

УДК 621.763-036.742

ВЛИЯНИЕ ШУНГИТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОНАПОЛНЕННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

К. В. ЕФИМЧИК, Е. Ф. КУДИНА

Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта», г. Гомель

Получены экспериментальные образцы малонаполненного диспергированным шунгитом полипропилена PP 8300G (EPYS30RE). Шунгит является природным экологически безопасным наполнителем. Совмещение полипропилена и шунгита было осуществлено в одношнековом лабораторном экструдере. Представлены данные о влиянии шунгита на механические свойства композиционного материала на основе полипропилена. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что введение диспергированного шунгита в количестве от 5 до 7 мас. % позволяет улучшить механические характеристики полипропилена.

После исследования полученные образцы были подвергнуты вторичной переработке. Исследование образцов после вторичной переработки позволило сделать вывод о возможности рециклинга полученного материала с ухудшением его механических характеристик не более чем на 2 %

Ключевые слова: композиционные материалы, полиолефины, полипропилен, наполнитель, шунгит, рециклинг, механические характеристики, свойства, экология.

SHUNGITE INFLUENCE ON MECHANICAL PROPERTIES OF LOW-FILLED COMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYPROPYLENE

K. V. YEFIMCHYK, E. F. KUDINA

Educational Institution "Belarusian State University of Transport", Gomel

Experimental samples of polypropylene PP 8300G (EPYS30RE) low-filled with dispersed shungite were obtained. Shungite is a natural environmentally friendly filler. The combination of polypropylene and shungite was carried out in a single-screw laboratory extruder. Data on the effect of shungite on the mechanical properties of polypropylene-based composite material has been presented. Analysis of the experimental data showed that the introduction of dispersed shungite in an amount of 5 to 7 weight % allows to improve the mechanical characteristics of polypropylene.

After the study the obtained samples were subjected to secondary processing. The study of samples after secondary processing allowed to conclude that it is possible to recycle the resulting material with a deterioration in its mechanical characteristics by no more than 2 %

Keywords: composite materials, polyolefins, polypropylene, filler, shungite, recycling, mechanical characteristics, properties, ecology.

Введение

В настоящее время среди промышленно крупнотоннажно выпускаемых полимеров наиболее востребованными являются полиолефины. Наиболее широко применяемыми среди полиолефинов являются полиэтилен и полипропилен [1].

Благодаря сочетанию ценных эксплуатационных свойств полиолефины нашли широкие области практического применения, в том числе и в транспортном машиностроении, строительстве и производстве товаров общего потребления [2].

В соответствии с прогнозом развития производства полиолефинов в Российской Федерации от 23 декабря 2020 г. производство полиэтилена и полипропилена с 2023 по 2027 г. должно увеличиться с 5,8 до 10,8 млн т (почти в два раза) [3].

В последние годы наблюдается активное внедрение полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиолефинов во все сферы жизнедеятельности человека, что обусловлено ценными технологическими свойствами и доступностью сырья [4]. По мере совершенствования техники и технологии промышленного производства в области машиностроения, судостроения, автомобилестроения, в особенности военной и космической техники, все острее возникает потребность в разработке качественно новых типов ПКМ с улучшенными эксплуатационными свойствами [5]. Важнейшей из задач в получении новых композиционных материалов является подбор добавок и наполнителей, влияющих на совместимость полиолефинов с дисперсными компонентами в композиционной системе [6], на уменьшение себестоимости готового изделия [7], а также нанесение минимального вреда экологии в процессе его жизненного цикла и последующего процесса рециклинга [8].

Анализ научно-технической литературы показал, что наиболее изученными дисперсными наполнителями являются мел, сажа, каолин, тальк, базальт и диоксид кремния [9].

В то же время в научно-технической литературе предлагаются к использованию такие дисперсные наполнители, как базальт, шунгит, бентонит, ценосферы [10, 11], применение которых в качестве наполнителя полипропилена не до конца изучено.

Настоящая работа посвящена изучению влияния содержания шунгита на механические свойства малонаполненных ПКМ на основе полипропиленовой матрицы.

Интерес применения шунгита в качестве наполнителя для ПКМ вызван особенностями его химического строения и структуры, природным происхождением, экологической безопасностью, а также невысокой стоимостью. Главным достоинством шунгита является и то, что данный наполнитель полностью состоит из биполярных высокодисперсных частиц. Такое свойство минерала позволяет применять его в качестве активного наполнителя термопластов.

Целью работы является разработка новых ПКМ на основе полипропиленовой матрицы и диспергированного шунгита, а также исследование механических свойств разработанного материала.

Материалы и методы исследования

В качестве полимерного связующего были использованы гранулы полипропилена марки PP 8300G (EPYS30RE).

Полипропилен PP 8300G является продуктом сополимеризации пропилена и этилена в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Обладает повышенной долговременной термостабильностью, стойкостью к термоокислительной деструкции в процессе его производства и переработки, а также эксплуатации изделий с улучшенными антистатическими свойствами при производстве. Основные характеристики PP 8300G представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики полипропилена PP 8300G

Характеристика	Значение
Показатель текучести расплава (при 2,16 кг/230 °С), г/10 мин	1–2
Модуль упругости при изгибе, Мпа, не менее	1150
Ударная вязкость по Изоду, Дж/м, не менее:	
при 23 °С	500
при –20 °С	50
при –40 °С	Не определяется
Плотность, кг/м ³	900
Насыпная плотность гранул, кг/м ³	480–600
Температура размягчения по Вика в жидкой среде под действием силы 10 Н, °С	126–150
Твердость по Роквеллу R	40–88

В качестве наполнителя использовали диспергированный шунгит. Шунгит – природный материал, содержащий углерод в виде фрагментов фуллереноподобных структур. На рис. 1 представлены компоненты шунгита, имеющие фуллереноподобную структуру.

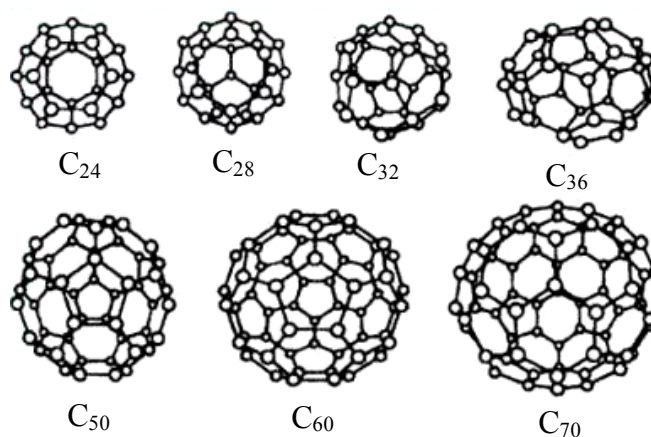


Рис. 1. Фуллереноподобные структуры, содержащиеся в шунгите

В зависимости от месторождения содержание фуллереноподобного углерода варьируется в диапазоне от 15 до 40 мас. % [12]. Шунгит имеет сложный состав и содержит также и такие элементы, как кварц, сложные силикаты, сульфиды, щелочные металлы и др. [13].

С целью стабилизации структуры и удаления влаги диспергированного шунгита проведена его термическая обработка. Термическая обработка проводилась в лабораторном сушильном шкафу СНОЛ-3,5 при температуре 300 °С в течение 60 мин.

Перед применением в качестве наполнителя шунгит измельчался на шаровой мельнице в течение двух часов при 60 об/мин. После помола для удаления неразмолотых частиц и отделения из смеси фракции менее 40 мкм шунгит просеивали через набор сит.

Композиции получали путем смешивания компонентов в расплаве на лабораторном одношнековом смесителе. Взвешивание компонентов производили на лабораторных весах M-ER 122 ACFJR. Температура смешения составляла 180 °С, скорость вращения ротора – 70 об/мин, время смешивания – 20 мин. Содержание шунгита в композициях варьировало от 0,5 до 10 мас. %. При содержании шунгита более 10 мас. % в данном смесителе происходит агломерация частиц наполнителя.

Визуальный анализ образцов после смешения в расплаве с содержанием шунгита 0 мас. %, 0,5 мас. %, 7 мас. % и 10 мас. % показал, что при увеличении массового содержания шунгита композиции становятся более темными, а также увеличивается их пористость.

Для получения серии образцов в виде прямых цилиндров в полностью идентичных условиях, соответствующих проведению испытаний по ГОСТ 4651–2014 [14], была изготовлена пресс-форма [11]. На рис. 2 представлена пресс-форма для изготовления опытных образцов.

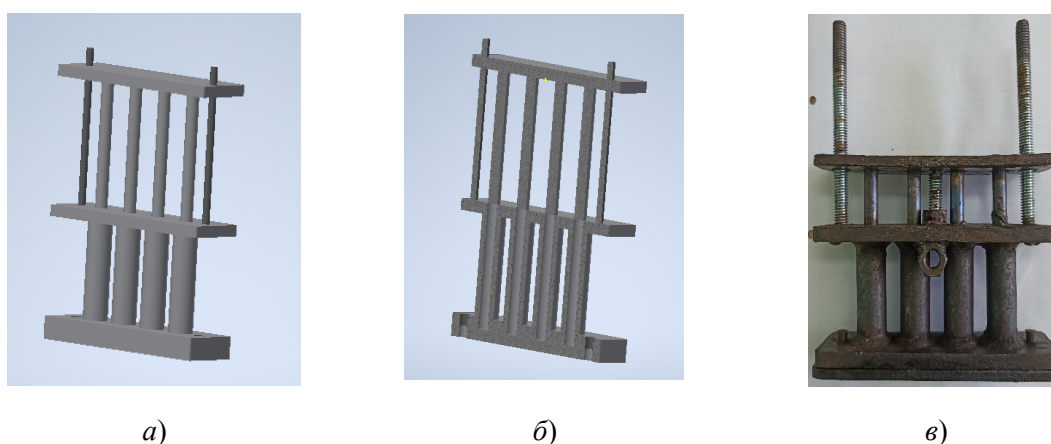


Рис. 2. Пресс-форма:
а – проектируемая; б – проектируемая в разрезе; в – реальная

В изготовленную пресс-форму помещали одинаковое количество взвешенной на лабораторных весах M-ER 122 ACFJR композиции. После этого пресс-форму нагревали до 180 °С в лабораторном сушильном шкафу СНОЛ-3,5 в течение 45 мин, далее прессовали на гидравлическом прессе ПГПР с усилием 25 кН.

После прессования пресс-форма охлаждалась при комнатной температуре и образцы извлекали.

На рис. 3 представлены композиции после извлечения их из пресс-формы с содержанием шунгита 0 мас. %, 0,5 мас. %, 7 мас. % и 10 мас. %, соответственно.

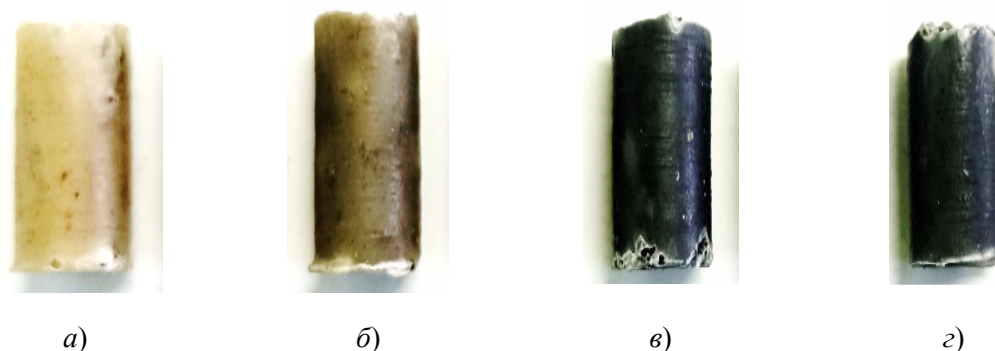


Рис. 3. Композиции с разным содержанием шунгита:
а – 0 мас. %; б – 0,5 мас. %; в – 7 мас. %; з – 10 мас. %

После извлечения из пресс-формы края образцов обрабатывались наждачной бумагой до приведения их к одинаковым размерам в соответствии с ГОСТ 4651–2014.

Испытание образцов на сжатие проводилось в соответствии с ГОСТ 4651–2014 в лаборатории «Электрические и электронные системы» учреждения образования «Белорусский государственный университет транспорта» на универсальной разрывной машине ТС244.31А.

Обработку результатов исследования проводили в соответствии с ГОСТ 4651–2014. Номинальную относительную деформацию при сжатии определяли по формуле

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta L}{L},$$

где ΔL – уменьшение расстояния между опорными площадками; L – начальное расстояние между опорными площадками.

Напряжение при сжатии определяли по формуле

$$\sigma = \frac{F}{A},$$

где F – нагрузка при сжатии; A – первоначальная площадь поперечного сечения образца.

После проведения испытаний разрушенные образцы ПКМ подвергли вторичной переработке. Исследованные образцы вновь загружали в одношнековый смеситель. Температура смешения составляла 180 °С, скорость вращения ротора – 70 об/мин, время смешивания – 15 мин. Далее вновь изготавливали образцы по вышеизложенной методике.

Результаты исследования

На рис. 4 представлены испытываемые образцы с разным содержанием наполнителя между опорными площадками разрывной машины ТС244.31А при приложении сжимающей нагрузки 1,4 кН.

Согласно рис. 4 деформация образцов зависит от содержания наполнителя. В композиции с содержанием диспергированного шунгита в количестве 7 мас. % при приложении сжимающей нагрузки 1,4 кН произошла внутренняя деформация образца, остальные композиции разрушались. Это может свидетельствовать о том, что оптимальный состав малонаполненного полимерного композиционного материала на основе полипропилена включает наполнитель в виде диспергированного шунгита в количестве 7 мас. %.

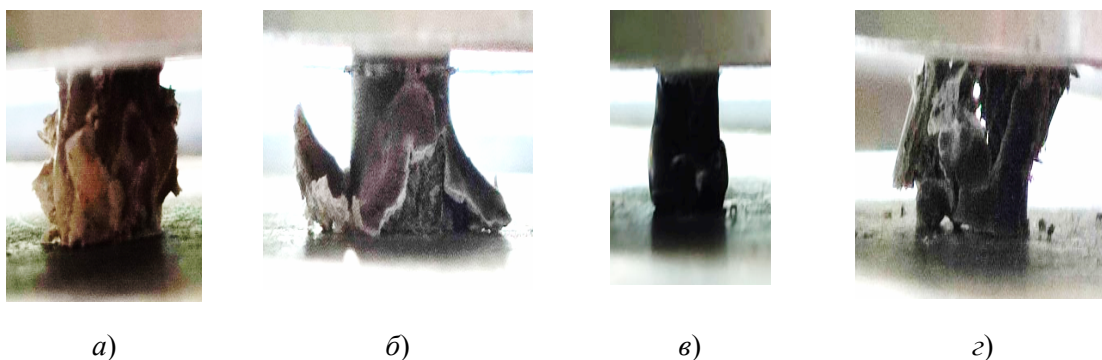


Рис. 4. Композиции с разным содержанием шунгита:
а – 0 мас. %; б – 0,5 мас. %; в – 7 мас. %; з – 10 мас. %

Зависимость «напряжение σ – относительная деформация ϵ_c » для композиций с массовым содержанием диспергированного шунгита от 0,5 до 10 мас. % представлена на рис. 5.

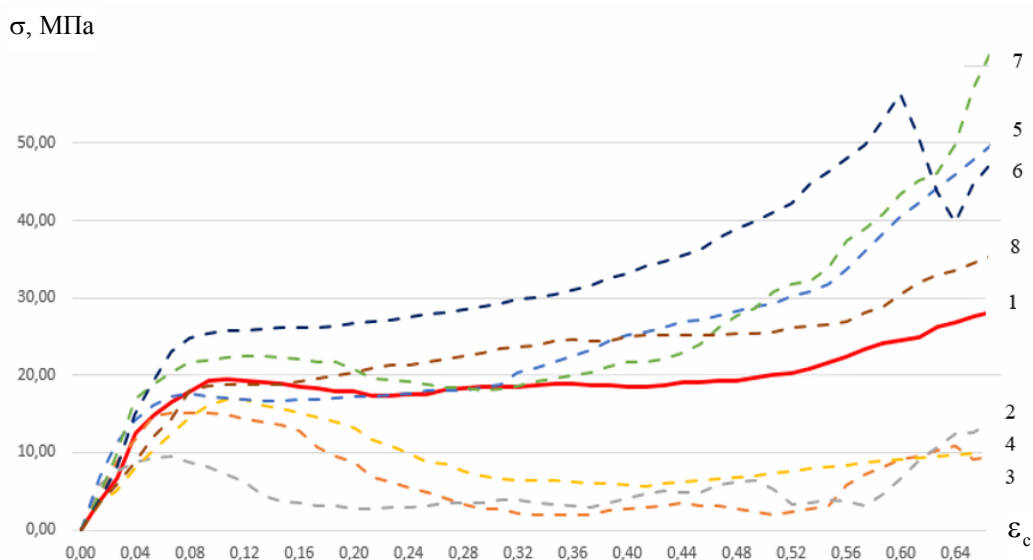


Рис. 5. Зависимость «напряжение σ – относительная деформация ϵ_c » с содержанием шунгита в композиции:
1 – 0 мас. %; 2 – 0,5 мас. %; 3 – 1 мас. %; 4 – 2 мас. %; 5 – 3 мас. %;
6 – 5 мас. %; 7 – 7 мас. %; 8 – 10 мас. %

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что введение диспергированного шунгита в количестве от 0,5 до 4 мас. % нецелесообразно, так как прочность композиции уменьшается. При введении шунгита в количестве от 5 до 7 мас. % прочность композиции увеличивается практически на 23 %. Введение наполнителя от 8 до 10 мас. % практически не влияет на прочность исходного материала, поэтому повышение концентрации наполнителя более 7 мас. % нецелесообразно.

После проведения исследования влияния состава композиции на механические свойства разрушенные образцы с наполнителем из диспергированного шунгита в количестве от 5 до 7 мас. % были подвергнуты вторичной переработке для оценки изменения их свойств в процессе рециклинга.

Сравнительные данные напряжения при сжатии σ при номинальной относительной деформации при сжатии при пределе текучести ϵ_{cy} образцов с содержанием шунгита в количестве от 5 до 7 мас. % представлены в табл. 2.

Таблица 2

Напряжение при сжатии при номинальной относительной деформации при сжатии при пределе текучести ϵ_{cy}

Концентрация шунгита, ат. %	σ , МПа		$\frac{\sigma_p - \sigma_n}{\sigma_n} \cdot 100, \%$
	Исходная композиция σ_n	Композиция после рециклинга σ_p	
5	25,86	25,61	– 0,97
6	23,71	23,27	– 1,86
7	22,29	21,87	– 1,88

Полученные результаты на сжатие показали, что механические характеристики разрабатываемого материала после повторной переработки ухудшились не более чем на 2 %. Таким образом, шунгит может быть использован для повышения прочности при сжатии композиционных материалов на основе полипропилена, которые могут подвергаться рециклингу без существенной потери прочности.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что введение от 5 до 7 мас. % диспергированного шунгита в полипропилен марки PP 8300G (EPYS30RE) позволяет получить ПКМ с улучшенными механическими характеристиками. Оптимизация концентрационных соотношений наполнитель/полипропилен позволяет повысить прочность композиции до 23 %.

Для переработки ПКМ с шунгитом не требуется дополнительное оборудование, а механические характеристики после рециклинга ухудшаются не более чем на 2 %.

Литература

1. Прокопчук, Н. Р. Химическая технология полимеров и композитов : учеб. пособие / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – М. : БГТУ, 2013. – 507 с.
2. Бредихин, П. А. Разработка составов и технологии комплексно-модифицированных композитов на основе полиолефинов и базальтовых наполнителей : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / П. А. Бредихин. – Саратов, 2005. – 172 л.
3. Нефтехимия. Прогноз развития производства полимеров в России. – Режим доступа: https://ratings.ru/files/research/corps/NCR_Plastics_Dec2020.pdf?ysclid=lieg7gscmt213277694. – Дата доступа: 02.08.2023.
4. Данилова, С. Н. Разработка композиционных материалов на основе модифицированного синтетическим волластонитом сверхвысокомолекулярного полиэтилена и технологии их формирования : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 02.06.11 / С. Н. Данилова. – Казань, 2023. – 18 с.
5. Кахраманов, Н. Т. Состояние проблемы получения и исследования структуры и свойств нанокompозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей / Н. Т. Кахраманов, А. Д. Гулиев, Х. В. Аллахвердиева // Пласт. массы. – 2021. – № 11/12. – С. 46–52.
6. Шаповалов, В. М. Рециклинг и утилизация многокомпонентных полимерных систем на основе вторичных термопластов (обзор) / В. М. Шаповалов, А. Я. Григорьев // Полимер. материалы и технологии. – 2021. – Т. 7, № 3. – С. 6–19.
7. Дудочкина, Е. А. Закономерности формирования структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Е. А. Дудочкина. – М., 2019. – 16 с.
8. Кудина, Е. Ф. Методы утилизации и рециклинга полимерных композиционных материалов / Е. Ф. Кудина, К. В. Ефимчик // Полимер. материалы и технологии. – 2022. – Т. 8, № 4. – С. 77–86.
9. Ключникова, Н. В. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала / Н. В. Ключникова, А. О. Пискарева, К. А. Урванов // Вестн. Белорус. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. – 2019. – № 3. – С. 96–103.
10. Берлин, А. А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / А. А. Берлин. – СПб. : Профессия, 2018. – 640 с.

11. Игуменова, Т. И. Применение фуллереносодержащего технического углерода для модификации свойств полиэтилена / Т. И. Игуменова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – № 4. – С. 1071–1075.
12. Заболотнов, А. С. Влияние природы наполнителей на комплекс износостойких и физико-механических свойств композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом полимеризации IN SITU : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.06 / А. С. Заболотнов. – М., 2019. – 167 л.
13. Воробьева, Е. В. Особенности применения диспергированного шунгита в качестве наполнителя для ингибированного полиэтилена / Е. В. Воробьева, Е. Н. Волнянко, Я. Мацуткевич // Полимер. материалы и технологии. – 2020. – Т. 6, № 4. – С. 86–92.
14. Пластмассы. Метод испытания на сжатие : ГОСТ 4651–2014 (ISO 604 : 2002). – Введ. 01.03.15. – М. : Стандартиформ, 2014. – 16 с.

References

1. Prokopchuk N. R., Krut'ko Je. T. *Chemical technology of polymers and composites*. Minsk, Belorusskaja nauka Publ., 2013. 507 p. (in Russian).
2. Bredihin P. A. *Development of compositions and technologies of complex modification coated polyolefin-based composites and basalt fillers*. Saratov, 2005. 172 p. (in Russian).
3. *Petrochemicals. Forecast for the development of polymer production in Russia*. Available at: https://ratings.ru/files/research/corps/NCR_Plastics_Dec2020.pdf?ysclid=lieg7gccmt213277694 (accessed 02.08.2023) (in Russian).
4. Danilova S. N. *Development of composite materials based on modify-ultrahigh molecular weight polyethylene bath with synthetic wollastonite and technologies of their formation*. Kazan, 2023. 18 p. (in Russian).
5. Kahramanov N. T., Guliev, A. D., Allahverdieva, H. V. Sostojanie problemy poluchenija I issledovanija struktury I svojstv nanokompozitov na osnove poliolefinov I mineral'nyh napolnitelej. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 11–12, pp. 46–52 (in Russian).
6. Shapovalov V. M., Grigor'ev A. Ja. Recycling and recycling of multicomponent polymer systems based on secondary thermoplastics (overview). *Polimernye aterially I tehnologii*, 2021, vol. 7, no. 3, pp. 6–19 (in Russian).
7. Dudochkina E. A. *Zakonomernosti formirovanija strukturno-mehaničeskikh svojstv vysokonapolnennyh poliolefinovyh kompozicij*. Moscow, 2019. 16 p. (in Russian).
8. Kudina E. F., Efimchik K. V. Methods of recycling and recycling polymer composite materials. *Polimernye aterially I tehnologii*, 2022, vol. 8, no. 4, pp. 77–86 (in Russian).
9. Kljuchnikova N. V., Piskareva A. O., Effect of shungite on the performance properties of the polymer composite material. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo tehnologičeskogo universiteta imeni V. G. Shuhova*, 2019, no. 3, pp. 96–103 (in Russian).
10. Berlin A. A. *Polymer composites: structure, properties, technology*. St. Petersburg, Professija Publ., 2018. 640 p. (in Russian).
11. Igumenova T. I. Application of Fullerite-Containing Carbon Black for Modification of Polyethylene Properties. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta*, 2011, no. 4, pp. 1071–1075 (in Russian).

12. Zabolotnov A. S. *Influence of the Nature of Fillers on the Complex of Wear-Resistant and Physical-Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composite Materials Obtained by IN SITU Polymerization*. Moscow, 2019. 167 p. (in Russian).
13. Vorob'eva E. V., Volnjanko E. N., Macutkevich Ja. Features of the Use of Dispersed Shungite as Filler for Inhibited Polyethylene. *Polimernye materialy I tehnologii*, 2020, vol. 6, no. 4, pp. 86–92 (in Russian).
14. State Standard 4651–2014 *Plastmassy. Metod ispytaniyanaszha-tie*. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 16 p. (in Russian).

Поступила 27.09.2023