

УДК 678.742.046

САЙТАРЛЫ С.В.\*, ПЛАВАН В.П.\*, ХАДЖИ А.О.\*, САВЧЕНКО Б.М.\*,  
ПУШКАРЕВ Ю.Н.\*\*

\*Киевский национальный университет технологий и дизайна

\*\*Одесский национальный политехнический университет

### ФИЗИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ЭЛАСТОМЕРОМ ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

**Цель.** Изучение основных закономерностей изменения эксплуатационных свойств смеси полиолефинов с эластомером в зависимости от количества наполнителя.

**Методика.** В качестве наполнителя смеси полипропилена (ПП) с пропилен-октенблоксополимером «Vistamaxx 6202» использовали концентрат кальцита марки ИТК. Изучали показатели плотности, твердости, прочности и относительного удлинения полученных композиций, а также показатель текучести расплава (ПТР) смесей с содержанием «Vistamaxx» в пределах 0-100 % масс, содержание кальцита варьировали от 0 до 40 % масс.

**Результаты.** Изучено влияние количества кальцита на свойства смеси полимеров. Показано, что увеличение количества наполнителя в смеси до 30 % приводит к повышению показателя текучести расплава практически до исходных значений, что обеспечивает возможность переработки смеси указанного состава традиционным для полипропилена технологическим способом. Увеличение количества наполнителя до 30 % в присутствии пропилен – октен блок сополимера «Vistamaxx 6202» в полимерной композиции повышает способность смеси полимеров к деформации при незначительном снижении прочности.

**Научная новизна.** Разработан новый состав полимерной композиции с улучшенными эксплуатационными свойствами.

**Практическая значимость.** Увеличение наполненности полимерных материалов без ущерба для эксплуатационных свойств создает возможности для снижения производственных затрат.

**Ключевые слова:** полипропилен, эластомер, смесь, кальцит, наполнение, модификация, свойства.

Эффективным способом улучшения эксплуатационных свойств полимеров является их модификация различными наполнителями. Сочетание полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с совершенно новыми эксплуатационными свойствами: введение наполнителей в полимерные материалы способствует их механической прочности и твердости, снижению себестоимости; обеспечивает придание специальных свойств [1]. Наполнители вводят для изменения адгезионной способности полимеров, их фрикционных свойств, электрофизических характеристик, теплопроводности и многих других. Например, для придания огнестойкости в полимерные материалы в качестве антипиренов вводят минеральные наполнители – глины, углеродные нанотрубки, гидроксиды магния, алюминия, оксиды кремния, титана и др. [2-3].

Влияние дисперсного наполнителя на механические и прочие свойства полимерных материалов в значительной степени зависит от его свойств. При концентрациях наполнителя, превышающих оптимальную, возможно снижение прочности полимерного материала. Поэтому для целенаправленного создания полимерных композиционных материалов с заданными свойствами путем наполнения необходимо не только знать характеристики наполнителей, но и иметь представление об основных закономерностях изменения свойств полимерных материалов в зависимости от количества и природы наполнителя.

**Постановка задачі.** Изучение основных закономерностей изменения эксплуатационных свойств смеси полиолефинов в зависимости от количества наполнителя.

**Результаты исследования.** Для наполнения полиолефинов и поливинилхлоридов широко используются дисперсные минеральные наполнители в виде тонко - и среднedisперсных фракций. Например, в ПП, используемый для производства пластмассовой мебели, вводят до 20 % мела [4]. Также для физической модификации полиолефинов с целью повышения эксплуатационных свойств используют различные эластомеры [5].

Для облегчения введения наполнителя в составе смеси с ПП использовали пропилен-октеновый блоксополимер «Vistamaxx 6202» (Exxon Mobil), который состоит преимущественно из изотактического полипропилена с нерегулярным распределением полиэтилена (15 %). По информации производителя [6], эластомеры на основе пропилена Vistamaxx™ могут использоваться для создания жесткой упаковки, контейнеров для напитков и продуктов питания, в составе строительных материалов и потребительских товаров.

В качестве объекта исследования выбраны смеси ПП марки 21030 (Россия), характеристики которого приведены в табл.1, с «Vistamaxx 6202» (табл. 2) и концентратом кальцита марки 1ТК (ООО«Техноком») с размером частиц 2,5 мк (max 20 мк– 1,5%) в качестве наполнителя.

Таблица 1.

**Характеристики ПП марки 21030 (ГОСТ 26996-86)**

| Характеристика                                   | Значение |
|--|----------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                     | 921      |
| ПТР, г/10 мин                                    | 2,5-4    |
| Прочность при разрыве, МПа, не менее             | 11,3     |
| Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 500      |
| Предел текучести при растяжении МПа, не менее    | 30       |

Таблица 2.

**Характеристики пропилен-октенового блоксополимера «Vistamaxx 6202»**

| Характеристика                         | Метод определения | Значение |
|--|-------------------|----------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>           | ASTM D1505        | 863      |
| ПТР (190 °С; 2,16 кг), г/10 мин        | ASTM D1238        | 9,1      |
| Содержание этилена, %                  | ExxonMobilMethod  | 15       |
| Твердость по Шору А, усл.ед.           | ASTM D2240        | 66       |
| Относительное удлинение при разрыве, % | ASTM D638         | ≥2000    |
| Прочность при разрыве, МПа             |                   | >5,5     |

Полимерные композиции для исследования получали механическим смешением исходных компонентов и далее гранулировали стренговым способом на экструдере ЧП-27х30 при температурах по зонам 155-210-200-200 °С и частоте вращения шнека 45 об /мин.

Изучали показатели плотности, твердости по Шору А., а также прочности и относительного удлинения смесей ПП с содержанием «Vista maxx» в пределах 0-100% масс, содержание концентрата кальцита (КК) варьировали от 0 до 40 % (табл. 3).

Таблица 3.

Состав образцов полимерных материалов

| № образца | Содержание в смеси, % |                |                     | Твердость по Шору А, у.е. |
|-----------|-----------------------|----------------|---------------------|---------------------------|
|           | ПП марки 21030        | Vistamaxx 6202 | Концентрат кальцита |                           |
| 1         | 80                    | 20             | –                   | 97                        |
| 2         | 70                    | 30             | –                   | 98                        |
| 3         | 60                    | 40             | –                   | 99                        |
| 4         | 20                    | 40             | 40                  | 98                        |
| 5         | 80                    | 10             | 10                  | 98                        |
| 6         | 60                    | 20             | 20                  | 76                        |
| 7         | 40                    | 30             | 30                  | 96                        |
| 8         | 100                   | -              | –                   | 97                        |
| 9         | 40                    | 60             | –                   | 97                        |
| 10        | -                     | 100            | –                   | 98                        |

Плотность смесей определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69. Зависимость плотности от содержания ПП в смеси приведена на рис.1.

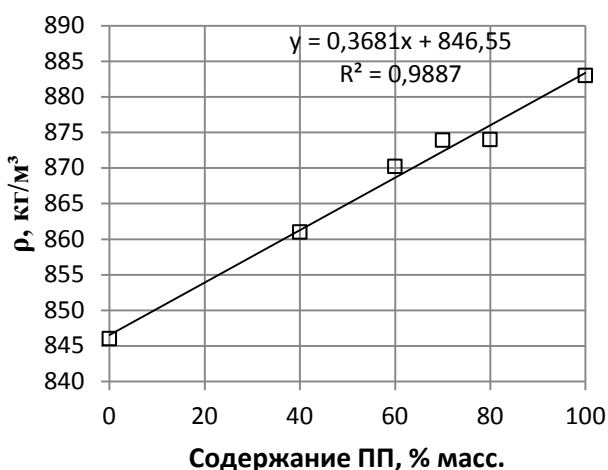


Рис. 1. Зависимость плотности смеси полимеров от содержания ПП

Приведенные данные показывают практически аддитивную зависимость плотности смесей ПП с эластомером от состава. Введение в композицию концентрата кальцита (КК) в качестве наполнителя существенно повышает плотность композиции (рис. 2).

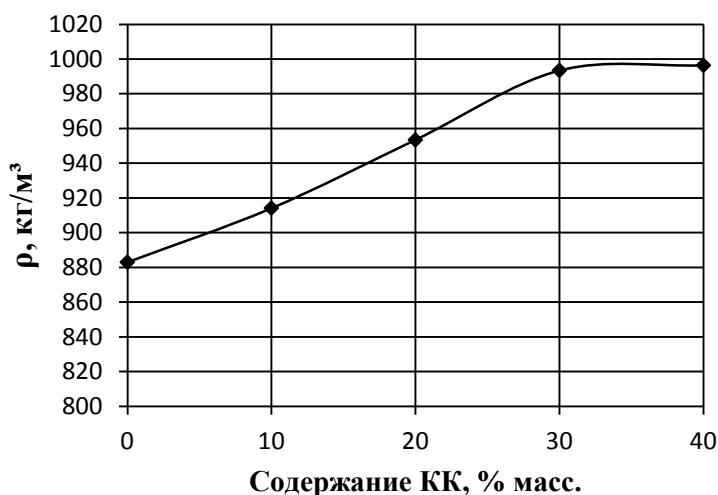


Рис. 2. Зависимость плотности наполненных композиций от содержания КК

Значения твердости по Шору А определяли по сопротивлению образца погружению в него индентора по ГОСТ 263-75 с помощью прибора ТИР-1. Твердость модифицированных образцов, полученных из смесей с содержанием «Vistamaxx» 20-40% масс. практически не отличается от твердости образцов не модифицированного ППи составляет 97-99 ед. (табл. 3), в отличие от образцов чистого «Vistamaxx», твердость которого составляет 76 ед. Присутствие КК в смеси не оказывает значительного влияния на показатель твердости.

Способность материалов к переработке принято оценивать по ПТР. Определение ПТР регламентируется ГОСТ 11645-73 с использованием прибора ИИРТ. ПТР определяли при различных температурах (190–230 °С), при нагрузке 2,16 кгс и времени выдержки 5 минут. Зависимости значений ПТР для смесей с различным содержанием наполнителя при температуре 190-230°С приведены на (рис.3).

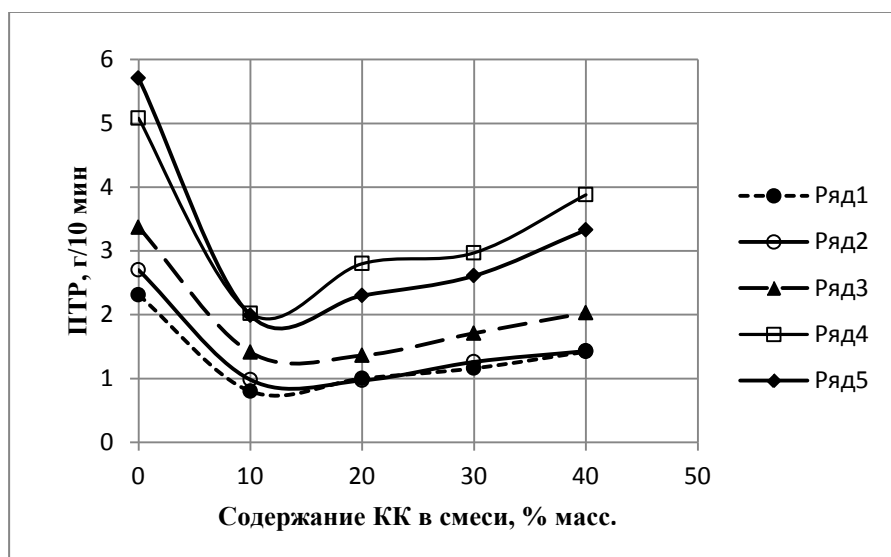


Рис. 3. Влияние содержания КК на ПТР смеси полимеров при температурах: 1 – 190; 2 – 200; 3 – 210; 4 – 220; 5 – 230 °С

Введение наполнителя приводит к снижению ПТР, увеличение количества наполнителя в смеси полимеров до 40 % обеспечивает возрастание ПТР практически до исходных значений для смеси (рис. 3). Это свидетельствует о том, что смесь полимеров указанного состава может перерабатываться традиционным для полипропилена способом.

Относительное удлинение образцов чистого «Vistamaxx» составляет  $\geq 2000\%$ . В смесях «Vistamaxx» и ПП относительное удлинение резко увеличивается с повышением содержания «Vistamaxx», при этом прочность при разрыве снижается (рис. 4). С увеличением содержания концентрата кальцита в смеси полимеров до 30 % показатель относительного удлинения образцов увеличивается, одновременно снижается предел прочности при разрыве, при последующем увеличении содержания концентрата кальцита в смеси полимеров до 40 %, характер зависимостей изменяется (рис. 4).

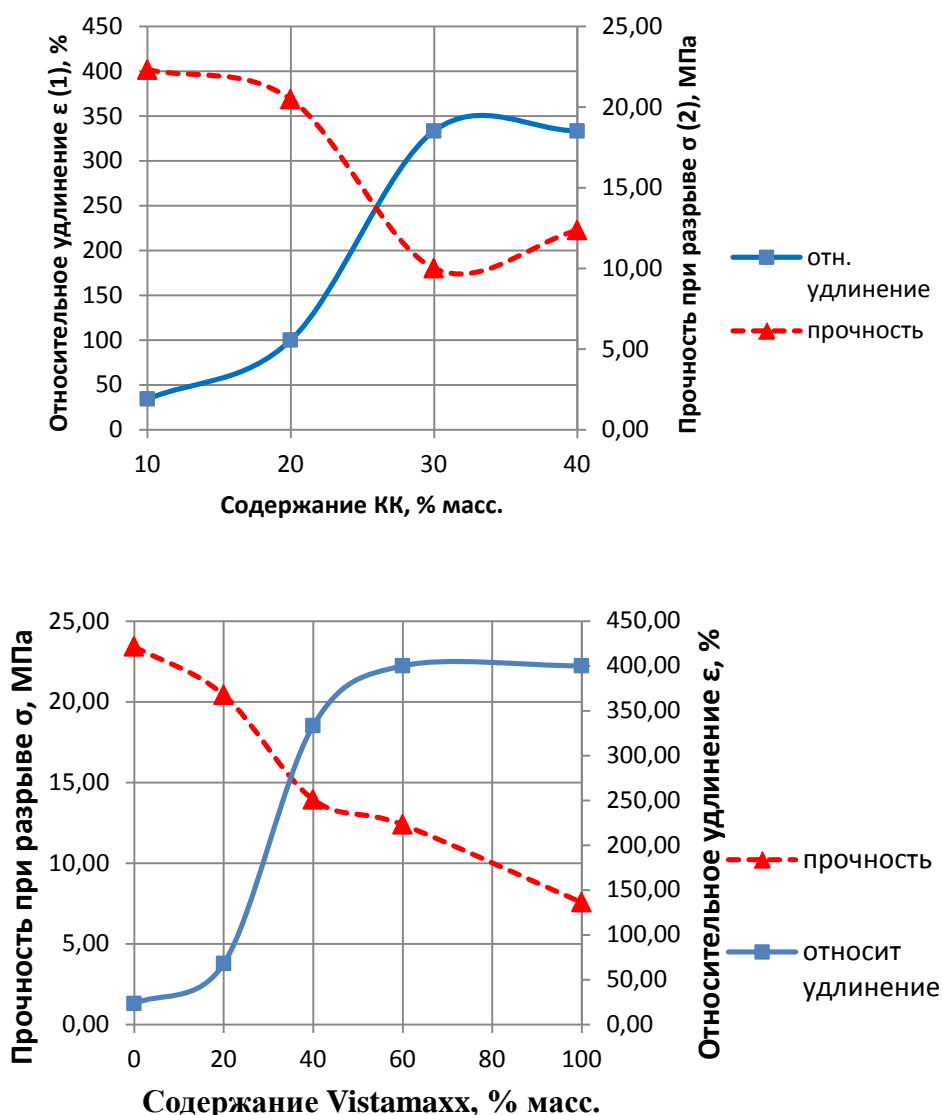


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения и предела прочности при разрыве наполненных композиций от содержания концентрата кальцита и эластомера

Механические свойства полимеров можно разделить на деформационные и прочностные свойства. Важнейшими из деформационных свойств являются упругость, эластичность, т.е. способность тела восстанавливать форму и размеры после прекращения действия внешних сил. Количественно упругость и эластичность оцениваются модулем упругости  $E$ , который определяется согласно закону Гука:  $\sigma = E \cdot \varepsilon$ , где  $\sigma$  - механическое напряжение, МН/м<sup>2</sup> (МПа);  $\varepsilon$  - относительная деформация, % [7]. На рис.5 приведены зависимости модуля упругости от содержания концентрата кальцита и эластомера в полимерной композиции.

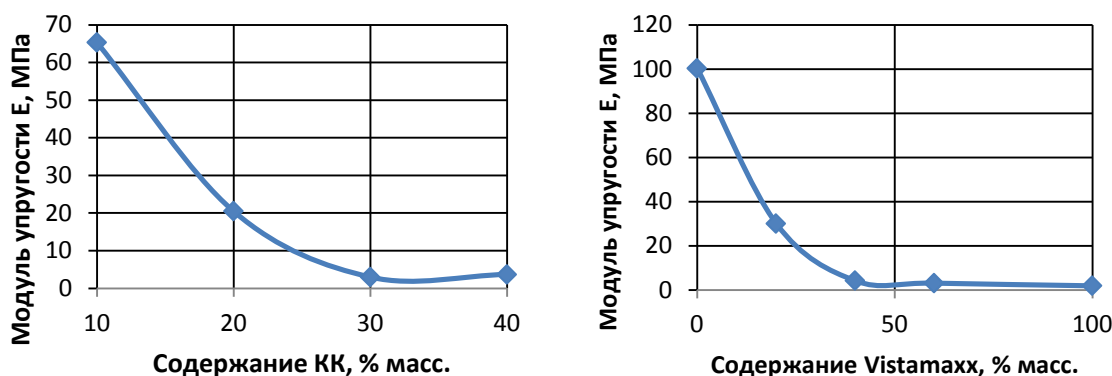


Рис. 5. Зависимость модуля упругости  $E$  (МПа) от содержания концентрата кальцита и эластомера в смеси полиолефинов

Как видно из приведенных данных, увеличение количества как наполнителя в смеситак и эластомера, приводит к снижению модуля упругости. Известно, что введение частиц минерального наполнителя приводит к повышению модуля упругости наполненной композиции по сравнению с модулем исходного полимера [7]. Наблюдаемое снижение модуля упругости вероятно обусловлено присутствием эластомера в полимерной композиции. Таким образом, увеличение количества наполнителя до 30 % в присутствии пропилен-октенблоксополимера «Vistamaxx 6202» в полимерной композиции повышает способность смеси полимеров к деформации при некритичном снижении прочности.

**Выводы.** Предложен метод модификации полиолефинов путем наполнения концентратом кальцита в присутствии эластомера пропилен-октенблоксополимера «Vistamaxx 6202». Показано, что присутствие эластомера в смеси позволяет увеличить количество наполнителя в полимерной композиции до 30%. Это обеспечивает повышение ПТР практически до исходных значений, что создает возможность переработки смеси полимеров указанного состава традиционным для ПП технологическим способом. Кроме того, увеличение количества наполнителя до 30% в смеси полимеров повышает способность смеси полимеров к деформации при некритичном снижении прочности. Увеличение наполненности полимерных материалов без особого ущерба для эксплуатационных свойств создает возможности для снижения производственных затрат. Окончательный вывод о влиянии количества наполнителя на эксплуатационные свойства смеси полиолефинов с эластомером можно будет сделать после дополнительных исследований морфологии наполненных смесей.

### Список использованной литературы

1. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс: Перевод с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 462с.
2. Flame Retardants. Polymer Blends, Composites and Nanocomposites / Ed. by Visakh P.M.; Arao Y. – Switzerland: Springer Int. Publ., 2015. – 314 p.
3. Kashiwagi T. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration / Kashiwagi T., Du F.M., Winey K.I., Groth K.A., Shields J.R., Bellayer S., Kim H., Douglas J.F. // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – № 2. – P. 471-481.
4. Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций / Ней Зо Лин, М. Н. Аверьянова, В. С. Осипчик, Т. П. Кравченко // Успехи в Химии и Химической технологии. –2014.– Том XXVIII. – №3. - С.55-57.
5. Свойства смесей полипропилена с высокостирольным блок-сополимером стирола и бутадиена / А. В. Лобанов, Бен Фтима Сухейл, А. А. Алексеев, В. С. Осипчик// Успехи в Химии и Химической технологии. – 2012. – Том XXVI. – № 4. – С. 28-31.
6. <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/yourindustry/polymer-modification-compounding-vistamaxx-go-maxx-go.aspx>
7. Промышленные полимерные композиционные материалы. Пер. с англ./ Под ред. П. Т. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с.

### ФІЗИЧНА МОДИФІКАЦІЯ СУМІШІ ПОЛІПРОПІЛЕНА З ЕЛАСТОМЕРОМ ДИСПЕРСНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

САЙТАРЛИ С.В., ПЛАВАН В.П., ХАДЖИ А.О., САВЧЕНКО Б.М.

*Київський національний університет технологій та дизайну*

ПУШКАРЬОВ Ю.М.

*Одеський національний політехнічний університет*

**Мета.** Вивчення основних закономірностей зміни експлуатаційних властивостей суміші поліолефінів з еластомером в залежності від кількості наповнювача.

**Методика.** В якості наповнювача суміші поліпропілена (ПП) з пропілен-октенблоксopolімером «Vistamaxx 6202» використовували концентрат кальциту марки 1ТК. Вивчали показники густини, твердості, міцності і відносного подовження отриманих композицій, а також показник текучості розплаву (ПТР) сумішей з вмістом «Vistamaxx» у межах 0-100 % мас, вміст крейди варіювали від 0 до 40 %.

**Результати.** Вивчено вплив кількості концентрату кальциту на властивості суміші полімерів. Показано, що збільшення кількості наповнювача у суміші до 30% призводить до підвищення показника текучості розплаву практично до вихідних значень, що забезпечує можливість переробки суміші зазначеного складу традиційним для поліпропілену технологічним способом. Збільшення кількості наповнювача до 30% в присутності пропілен-октенблоксopolімеру «Vistamaxx 6202» в полімерній композиції поліпшує здатність суміші полімерів до деформації при некритичному зниженні міцності.

**Наукова новизна.** Розроблено новий склад полімерної композиції з поліпшеними експлуатаційними властивостями.

**Практична значимість.** Збільшення наповненості полімерних матеріалів без шкоди для експлуатаційних властивостей створює можливості для зниження виробничих витрат.

**Ключові слова:** *поліпропілен, еластомер, суміш, кальцит, наповнення, модифікація, властивості.*

## **PHYSICAL MODIFICATION OF POLYPROPYLENE-ELASTOMER BLENDS WITH DISPERSED FILLER**

SAITARLYS.V., PLAVAN V.P., KHADGY A.O., SAVCHENKO B. M.

*Kyiv National University of Technologies and Design*

PUSHKAREV YU. N.

*Odessa National Polytechnic University*

**Purpose.** The study of basic principles of service properties of polyolefin blends with elastomer depending on filler level.

**Methodology.** Calcite concentrate of 1TK trademark was used as the filler of blend of polypropylene (PP) with propylene-octene block copolymer «Vistamaxx 6202». The following indicators of obtained compositions were studied: density, hardness, strength and extension coefficient, and melt flow index (MFI) of blends containing «Vistamaxx» to the extent of 0-100 % of mass; calcite mass content was varied from 0 to 40%.

**Findings.** The influence of calcite amount on the properties of polymer blends was studied. It has been shown that raising the filler level in the polymer blend up to 30% results in the increasing of melt fluidity indicator almost to the initial value, which makes it possible to process the polymer blend of the above mentioned composition in the traditional for polymers technological way. Increase of the filler amount up to 30% by «Vistamaxx 6202» propylene-octene block copolymer in a polymer compound improves polymer blend's deformability with uncritical strength loss.

**Originality.** A new formulation of polymer composition with advanced service properties has been developed.

**Practical value.** Increased filling of polymer materials with no negative impact on their service properties provides an opportunity for cost reduction.

**Keywords:** *polypropylene, elastomer, blend, calcite, filling, modification, properties.*