

Рис. 4. Пример гистограммы, отражающей реальную площадь контакта

При идеальном контакте заготовки с формой гистограмма, подобная изображенной на рис. 4, имела бы вид правильного прямоугольника со сторонами равными единице и площадью под описывающей гистограмму прямой  $S_H = 1$ . Площадь  $S_P$  под кривой, описывающей гистограмму, отражающую реальный контакт заготовки со стенками формы, определяется по упрощенной схеме приведенной на рис. 5.

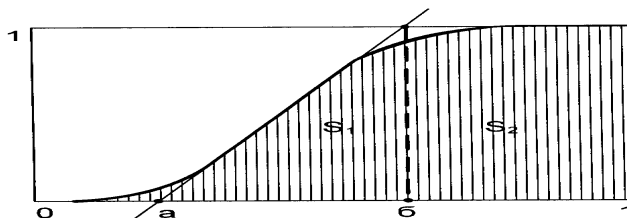


Рис. 5 Схема к расчету площади  $S_P$

$$S_P = S_1 + S_2 = \frac{(b-a) \times 1}{2} + (1-b) \times 1$$

Тогда искомый коэффициент  $K = S_P / S_H$ .

Далее, воспользовавшись уравнением (2), можно проанализировать изменение времени охлаждения изделия  $\tau_0$  в зависимости от качества обработки оформляющих поверхностей формующего инструмента и давления формования. Что, в свою очередь, позволяет повысить производительность процесса формования на 5 – 9 %.

УДК 678

Осама аль Хело, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

This Article is devoted to research of influence of the filler (Calcium carbonate) on technological properties of PP – compositions. The necessity of introducing the additions was shown. For this purpose the effective complex modifier was developed, which application has allowed considerably to improve technological properties of compositions.

Статья посвящена исследованию влияния наполнителя (мела) на технологические свойства ПП-композиций. Была показана необходимость введения добавок. Для этого был разработан эффективный комплексный модификатор, применение которого позволило значительно улучшить технологические свойства композиций.

За последние 10 лет в России и за рубежом [1] были достигнуты определённые успехи в области разработки теории и технологии получения композиционных материалов, дисперсных и армирующих средств, теории неоднородных сред–оптимального армирования, физики и механики деформационного упрочнения и прочности композиционных материалов (КМ) с широким спектром строения, свойств и областей применения.

Из высокодисперсных материалов в качестве наполнителей для КМ наиболее распространён мел, карбонаты калия, натрия, магния, а также - тальк, диоксид титана, графит, т.к. имеется широкая сырьевая база, низкая энергоёмкость их производства, возможность варьирования свойств наполненных материалов в широком диапазоне [2]. Данная работа посвящена разработке композиционного материала на основе полипропилена (ПП) марки каплен, содержащего мел и другие добавки, для достижения высоких физико-механических и эксплуатационных характеристик.

В качестве добавки для улучшения совместимости ПП с наполнителем (мел) использовался жидкий кремнийорганический продукт марки 133-176. В качестве добавки-модификатора для повышения морозостойкости композиций на основе полипропилена вводился сэвилен.

В работах кафедры [3-4] было изучено влияние жидкого кремнийорганического вещества трис-триметилсилоксифенилсилана (ТМСФС) на свойства некоторых полимеров. Большой интерес представляет модифицирующее влияние микродобавок (от 0,2 до 1 масс%) кремнийорганических соединений (силиконовой жидкости, полиэтилсилоксановой смазки и т.п.), при введении которых в ПП вязкость расплава снижается в несколько раз, что позволяет интенсифицировать процесс переработки, понизить температуру формования, использовать менее термостойкие красители. В некоторых работах показано [5], что при модификации полипропилена кремнийорганическими жидкостями в структуре (ПП) появляются по месту третичных углеродородных атомов и по месту двойных связей, всегда имеющихся в небольших количествах в полиолефинах, привитые силоксановые группы.

Также известно, что для повышения морозостойкости композиций полипропилена их модифицируют различными силоксановыми каучуками. В работе использован модификатор сэвилен: благодаря полярному характеру винилацетатных групп при его введении создается адгезия к различным полимерам. Кроме того, мы надеялись улучшить морозостойкость наполненного полипропилена, так как к числу недостатков ПП относится его низкая морозостойкость (около -100 С).

Выбранные добавки удовлетворяют требованиям, предъявляемым к модифицирующим, легирующим веществам: они термодинамически несовместимы с основным полимером, близки по реологическим свойствам и могут перерабатываться при температуре переработки полипропилена - 230°C.

Наполнитель - мел вводился в количестве от 5 до 20 масс. %, ТМСФС от 0,5 до 2 масс. %, сэвилен (СЭВА) – от 5 до 15 масс. %.

В работе показано, что введение мела (15масс%) незначительно увеличивает прочностные свойства ПП: прочность при растяжении от 32 до 36 МПа, а прочность при изгибе от 36 до 42 Мпа, было отмечено, что падают ударная вязкость и удлинение. Введение добавок в наполненный ПП позволило улучшить свойства композита. Наиболее эффективное влияние на прочностные свойства наполненного ПП оказывает введение 1 масс. % ТМСФС и 10 масс. % СЭВА. При этом прочность при растяжении (рис.1) возрастает по сравнению с исходным ПП с 33 МПа до 41 МПа, по сравнению с наполненным на 10%. Тоже самое можно сказать о прочности при изгибе. Она увеличива-

ется с 36 МПа до 52 МПа, т.е. приблизительно на 60% по сравнению с исходным ПП и несущественно по сравнению с наполненным ПП (до 52 МПа). Наблюдалось увеличение относительного удлинения при разрыве, которое, вероятно, можно объяснить образованием мелкосферолитной структуры.

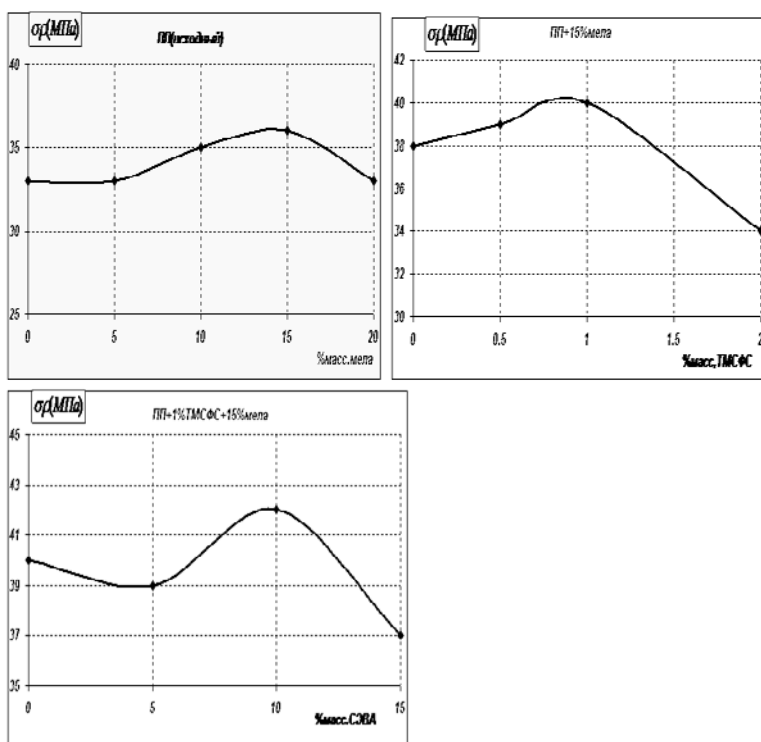


Рис. 1. Изменение прочности при разрыве композиций ПП при введении наполнителей и добавок

Как известно, введение наполнителя приводит к снижению ударной вязкости. Введение модифицирующих добавок позволило сохранить этот показатель на достаточно высоком уровне и даже повысить ударную вязкость с 30 до 37 кДж/м<sup>2</sup>. Литьевые изделия обладают большой неравномерностью физических свойств по сечению. Это объясняется резким охлаждением полимера в форме и плохой его теплопроводностью. Результатом этого является снижение степени кристалличности изделий в наружных слоях, прилегающих к поверхности формы. В работе показано, что введение мела в количестве (15масс%) снижает величину относительного удлинения, что связано с ограничением подвижности макромолекул. В работе показано, что введение мела в количестве (15масс%) снижает величину относительного удлинения, что связано с ограничением подвижности макромолекул.

Введение кремнийорганической добавки в наполненный ПП также снижает величину относительного удлинения, что связано с сшивкой полимера, т.е. структура становится более плотной и меньше подвержена деформации. Это может быть также связано с более равномерным распределением мела при введении большего количества добавки (до 2 масс.%)

При добавлении сэвилена сегменты макромолекулы приобретают дополнительную подвижность, что приводит к увеличению величины относительного удлинения.

При длительно действующих статических или знакопеременных нагрузках особенно проявляются присущие термопластичным полимерам вязкоупругость и кинетический характер разрушения. Поведение этих полимеров при длительных статических нагрузках оценивают по скорости ползучести или скорости релаксации напряжений. Скорость протекания этих процессов определяет долговечность термопластичного полимера.

Свойства ПП в значительной степени зависят от кристалличности и молекулярной массы. Кристалличность, в свою очередь, определяется степенью стереорегулярности. Введение наполнителя нарушает степень стереорегулярности, разрыхляя структуру ПП. При оптических исследованиях структуры ПП мы наблюдали крупносферолитную структуру практически с одинаковым размером сферолитов. Наполнитель-мел входит в межсферолитные участки. При введении СЭВа в ПП в структуре наблюдается наряду с сферолитами существование менее упорядоченной структуры фибриллярного типа. Введение добавки ТМСФС позволило более равномерно распределить мел и сэвилен в структуре ПП, причем характер распределения частиц в этом случае достаточно равномерный – наблюдалась мелкосферолитная структура.

В таблице приведены физико-механические свойства разработанных композиционных материалов на основе наполненного ПП.

Введение мела и модифицирующих добавок позволило увеличить прочность при растяжении с 33 до 42 МПа, прочность при изгибе с 35 до 52 МПа, несколько возросла ударная вязкость с 31 до 37 кДж/м<sup>2</sup>. Введение добавок в наполненный мелом ПП позволило повысить морозостойкость композита. Для исходного ПП после выдержки при – 20 °С в течение 25 суток прочность при растяжении изменилась с 33 до 37 МПа, а для разработанной композиции с 40.5 до 45 МПа. При этом ударная вязкость существенно уменьшилась в исходном ПП: с 30 до 13 для ПП, а для композита лишь с 54 до 40. Прочность при изгибе выросла более существенно, чем другие прочностные показатели: с 36 до 58 для исходного ПП и с 52 до 78 для наполненной и модифицированной композиции.

Таким образом композиционный материал на основе полипропилена наполненного мелом и модифицированного добавками, обладает повышенными физико-механическими характеристиками и повышенной морозостойкостью.

При введении подобранных добавок в наполненный полипропилене увеличиваются прочность при растяжении и изгибе, снижается усадка, улучшаются реологические свойства наполненного ПП – текучесть и перерабатываемость.

Введение сэвилена позволило существенно расширить температурные границы использования композитов на основе наполненного полипропилена: даже после 25 суток выдержки при температуре -20 оС свойства композита не ухудшаются.

**Таблица 1. Физико- механические характеристики композиционных материалов на основе полипропилена**

Показатель Композиция	$\sigma_p$ , МПа	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{изгиба}$ , МПа	L, %	Усад- ка,%	ПТР, Г/10мин	P, г/см <sup>3</sup>
ПП(исходный)	33	31	35	132	0,88	3,2	0,900
ПП+15масс% мела	36	29	42	105	0,57	2,7	0,935
ПП+15масс% мела+1%ТМСФС	40	34	52	156	0,63	4,5	0,937
ПП+15 масс% мела +1% ТМСФС + 10 масс%СЭВа	42	37	52	180	0,84	5,8	0,917

При изучении изменения эластичности данных композитов от температуры было показано, что для оптимальной рецептуры температура эксплуатации находится в пределах от 120-150 оС, так как относительное удлинение, при этом увеличивается в 2,5 раза, в то время, как при температурах от 150 – 160 оС в 5 раз, т.е. материал начинает разрушаться и эксплуатироваться при данных температурах не может.

#### Список литературы

1. Буряк, В.П. Зарубежный рынок полипропилена/ В.П.Буряк, А.В.Буряк // Полимерные материалы, 2001.-С. 56
2. The Chemical Journal, 2004, № 7-8, p. 30-34
3. Салина, З.И. Модификация полипропилена в процессе переработки. Диссертация к.т.н. / З.И.Салина, 1970
4. Карпова, С.Г. Физио-химические свойства модифицированного полиэтилена/ С.Г. Карпова, О.А. Леднева, Н.Ю. Николаева, Е.Д. Лебедева //ВМС, 1994.-Т. 36А-Б-№5.-С. 788-795.
5. Нестеренкова, А.Н. Модификация полипропилена для получения изделий методом термоформования/ А.Н.Нестеренкова, В.С. Осипчик //Пластические массы, 2006, №4.- С. 15-17 .