

Влияние способа переработки на теплостойкость вторичного блок-сополимера пропилена и этилена, наполненного рисовой шелухой

А. Р. Садритдинов, Е. М. Захарова, А. А. Псянчин,
А. Г. Хуснуллин, В. П. Захаров

Разработаны полимерные композиты на основе вторичных термопластичных полимеров, наполненных биоразлагаемыми компонентами растительного происхождения. Изучены закономерности изменения теплостойкости полимерных композитов на основе вторичного блок-сополимера пропилена и этилена, и рисовой шелухи, подвергнутых переработке методами литья под давлением и прессования. Показано, что наполнение вторичного полимера рисовой шелухой приводит к увеличению теплостойкости композитов, которая характеризуется ростом температуры изгиба под нагрузкой, температуры размягчения по Вика и термостойкостью в инертной атмосфере. По сравнению с методом литья под давлением, переработка полимерных композитов прессованием позволяет получить более теплостойкие пластмассовые изделия. Это обусловлено различной степенью кристалличности полимерной фазы. Высокая скорость охлаждения расплава полимерного композита в процессе заполнения литьевой формы не обеспечивает время, необходимое для соответствующего изменения конформации макромолекул и формирования кристаллической фазы. Как следствие, увеличение содержания аморфной фазы вторичного блок-сополимера пропилена и этилена снижает теплостойкость опытных образцов.

Ключевые слова: вторичный блок-сополимера пропилена и этилена, рисовая шелуха, температура изгиба под нагрузкой, температура размягчения по Вика, термогравиметрический анализ, кристалличность.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-11-32-38

Введение

Объемный рост полимерных отходов и возрастающие требования к биоразлагаемости пластмассовых изделий приводит к необходимости разработки композитов на основе вторичного полимерного сырья, наполненного компонентами растительного происхождения [1, 2]. Основную долю полимерных отходов составляют полиэтилен и полипропилен, которые используют в промышленности для производства широкого спектра пластмассовых изделий [3, 4]. Переработка полиолефиновых термопластов при высоком сдвиговом напряжении и температуре приводит к ухудшению структурных и механических свойств изделий на их основе [5, 6].

В качестве наполнителя растительного происхождения, позволяющего снизить стоимость

пластмассовых изделий и уменьшить в них долю трудноразлагаемого синтетического полимера, широко используется рисовая шелуха. Рисовая шелуха устойчива к влаге, доступна, способна к биоразложению под действием факторов внешней среды, а получаемые композиты более прочны и стабильны по сравнению с древесно-наполненными аналогами [7 – 9]. Композиты из натуральных волокон в основном изготавливают методами экструзии и литья под давлением. Такие композиты испытывают значительные напряжения в процессе деформации под действием приложенной на расплав сдвиговой нагрузки. Как следствие, анализ характеристик течения расплава композитов помогает определить оптимальное соотношение наполнителя и полимерной матрицы [10]. Исследования реологии вторичных термопластов свидетельствует о существенном изменении физико-механических

свойств при многократных циклах переработки [11 – 16].

Цель работы — изучение закономерностей изменения теплостойкости полимерных композитов на основе вторичного блок-сополимера пропилена и этилена, наполненного рисовой шелухой, подвергнутых переработке методами литья под давлением и прессования.

Методика эксперимента

Используемый в работе вторичный блок-сополимер пропилена и этилена (далее — вторичный полипропилен) представляет собой полимер, полученный дроблением вышедших из эксплуатации пластмассовых изделий, произведенных методом литья под давлением (первичный полипропилен марки 8348, ТУ 20.16.51-136-05766801-2015, показатель текучести расплава при 2,16 кг и 230 °С 38 – 50 г/10 мин). В качестве наполнителя растительного происхождения использовали рисовую шелуху с содержанием от 2 до 30 массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. полимера.

Компаундирование многокомпонентной смеси проводили в смесительной камере с винтообразными роторами смесительного оборудования Plastograph EC (Brabender, Германия). Скорость вращения роторов составляла 30 об/мин, первоначальная температура в смесительной камере — 180 °С, продолжительность смешения — 15 мин. Продолжительность смешения выбрана исходя из стабилизации величины крутящего момента в процессе компаундирования, что свидетельствует о максимальной в условиях эксперимента степени гомогенизации расплава.

Опытные образцы получали двумя методами. Методом литья под давлением согласно ГОСТ 12019 на инжекционной формовочной машине Babyplast 6/10P (Cronoplast S.L., Италия) при температуре по зонам 225, 235 и 220 °С, давлении впрыска 65 бар, скорости впрыска 30 %, усилие смыкания 3,5 МПа. Температура подачи охлаждающей воды в пресс-форму составляла 12 °С, время выдержки в пресс-форме 10 с. Методом прессования согласно ГОСТ 12019 на гидравлическом прессе Auto MH-NE (Carver, США) при 210 °С и выдержке под давлением 1,3 МПа в течение 3 мин.

Теплостойкость полимерных композитов описывали температурой изгиба под нагрузкой (1,8 МПа) согласно ГОСТ 32657 и температурой размягчения по Вика согласно ГОСТ 15088 на приборе VICAT/HTD Тестер (Gotech Testing Machines, Тайвань). Термическую устойчивость определя-

ли в процессе термогравиметрического анализа в интервале температур 25 – 1000 °С при скорости нагрева 5 град/мин в среде азота на приборе TGA 209 F1 Libra (NETZSCH, Германия). Для проведения анализа использовали тигли из оксида алюминия объемом 100 мкл. Метод позволяет определить с точностью до 1 °С следующие теплофизические показатели: T_n — температуру начала разложения; T_1 , T_5 — температуры, соответствующие снижению массы образца на 1 и 5 %, соответственно. Исследование теплоты плавления и кристаллизации проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 214 NETZSH Polyma (NETZSCH, Германия) в температурном диапазоне 30 – 250 °С при скорости сканирования 10 град/мин. Степень кристалличности полимера χ рассчитывали по формуле:

$$\chi = \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H_0} \right) \cdot 100\%,$$

где ΔH_i — удельная теплота плавления в расчете на содержание i -го полимера в образце; $\Delta H_0 = -147$ Дж/г — удельная теплота плавления полностью кристаллического полипропилена.

Обсуждение результатов

Полученные результаты показали, что использование рисовой шелухи позволяет увеличить теплостойкость пластмассовых изделий на основе вторичного полипропилена (рис. 1). Введение в полимер органического наполнителя приводит к повышению температуры изгиба под нагрузкой, величина которой возрастает с 54,4 °С для вторичного полипропилена до 62,2 °С для полимерного композита с 30 м.ч. рисовой шелухи, полученного методом литья под давлением. Переработка полимерных композитов методом прессования позволяет получить образцы с более высокой температурой изгиба под нагрузкой и, как следствие, повышенной теплостойкостью. В этом случае температура изгиба под нагрузкой для вторичного полипропилена без наполнителя составляет 58,6 °С, а с 30 м.ч. наполнителя — 62,7 °С (рис. 1).

В процессе наполнения вторичного полипропилена рисовой шелухой происходит увеличение температуры размягчения по Вика (рис. 2). Температура размягчения по Вика вторичного полипропилена, переработанного методом литья под давлением, составляет 145,5 °С. При добавлении в полимер 30 м.ч. рисовой шелухи этот показатель достигает 148,4 °С. Переработка полимерных композитов методом прессования позволяет получить

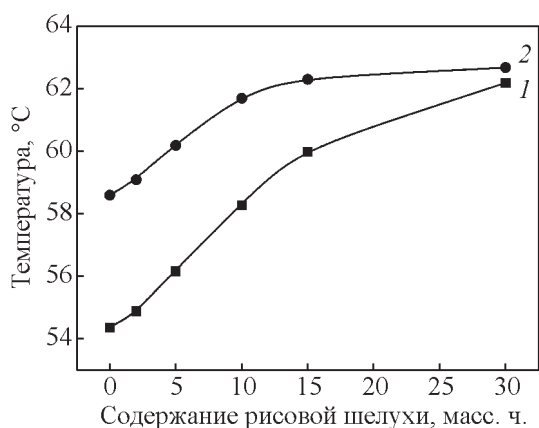


Рис. 1. Температура изгиба под нагрузкой полимерных композитов, переработанных методами: 1 — литья под давлением, 2 — прессования.

Fig. 1. Temperature of bending under load of polymer composites processed by: 1 — injection molding, 2 — pressing.

опытный образец, характеризующийся более высокой температурой размягчения по Вика (рис. 2а). В этом случае, анализируемый показатель для вторичного полипропилена составляет 146,6 °С и повышается до 150,5 °С для образца, содержащего 30 м.ч. рисовой шелухи. Увеличение нагрузки на опытный образец в процессе исследования с 10 до 50 Н приводит к снижению температуры по Вика (рис. 2б). При этом сохраняется увеличение этого показателя в процессе наполнения вторичного полипропилена рисовой шелухой, а также при переходе от переработки полимерных композитов методом литья под давлением к прессованию. Из рис. 2, видно, что при повышении нагрузки в процессе определения температуры по Вика с 10 до 50 Н устойчивость к температурному воздействию полимерных композитов, переработанных методом прессования, проявляется в большей степени. При определении температуры размягчения по Вика при нагрузке 10 Н, образцы, полученные прессованием, по сравнению с литьем под давлением, имеют значения выше на 1,1 %. В то же время при нагрузке на полимерный композит 50 Н температура размягчения по Вика в процессе переработки методом прессования по сравнению с литьем под давлением в среднем увеличивается на 10 %.

Увеличение термической стабильности полимерных композитов, наполненных рисовой шелухой, также подтверждается результатами термогравиметрического анализа (табл. 1). Наполнение вторичного полипропилена рисовой шелухой увеличивает температуру начала разложе-

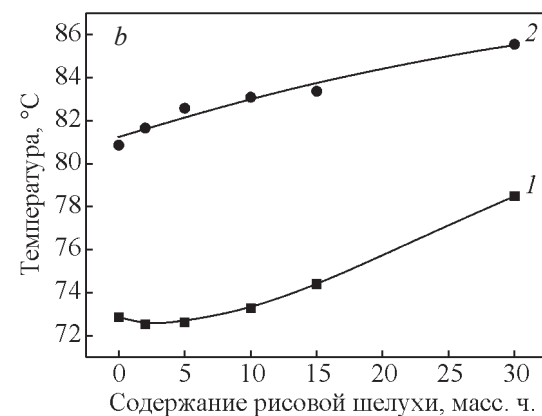
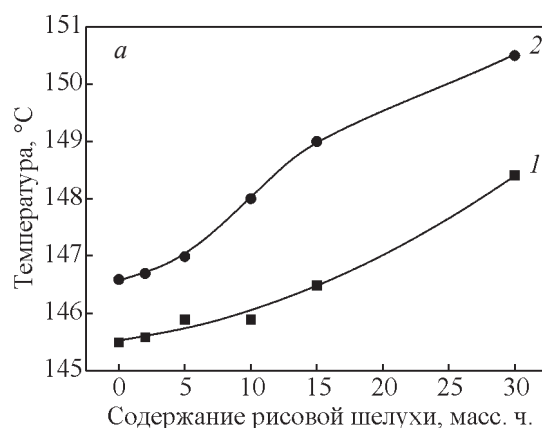


Рис. 2. Температура размягчения по Вика (нагрузка 10 Н (а), 50 Н (б)) полимерных композитов, переработанных методами: 1 — литья под давлением, 2 — прессования.

Fig. 2. Vicat softening temperature (load 10 N (a), 50 N (b)) of polymer composites processed.

ния на 16 – 26 °С, а также значение температуры, при которой происходит разложение 1 % и 5 % массы опытного образца.

Увеличение содержания наполнителя от 2 до 30 м.ч. практически не влияет на температуру начала разложения полимерного композита T_n (219 – 229 °С). Значения параметров T_1 (241 – 246 °С) и T_5 (262 – 270 °С) для исследуемых композитов также находятся в достаточно узком интервале (табл. 1). Образцы композитов с содержанием наполнителя менее 30 м.ч. не содержат летучих компонентов. При высоком содержании рисовой шелухи количество летучих примесей, удаляемых из продукта при температурах менее 100 °С, составляет 0,1 %. (табл. 1). Термическая деструкция полимерных композитов представляет двухстадийный процесс:

Таблица 1

Параметры термического разложения полимерных композитов, полученных методами литья под давлением и прессования

Table 1

Parameters of thermal decomposition of polymer composites obtained by injection molding and pressing

Метод	Содержание рисовой шелухи, м.ч.	Содержание летучих примесей, %	Температура начала разложения, T_n , °C	T_1 , °C	T_5 , °C	Остаток, %	
						400 °C	600 °C
Литье под давлением	0	0	208	242	257	7,0	1,0
	2	0	220	244	265	7,3	2,1
	5	0	222	248	264	7,8	2,8
	10	0	229	245	262	8,6	3,7
	15	0	225	245	266	10,2	4,8
	30	0,2	226	249	266	11,4	6,1
Прессование	0	0	203	240	258	7,4	1,3
	2	0	220	241	262	7,8	2,1
	5	0	221	246	264	7,9	2,4
	10	0	219	242	264	8,3	4,1
	15	0	229	243	268	9,5	5,3
	30	0,1	229	241	270	11,7	6,0

T_1, T_5 — температуры, соответствующие снижению массы образца на 1 и 5 %, соответственно.

основное разложение (на 88 – 92 %) образца происходит в области температур от T_n до 380 – 400 °C; интервалу температур 400 – 600 °C соответствует снижение массы образца примерно на 5 – 6 % (табл. 1).

С ростом содержания наполнителя в композите от 2 до 30 м.ч. увеличивается доля продукта, оставшегося после нагрева образца до 400 °C (с 7,8 до 11,7 %) и 600 °C (с 2,1 до 6,0 %) (табл. 1), причем зависимость остатка от содержания наполнителя является линейной. Таким образом, количество остатка продукта после нагрева определяется содержанием рисовой шелухи в опытном образце.

Анализ результатов термогравиметрического анализа полимерных композитов, полученных методом прессования и литья под давлением (табл. 1) свидетельствуют о том, что способ переработки практически не влияет на термическую устойчивость получаемых пластмассовых изделий.

В качестве показателя, характеризующего изменения надмолекулярной структуры полимерных композитов в зависимости от состава и способа переработки, использована степень кристалличности полимерной фазы. Степень кристалличности вторичного полипропилена, переработанного методом литья под давлением, составляет 62 % (рис. 3). Наполнение полимера рисовой шелухой в количестве 2 м.ч. и 5 м.ч., повышает степень кристалличности до 63 % и 66,9 %, соответствен-

но. Дальнейший рост степени наполнения рисовой шелухой способствует снижению содержания кристаллической фазы в полипропилене, которая достигает 61,6 % для композита с 30 м.ч. наполнителя. Аналогичная зависимость степени кристалличности полимерной фазы от состава композита наблюдается и для образцов, переработанных ме-

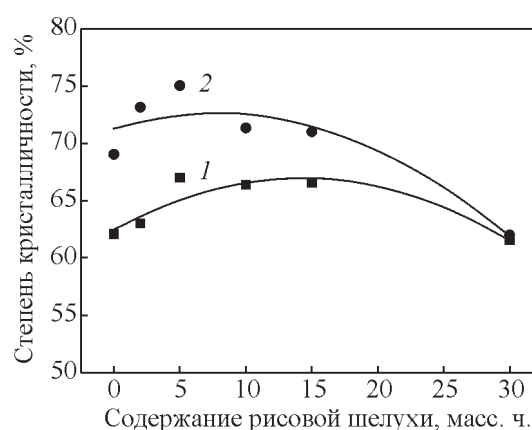


Рис. 3. Степень кристалличности полимерной фазы в композитах, переработанных методами: 1 — литья под давлением, 2 — прессования.

Fig. 3. The degree of crystallinity of the polymer phase in composites processed by: 1 — injection molding, 2 — pressing.

тодом прессования (рис. 3). В этом случае вторичный полипропилен характеризуется содержанием кристаллической фазы на уровне 69 %, а при увеличении содержания наполнителя степень кристалличности проходит через максимум и снижается до 62 % при содержании 30 м.ч. рисовой шелухи. Очевидно, что меньшая степень кристалличности полимерных композитов, переработанных методом литья под давлением, обусловлена высокой скоростью охлаждения расплава в процессе его впрыска в охлаждаемую пресс-форму. В результате релаксационных процессов, протекающих в расплаве полипропилена, степень кристалличности ниже, по сравнению с переработкой методом прессования, когда скорость охлаждения расплава значительно ниже. Из рис. 3 видно, что при увеличении степени наполнения вторичного полипропилена рисовой шелухой снижается влияние способа переработки полимерных композитов на содержание кристаллической фазы полипропилена.

Таким образом, наполнение вторичного полипропилена рисовой шелухой приводит к увеличению теплостойкости полимерных композитов, которая характеризуется температурой размягчения по Вика, температурой изгиба под нагрузкой и по данным термогравиметрического анализа. По сравнению с методом литья под давлением, переработка полимерных композитов методом прессования позволяет получить более теплостойкие пластмассовые изделия. Очевидно, что это обусловлено различной степенью кристалличности полимерной фазы. Высокая скорость охлаждения расплава полимерного композита в процессе заполнения литьевой формы снижает время, необходимое для соответствующего изменения конформации макромолекул и формирования кристаллической фазы. Как следствие, увеличение содержания аморфной фазы в полипропилене снижает теплостойкость опытных образцов.

Выводы

Наполнение вторичного полипропилена рисовой шелухой до 30 м.ч. повышает теплостойкость полимерных композитов, что проявляется в увеличении температуры изгиба под нагрузкой на 7,8 °С, для образцов, полученные литьем под давлением и на 3,8 °С прессованием, температуры по Вика на 5,6 °С литьем под давлением, на 4,7 °С прессованием при нагрузке 50 Н, а также температуры начала разложения на 16 – 26 °С.

По сравнению с методом литья под давлением, переработка полимерных композитов прессова-

нием позволяет дополнительно повысить теплостойкость пластмассовых изделий, что, очевидно, обусловлено более высокой степенью кристалличности полимерной фазы.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZWU-2020-0027), а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90087 (в части определения надмолекулярной структуры композитов).

Литература/References

1. Oza S., Wang R., Lu N. Thermal and mechanical properties of recycled high-density polyethylene/hemp fiber composites. *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, 2011, vol. 1, no. 5, pp. 31 – 36.
2. Hong H., Li X., Liu H., Zhang H., He H., Xu H., Jia D. Transform rice husk and recycled polyethylene into high performance composites: Using a novel compatibilizer to infiltratively enhance the interfacial interactions. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 253 – 268.
3. Atikler U., Basalp D., Tihminlioglu F. Mechanical and morphological properties of recycled high-density polyethylene filled with calcium carbonate and fly ash. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, vol. 102, no. 5, pp. 4460 – 4467.
4. Chirayil C.J., Joy J., Maria H.J., Krupa I., Thomas S. Polyolefins in automotive industry. In: Al-Ali AlMa'adeed M., Krupa I. (eds) *Polyolefin compounds and materials*. Springer series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham, 2016, pp. 265 – 283.
5. Parmar H.B., Gupta R.K., Bhattacharya S.N. Rheological and molecular properties of organic peroxide induced long chain branching of recycled and virgin high density polyethylene resin. *Polym. Eng. Sci.*, 2009, vol. 49, no. 9, pp. 1806 – 1813.
6. Abad M.J., Ares A., Barral L., Cano J., Diez F.J., García-Garabal S., Ramirez C. Effects of a mixture of stabilizers on the structure and mechanical properties of polyethylene during reprocessing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 92, no. 6, pp. 3910 – 3916.
7. Rahman M.R., Islam M.N., Huque M.M., Hamdan S., Ahmed A.S. Effect of chemical treatment on rice husk (RH) reinforced polyethylene (PE) composites. *BioResources*, 2010, vol. 5, no. 2, pp. 854 – 869.
8. Arjmandi R., Hassan A., Majeed K., Zakaria Z. Rice husk filled polymer composites. *Int. J. Polym. Sci.*, 2015, ID 501471.
9. Chen R.S., Ab Ghani M.H., Ahmad S., Salleh M.N., Tarawneh M.A.A. Rice husk flour biocomposites based on recycled high-density polyethylene/polyethylene terephthalate blend: Effect of high filler loading on

- physical, mechanical and thermal properties. *J. Compos. Mater.*, 2015, vol. 49, no. 10. pp. 1241 – 1253.
10. Habibi M., Najafi S.K., Ghasemi I. Rheological and mechanical properties of composites made from wood flour and recycled LDPE/HDPE blend. *Iran. Polym. J.*, 2017, vol. 26. no. 12, pp. 949 – 956.
 11. Sewda K., Maiti S.N. Effect of bark flour on melt rheological behavior of high density polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, vol. 123, no. 4, pp. 2122 – 2130.
 12. Ogah A.O., Afiukwa J.N., Nduji A.A. Characterization and comparison of rheological properties of agrofiber filled high-density polyethylene bio-composites. *Open J. Polym. Chem.*, 2014, vol. 4, pp. 12 – 19.
 13. Oblak P., Gonzalez-Gutierrez J., Zupancic B., Aulova A., Emri I. Processability and mechanical properties of extensively recycled high-density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, vol. 114, pp. 133 – 145.
 14. Da Costa H.M., Ramos V.D., Rocha M.C. Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion. *Polym. Test.*, 2005, vol. 24, no. 1, pp. 86 – 93.
 15. Jin H., Gonzalez-Gutierrez J., Oblak P., Zupancic B., Emri I. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, vol. 97, no. 11, pp. 2262 – 2272.
 16. Kuram E., Ozcelik B., Yilmaz F. The effects of recycling process on thermal, chemical, rheological, and mechanical properties of PC/ABS binary and PA6/PC/ABS ternary blends. *J. Elastomers Plast.*, 2016, vol. 48, no. 2, pp. 164 – 181.

*Статья поступила в редакцию — 2.03.2021 г.
после доработки — 7.04.2021 г.
принята к публикации — 8.04.2021 г.*

Садритдинов Айнур Радикович — Башкирский Государственный университет (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32), аспирант, специализируется в области высокомолекулярных соединений. E-mail: aynur.sadritdinov@mail.ru.

Захарова Елена Михайловна — Башкирский Государственный университет (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области высокомолекулярных соединений. E-mail: lena991999@mail.ru.

Псянчин Артур Альбертович — Башкирский Государственный университет (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32), аспирант, специализируется в области высокомолекулярных соединений. E-mail: Artps96@yandex.ru.

Хуснуллин Айгиз Гильмутдинович — Башкирский Государственный университет (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32), аспирант, специализируется в области высокомолекулярных соединений. E-mail: aygiz.husnullin@yandex.ru.

Захаров Вадим Петрович — Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (450054, г. Уфа, пр. Октября, 71), доктор химических наук, профессор, Врио председателя, специалист в области высокомолекулярных соединений. E-mail: ZaharovVP@mail.ru.

Influence of the processing method on the heat resistance of the secondary block copolymer of propylene and ethylene filled with rice hulls

A. R. Sadritdinov, E. M. Zakharova, A. A. Psyanchin, A. G. Khusnullin, V. P. Zakharov

Polymer composites based on secondary thermoplastic polymers filled with biodegradable components of plant origin was developed. Repeated thermal and mechanical action on polymers during their processing in the presence of dispersed phase particles leads to a change in the thermophysical and strength characteristics of finished products. The paper studies the regularities of changes in the heat resistance of polymer composites based on a secondary block copolymer of propylene and ethylene, and rice husks, processed by injection molding and pressing. It is shown that filling the secondary polymer with rice hulls leads to an increase in the heat resistance of composites, which is characterized by an increase in the bending temperature under load, Vicat softening temperature, and decomposition temperature during thermogravimetric analysis in an inert atmosphere. Compared to the injection molding method, the processing of polymer composites by pressing makes it possible to obtain more heat-resistant plastic products. Obviously, this is due to the different degrees of crystallinity of the polymer phase. The high cooling rate of the polymer composite melt during the filling of the injection mold reduces the time required for the corresponding change in the conformation of macromolecules and the formation of the crystalline phase. As a consequence, an increase in the content of the amorphous phase of the secondary block copolymer of propylene and ethylene decreases the heat resistance of the prototypes.

Keywords: secondary block copolymer of propylene and ethylene, rice hulls, stress bending temperature, Vicat softening temperature, thermogravimetric analysis, crystallinity.

Sadritdinov Ainur — Bashkir State University (32 Zaki Validi str., Ufa, 450076 RF), postgraduate student, specialist in the field of high-molecular compounds. E-mail: aynur.sadritdinov@mail.ru.

Zakharova Elena — Bashkir State University (32 Zaki Validi str., Ufa, 450076 RF), PhD (Chem), senior researcher, specialist in the field of high-molecular compounds. E-mail: lana991999@mail.ru.

Psyanchin Artur — Bashkir State University (32 Zaki Validi str., Ufa, 450076 RF), postgraduate student, specialist in the field of high-molecular compounds. E-mail: Artps96@yandex.ru.

Khusnullin Aigiz — Bashkir State University (32 Zaki Validi str., Ufa, 450076 RF), postgraduate student, specialist in the field of high-molecular compounds. E-mail: aygiz.husnullin@yandex.ru.

Zakharov Vadim — Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (71 Oktyabrya Ave., Ufa, 450054), Dr Sci (Chem), professor, acting chairman, specialist in the field of high-molecular compounds. E-mail: ZakharovVP@mail.ru.