Основний компонент мікрокапсул – капсулююча речовина – може знаходитися у будь-якому агрегатному стані: твердому, рідкому або газоподібному. Існуючі методи забезпечують можливість мікрокапсулювання як ліофільних, так і ліофобних матеріалів. Капсули великих розмірів (від 100 мкм до декількох мм) одержують з використанням центрифуг, екструдуючих пристроїв і у псевдозрідженому шарі.

Мікрокапсули було виготовлено за наступними стадіями: у термошафі при температурі 40–50°C поліметилметакрилат (ПММА) розчиняли в ацетоні (стадія 1). Розчинення модифікуючих систем (ПБ та ПСП) виконували в ацетоні при кімнатній температурі (стадія 2). Продукти, які були одержані за стадіями 1 та 2, рівномірно додавались у дистильовану воду при інтенсивному перемішуванні за допомогою роторного змішувача. Швидкість обертання ротора становила 300 об./хв. Мікрокапсули тверднули при кімнатній температурі до сталої маси.

Властивості модифікованого поліпропілену (ПБ (0,25%) і ПСП-3 (0,75%) та (ПБ (0,25%) і ПСП-2 (1,25%)), від концентрації капсулюючої речовини (ПММА), наведено у табл. 2.

Отримані результати свідчать про те, що мала концентрація капсулюючої речовини (до 0,25 мас %) істотно не впливає на механічні властивості поліпропілену. Ймовірно, що при збільшенні концентрації ПММА у процесі перероблення ускладнюється міграція ПСП до вільних радикалів, які з'явилися після ініці-

Властивості поліпропілену, модифікованого мікрокапсулами ПММА, що містять суміш ПБ та ПСП-2(ПСП-3)

Показник властивостей	ПММА, мас. %						
	0	0,25	0,5	1,00	2,00	3,00	4,00
	ПБ(0,25 мас.%) + ПСП-2 (1,25 мас.%)						
Міцність при розтязі, МПа	79,2	60,0	54,9	55,0	54,2	54,3	55,0
Відносне видовження при розриві, %	37,6	38,6	41,0	47,1	51,6	51,9	55,0
Текучості розплаву, г/10хв	1,30	1,20	1,19	1,18	1,16	1,13	1,10
Показник властивостей	ПБ (0,25 мас.%) + ПСП-3 (0,75 мас.%)						
	0	0,25	0,5	1,00	2,00	3,00	4,00
	ПБ (0,25 мас.%) + ПСП-3 (0,75 мас.%)						
Міцність при розтязі, МПа	62,0	43,0	35,9	34,4	34,8	36,5	37,0
Відносне видовження при розриві, %	24,23	25,3	26,1	27,1	31,3	32,8	33,7
Текучості розплаву, г/10хв	2,52	2,51	2,49	2,48	2,39	2,11	1,93

ювання його деструкції. Це підтверджується залежністю зміни міцності при розтязі поліпропілену від концентрації капсулюючої речовини (ПММА), що містить модифікуючі системи (ПБ та ПСП) (рис. 2).

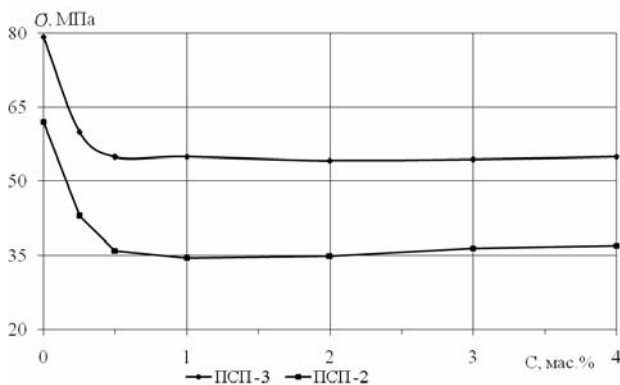


Рис. 2. Залежність зміни міцності при розтязі (σ) модифікованого поліпропілену, від концентрації (c) капсулюючої речовини (ПММА), що містить ПБ (0,25%) і ПСП-3 (0,75%) та ПБ (0,25%) і ПСП-2 (1,25%)

Щоб вирішити цю проблему, нами запропоновано використання як носія модифікуючих систем наповнювача мінеральної природи — каоліну. Ймовірно, що сумісне капсулювання у присутності каоліну дозволить більш рівномірно розподілити модифікуючі системи у мікрокапсулах.

На рис. 3 наведено залежність зміни міцності при розтязі поліпропілену від концентрації капсулюючої речовини (ПММА), що містить модифікуючі системи (ПБ та ПСП) та каолін.

Як видно із отриманих результатів, присутність каоліну у суміші з модифікуючими добавками дозволяє дещо підвищити низку механічних властивостей модельних зразків модифікованого поліпропілену.

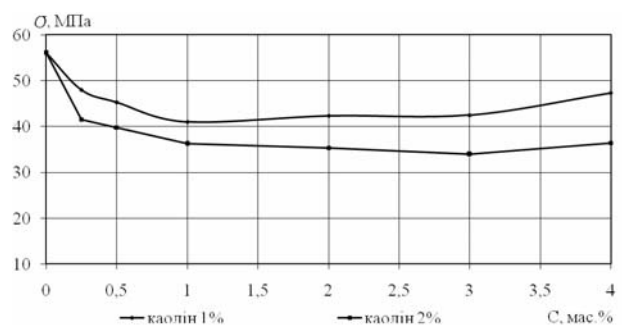


Рис. 3. Залежність зміни міцності при розтязі (σ) модифікованого поліпропілену, від концентрації (c) капсулюючої речовини (ПММА), що містить ПБ (0,25%) і ПСП-3 (0,75%) та каолін (1–2 мас.%)

Висновки

Використання ПСП як модифікаторів ПП дозволяє цілеспрямовано змінити його фізико-механічні властивості. Одержані матеріали мають низку переваг перед вихідним ПП, що дає можливість використовувати їх як полімерну матрицю для композитів та як пластики конструкційного призначення. Одержані мікрокапсули відповідають усім поставленим вимогам, а саме: забезпечують підвищення терміну зберігання композицій при невеликих втратах фізико-механічних показників (на 3–4%).

Таким чином, отримані результати показали, що застосування носіїв модифікуючих добавок і мікрокапсулювання є перспективним напрямом у модифікації термопластичних полімерних матеріалів на основі поліпропілену. Застосування таких систем значно спрощує технологічні процеси: зменшується час підготовки композицій (за рахунок того, що реакційна екструзія тепер здійснюється у вузлах обладнання литевих машин та екструдерів). Також збільшується час зберігання композицій модифікованого поліпропілену.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Study of polyethylene crosslinking with polybutadiene as coagent/ Marcilla A., Garcia-Quesada J.C., Hernandez J., Ruiz-Femenia R., Perez J.M. // *Polymer testing*. – 2005. – Vol.24. – Issue 7. – P.925-931.
2. Oliveira G.L., Costa M.F. Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – Vol.527. – Issue 18-19. – P.4593-4599.
3. Do Hung Han, Seung-Ho Shin, Petrov S. Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2004. – Vol.69. – Issue 3. – P.239-244.
4. Physico-mechanical investigation of crosslinked polypropylene / Kunert K.A., Ranachowski J., Chodak I., Soszyńska H., Piłkowski N. // *Polymer*. – 1981. – Vol.22. – Issue 12. – P.1677-1682.
5. N.C Liu, G.P Yao, H Huang Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture cross-linked polypropylenes // *Polymer*. – 2000. – Vol.41. – Issue 12. – P.4536-4542.
6. Chervakov D., Bashtanyk P., Burmistr M. Constructional materials based on cross-linked polypropylene reinforced by modified basalt fibers // *Chemistry & Chemical technology*. – 2011. – Vol.5. – № 1. – P.101-105.
7. Chervakov D., Bashtanyk P., Burmistr M. Modified polypropylene with improved complex of physical-mechanical properties // *Mechanics of composite materials*. – 2015. – Vol.51. – № 1. – P.1-8.
8. Chun Hui Zhou, John Keeling. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology // *Applied Clay Science*. – 2013. – Vol.74. – P.3-9.
9. Tolinski M. Additives for polyolefins: getting the most out of Polypropylene, polyethylene and TPO. – Burlington: Elsevier inc., 2009. – 281 p.
10. Effect of the filler on the nanomechanical properties of polypropylene in contact with paraffinic phase change material / Giro-Paloma J., Rayon E., Roa J.J., Martinez M., Fernandez A.I. // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol.63. – P.29-36.
11. Jamekhorshid A., Sadrameli S.M., Farid M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – Vol.31. – P.531-542.

Надійшла до редакції 15.04.2015

SEARCHING FOR THE CARRIERS OF MODIFYING ADDITIVES FOR POLYPROPYLENE

D.O. Chervakov, P.I. Bashtanyk, M.V. Burmistr
Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

The influence of the nature of carriers of modifying additives on some physical-mechanical properties of polypropylene was examined in this work. Chalk, kaolin, silicate acid, and nanosized silicon dioxide were used as carrier materials of modifying additives. It has been found that the use of kaolin as a carrier of modifying additives simplifies the process of the introduction of additives into polymer matrix without significant losses of physical and mechanical properties. The application of nanosized silicon dioxide as a carrier of modifying additives in some cases provides an increase in the impact elasticity by Charpy of a modified polypropylene. Other carrier materials do not provide satisfactory results. To increase the storage time of modifying systems we used their microencapsulation. The modification of polypropylene with microcapsules that contain in their structure a mixture of benzoyl peroxide and polysiloxane polyols does not significantly affect the physical and mechanical properties of polypropylene. The effect of the co-microencapsulation of the mixture of benzoyl peroxide and polysiloxane polyols with kaolin has been studied. The obtained microcapsules provide an increased shelf life of the compositions without significant loss of physical and mechanical properties.

Keywords: polypropylene; modifying additives; polypropylene; microencapsulation; physical and mechanical properties.

REFERENCES

1. Marcilla A., Garcia-Quesada J.C., Hernandez J., Ruiz-Femenia R., Perez J.M. Study of polyethylene crosslinking with polybutadiene as coagent. *Polymer Testing*, 2005, vol. 24, no. 7, pp. 925-931.
2. Oliveira G.L., Costa M.F. Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene. *Materials Science & Engineering, A*, 2010, vol. 527, no. 18-19, pp. 4593-4599.
3. Han Do Hung, Shin Seung-Ho, Petrov S. Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers. *Radiation Physics and Chemistry*, 2004, vol. 69, no. 3, pp. 239-244.
4. Kunert K.A., Ranachowski J., Chodak I., Soszyńska H., Piłkowski N. Physico-mechanical investigation of crosslinked polypropylene. *Polymer*, 1981, vol. 22, no. 12, pp. 1677-1682.
5. Liu N.C., Yao G.P., Huang H. Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture cross-linked polypropylene. *Polymer*, 2000, vol. 41, no. 12, pp. 4536-4542.
6. Chervakov D., Bashtanyk P., Burmistr M. Constructional materials based on cross-linked polypropylene reinforced by modified basalt fibers. *Chemistry and Chemical Technology*, 2011, vol. 5, no. 1, pp. 101-105.
7. Chervakov D., Bashtanyk P., Burmistr M. Modified polypropylene with improved complex of physical-mechanical properties. *Mechanics of Composite Materials*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 1-8.
8. Zhou Chun Hui, Keeling J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 74, pp. 3-9.
9. Tolinski M., *Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO*. Elsevier, Burlington, 2009. 281 p.
10. Giro-Paloma J., Rayon E., Roa J.J., Martinez M., Fernandez A.I. Effect of the filler on the nanomechanical properties of polypropylene in contact with paraffinic phase change material. *European Polymer Journal*, 2015, vol. 63, pp. 29-36.
11. Jamekhorshid A., Sadrameli S.M., Farid M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 2014, vol. 31, pp. 531-542.