

УДК 678.046.39 (742.3)

Т.Н. Теряева, О.В. Касьянова

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В кристаллических полимерах, к которым относится полипропилен (ПП), содержание кристаллической фазы зависит от термической предыстории изделия, а также от содержания наполнителей и добавок [1]. В ПП образуются различные типы сферолитных структур, формирование которых зависит от давления и режима охлаждения в процессе переработки [2]. Наиболее стабильные и достаточно высокие эксплуатационные характеристики (твёрдость, предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве и т.д.) изделий из ПП достигаются при мелкосферолитной надмолекулярной структуре полимера [3]. При переработке ПП формирование такой структуры сложно обеспечить технологически. Поэтому полимер чаще всего подвергается модифицированию (направленному изменению структуры и состава полимера), в том числе путём создания полимерных композиций с минеральными наполнителями (тальк, карбонат кальция и др.) [4,5].

Известно, что степень влияния дисперсного наполнителя на надмолекулярную структуру кристаллизующихся термопластов определяется размерами и формой частиц наполнителя. Так, частицы высокодисперсного наполнителя ($d \leq 5 \text{ мкм}$) могут быть центрами сферолита, а также вытесняться при кристаллизации в межсферолитные неупорядоченные области и располагаться в основном по границам раздела сферолитов, в местах дефектов. Частицы крупнодисперсных наполнителей ($d \geq 5 \text{ мкм}$), размер которых велик по сравнению с диаметром ядра сферолита, не могут быть центрами сферолитов. В этом слу-

чае, влияние на зародышеобразование оказывает поверхность частиц. Наполнитель влияет также на характер распределения сферолитов по размерам. Кроме того, наполнители в больших (от 10 % и более масс) и малых (3–5 % масс) концентрациях различно влияют на надмолекулярное структурообразование [6].

Ранее проведенные исследования показали, что в качестве дисперсного наполнителя для ПП возможно использовать охру, месторождения которой имеются в Кузбассе. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе ПП с охрой отличаются как технологическими, так и эксплуатационными характеристиками от ненаполненного ПП [7,8]. Одной из причин приводящей к изменению данных характеристик является структурная перестройка полимера, вызванная влиянием охры на процесс кристаллизации ПП при формировании изделий.

Целью работы является исследование структуры ПКМ на основе ПП с охрой в зависимости от степени наполнения.

Объекты исследования:
Образцы в виде брусков с раз-

мерами $40 \times 6 \times 4 \text{ мм}$, получали литьем под давлением из ПП марки 21030–16П (ТУ 2211–051–05796653–99) наполненного охрой термообработанной при температуре 300°C [9]. Содержание наполнителя в ПП составляет 0,29; 0,72; 1,59; 3,11; 4,97; и 10,82 % объёмных (об.). Композиции ПП с охрой получали в два этапа: методом сухого смешивания компонентов; совмещение компонентов в расплаве. Диспергирующие смешивание проводили на лабораторном экструдере фирмы «Брабендер» при температуре 230°C и вращении шнека со скоростью 20–30 об/мин. Содержание охры в композициях определяли выжиганием полимера при 450°C . Образцы из ПП и ПКМ получали литьём под давлением на вертикальной литьевой машине ВЛ-40 при температуре цилиндра $230 \pm 1^\circ\text{C}$, температуре формы $45 \pm 1^\circ\text{C}$, времени выдержки под давлением 9 с, времени охлаждения 85 с и давлении литья 113 МПа.

Наиболее простым методом оценки степени кристалличности (СК) полимеров является измерение плотности. Плот-

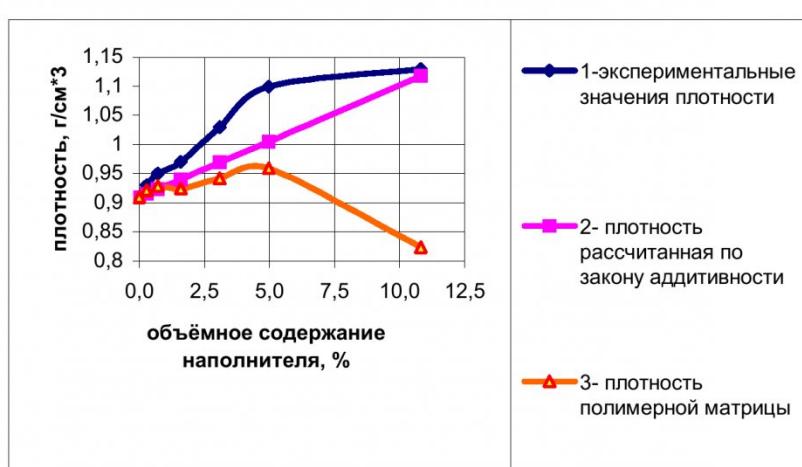


Рис. 1. Зависимость плотности от содержания наполнителя

ность упаковки сферолитов в наполненном полимере больше, если наполнитель способствует структурообразованию [10]. В противном случае вокруг его частиц возникает дефектная структура с рыхлой упаковкой, что ведет к снижению плотности ПКМ. Для исследуемых композиций зависимость плотности от содержания охры представлена на рис.1. Плотность литьевых образцов определялась ранее [11], согласно методике [12,13].

Из графика видно (кривая 1), что значение плотности литьевых образцов ПКМ полученные экспериментально возрастают. Данная зависимость починяется уравнению:

$$\rho = 0,91 + 4,9 \Phi_{ob} - 0,27 \Phi_{ob}^2, \\ F_p = 0,21, \quad (1)$$

где ρ – плотность ПКМ, г/см³; Φ_{ob} – объёмная доля охры в ПКМ; F_p – расчётное значение критерия Фишера, $F_{tabl}=2,37$.

Следует отметить, что если полимерная матрица и наполнитель взаимодействуют друг с другом только за счет сил Вандер-Ваальса, то введение в полимер наполнителя, имеющего плотность больше плотности полимерной матрицы, как правило, изменяется по закону ад-

дитивности (рис.1., кривая 2):

$$\rho = 0,9265 + 2,915 \Phi_{ob} \quad (2)$$

Как видно из рис.1, значения плотности, рассчитанные по закону аддитивности (2) и значения полученные экспериментально различны. Для определения СК наполненного ПП использовали метод рентгеноструктурного анализа (РСА), который также позволяет получить информацию о надмолекулярной структуре ПКМ. Кроме того, по данным РСА, можно рассчитать размеры надмолекулярных образований [13,15].

Рентгеноструктурный анализ исследуемых материалов проводился на дифрактометре "Дрон-2". Рентгенограммы были получены с использованием CuK_α – излучения с Ni – фильтром (длина волны 0,1542 нм), ускоряющее напряжение – 30 кВ, ток на трубке – 20 мА.

Наиболее характерные дифрактограммы ненаполненного и наполненного охрой ПП представлены на рис.2 – 4.

На дифрактограмме ненаполненного ПП (рис.2.) наблюдается три ярко выраженных пика при углах рассеивания $7^\circ 18'$ (номер 1); $8^\circ 32'$ (номер 2); $10^\circ 44'$ (номер 4) и один пик с меньшей интенсивностью при угле $9^\circ 11'$ (номер3). Это говорит

о том, что ПП является кристаллическим полимером, наличие нескольких пиков связано с различными размерами надмолекулярных образований. Введение 0, 29 % и 3,11 % (об.) наполнителя изменяет интенсивность, ширину пиков и уменьшает, как видно из кривых (рис.3, 4), область аморфной фазы. Увеличение ширины пиков связано с уменьшением размеров надмолекулярных образований [13,15].

По полученным кривым рассчитывались рентгеновская степень кристалличности и эффективные размеры надмолекулярных образований. Результаты расчетов приведены в табл.1.

Приведенные данные показывают, что введение охры в ПП влияет на степень кристалличности и размер надмолекулярных образований. Так при содержании 0,29 % (об.) наполнителя, степень кристалличности ПКМ увеличивается на 3,52 %, размер надмолекулярных образований в среднем уменьшился на 6,4 %, а при содержании 4,97 % (об.) наполнителя увеличение степени кристалличности составило 18,08 %, размер надмолекулярных образований уменьшился на 26,47 %

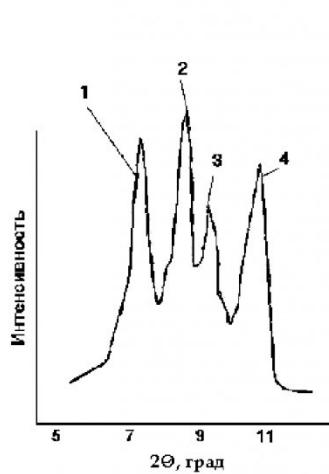


Рис.2. Рентгенограмма полипропилена

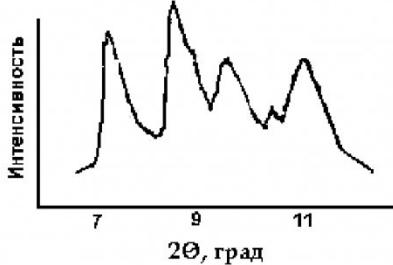


Рис.3. Рентгенограмма ПП + 0,29 % охры

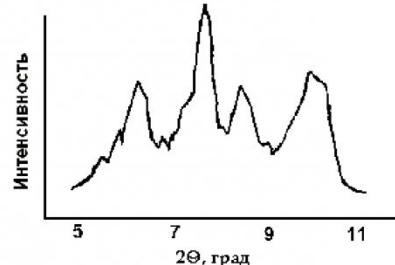


Рис.4. Рентгенограмма ПП + 3,11 % охры



Рис.5. Рентгенограмма ПП + 10,82 % охры

по сравнению с ненаполненным ПП. По-видимому, механизм действия наполнителя заключается в том, что на поверхности твердых частиц охры (зародышеобразователя) в результате адсорбции возникают упорядоченные области полимера, играющие роль центров кристаллизации. Рост числа центров кристаллизации приводит к повышению общей скорости кристаллизации и уменьшению размеров надмолекулярных образований. При небольшом содержании частицы охры легко разделяются прослойками полимера и равномерно распределяются, что ведет к возрастанию плотности самой полимерной матрицы (рис.1, кривая 3).

Увеличение содержания охры в ПП до 10,82 % (об.) приводит к образованию неоднородных по размерам сферолитов (табл.1) и уменьшению степени кристалличности. Образуется несовершенная надмолекулярная структура ПКМ, на что указывает дифракционная кривая (рис.5), интенсивность пиков резко уменьшается, появляются небольшие дополнительные. С увеличением степени наполнения трудно получить равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице, так как уменьшается расстояние между частицами охры и количество связующего, а сами частицы дисперсного наполнителя, обладая большой поверхностной энергией, начинают взаимодей-

Таблица 1
Структурные характеристики надмолекулярных образований полипропилена и ПКМ с охрой

Образец	Степень кристалличности, %	Номер пика по порядку	Размеры надмолекулярных образований, нм
ПП	72,15	1	15,4
		2	13,1
		3	11,7
		4	10,1
ПП + 0,29 % охры	74,69	1	13,6
		2	13,1
		3	11,4
		4	9,5
ПП + 0,72 % охры	77,55	1	13,6
		2	13,1
		3	11,5
		4	10,2
ПП + 1,59 % охры	77,88	1	14,3
		2	13,7
		3	10,2
		4	9,8
ПП + 3,11 % охры	78,68	1	12,8
		2	12,6
		3	11,2
		4	10,5
ПП + 4,97 % охры	85,20	1	9,3
		2	8,9
		3	8,9
		4	8,5
ПП + 10,82 % охры	49,14	1	26,9
		2	16,0
		3	15,2
		4	12,4
		5	11,9

ствовать (агрегироваться). Структура ПКМ в этом случае формируется в результате стремления частиц охры снизить свою поверхностную энергию. Это приводит к неравномерному распределению частиц, но способствует компенсации

энергетического избытка. В результате ПКМ с содержанием охры 10,82 % (об.) имеет устойчивые агрегаты из частиц наполнителя. Образуются дефекты в структуре ПКМ (плотность полимерной матрицы снижается рис.1, кривая 3) и как

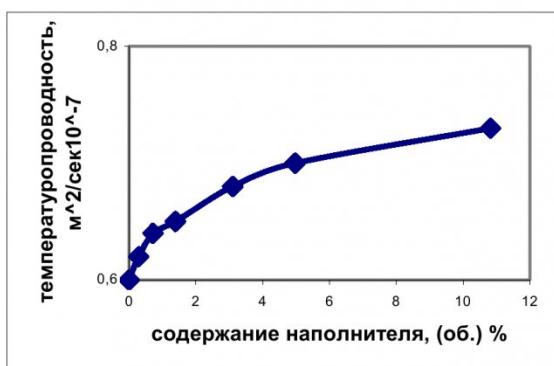


Рис.6. Зависимость температуропроводности от содержания наполнителя



Рис.7. Зависимость степени кристалличности от содержания наполнителя

следствие этого приводит к снижению степени кристалличности на 31,9 % по сравнению с ненаполненным ПП.

В результате анализа литературных данных выявлено [17], что малые добавки наполнителей способствуют образованию более совершенных структур, а при увеличении концентрации наполнителя степень совершенства надмолекулярных образований снижается. Так введение в ПП ≤ 4 % (масс.) CaCO_3 со среднем размером частиц 5,5 мкм приводит к увеличению СК, а при содержании 4-16 % СК снижается. СК композиционного материала на основе ПП с охрой возрастает до концентрации наполнителя 4,97 % (14,1 % масс). По-видимому, на СК влияет не только присутствие зародышебразователей (увеличение центров кристаллизации), но и режимы переработки ПКМ в первую очередь это скорость охлаждения. Ранее проведенные исследования теплофизических свойств ПКМ на основе ПП с минеральным наполнителем охрой показали, что охра изменяет температуропроводность (а) (рис.6.) [11].

С увеличением содержания наполнителя как видно из рис.6 а возрастает, следовательно, ПКМ охлаждается быстрее при одинаковых технологических параметрах, чем ненаполненный ПП, что в свою очередь сказывается на надмолекулярной

структуре и изменяет СК.

На рис.7. представлена зависимость степени кристалличности от содержания наполнителя, которая носит экстремальный характер.

Как видно из графика, содержание наполнителя характеризующееся максимальной степенью кристалличности, находится в пределах от 2 до 5 % (об.). Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя снижает степень совершенства надмолекулярной структуры ПКМ. Данная зависимость описывается уравнением:

$$y = 72,4 + 5,36 \Phi_{ob} - 0,69 \Phi_{ob}^2 \quad (2)$$

где Φ_{ob} – содержание наполнителя, %; y – степень кристалличности, %. Достоверность аппроксимации 0,96. Анализ уравнения позволил определить оптимальное содержание наполнителя $\Phi_{ob} = 3,9$ % при котором достигается наибольшее значение степени кристалличности $y = 82,8$ %, уменьшение и выравнивание размеров надмолекулярных образований.

Проведенные исследования литьевых изделий из ПКМ на основе ПП методом РСА показали:

- введение охры в ПП позволяет регулировать процесс кристаллизации, в том числе размеры надмолекулярных образований;

- введение охры в количестве от 0,29 до 4,97 % (об.) спо-

собствует повышению степени кристалличности и образованию мелкосферолитной структуры. Практически однородная структура по размерам надмолекулярных образований формируется при введении 3 - 5 % (об.) охры;

- оптимальная степень кристалличности достигается при содержании охры 3,9 % (об.) и составляет 82,8, что на 15 % больше, чем для ненаполненного ПП;

- максимальные размеры надмолекулярных образований достигаются при содержании охры более 10 % (об.), однако общая степень кристалличности при этом невелика (~50 %);

При формировании надмолекулярной структуры композиционного материала необходимо учитывать влияние скорости охлаждения (температуры формы), так как увеличивается температуропроводность ПКМ, соответственно увеличивается скорость охлаждения.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что охра является структурно-активным наполнителем для ПП.

Авторы выражают благодарность профессору Трясунову Б. Г. за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований и анализе полученных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров В. Г. Промышленные термопласти / В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов / Справочник. – М.: Химия- КолосС, 2003.– 208 с.
2. Иванюков Д. В. Полипропилен (свойства и применение) / Д. В. Иванюков, М. Л. Фридман - Москва, Химия, 1974. – 272 с.
3. Торнер Р. В. Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчета) / Р. В. Торнер. М.: Химия , 1972. – 456 с.
4. Композиционные термопласти для двигателей внутреннего горения / А. С. Лунин, В. А. Еполетаев // РЖ. 2001. – 19T.234, № 24 // Тезисы доклада на конференции «Композиционные материалы в промышленности».– Украина, г. Ялта. № 24 – 25 мая 2001 г. Пластические массы 2001.– № 6,– С. 48. Рус.
5. Айзинсон И. Л. Основные направления развития композиционных термопластичных материалов / И. Л. Айзинсон, Б. Е. Восторгов, М. Л. Каменцев и др.– М.: Химия, 1988. – 48 с.: ил.
6. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. –М.: Химия, 1991. – 245 с.
7. Теряева Т. Н. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики

- стики композиции / Теряева Т. Н., О. В. Касьянова // Вестн.КузГТУ. – 2003. – № 1. – С. 60–63.
8. Теряева Т. Н. Исследование взаимодействия полипропилена и охры / Т. Н. Теряева, О. В. Касьянова, Г. М. Ротова // Вестн.КузГТУ. – 2003. – № 3. – С. 73–76.
9. Теряева Т. Н. Исследование процессов, протекающих при термическом воздействии на охру / Т. Н. Теряева, О. В. Костенко, Н. В. Пичугина, Е. Б. Силинина // Вестн.КузГТУ. – 2002 .– № 2.– С. 88–90.
10. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов.– М.: Химия,1977.– 304 с.
11. Теряева Т. Н. Теплофизические свойства пластмасс на основе полипропилена и охры / Т. Н. Теряева, О. В. Касьянова , Т. В. Лопаткина // Вестн.КузГТУ. –2005.– № 4. – С. 69–73.
12. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; под ред. В. Ф. Куренкова.– М.: Химия, 1990.–304 с.: ил.
13. Практикум по химии и физике полимеров. Под ред. В.Ф. Куренкова. Изд 2-ое. Москва. Химия. 1990.– 523с.
14. Мартынов М. А. Рентгенография полимеров / М. А. Мартынов, К. А. Вылекжанина. –Л. изд-во «Химия», 1972. – 96 с.
15. Ки Б. Новейшие методы исследования полимеров / Б. Ки. под ред. Ки Б.,1966. – 485 с.
16. Тугов И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. Москва. Химия. 1989. – 432 с
17. Горбунова И. Ю. Модификация кристаллизующихся полимеров / И. Ю. Горбунова, М. Л. Кербер // Пластические массы. – 2000.– № 9.– С. 7–11.

□ Авторы статьи:

Теряева Татьяна Николаевна - канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс	Касьянова Ольга Викторовна - старший преп. каф. технологии переработки пластмасс
--	---

УДК 543.432

Е.Н.Елунина, Н.В.Полудина, О.А.Ревков, С.Г.Воронина, А.Л.Перкель

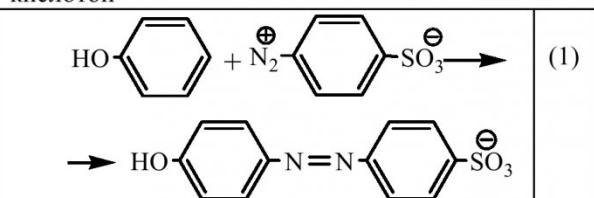
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

В работах [1,2] экспериментально было доказано, что фенол образуется в процессе окислительной деструкции ароматических сложных эфиров под действием молекулярного кислорода.

Появление фенола в реакционной среде наряду с низкой инициирующей способностью α-ацилоксигидропероксидов [3-5] приводит к значительному автоингибиции реакции [1,2].

Низкие концентрации фенола и присутствие в составе продуктов окисления ароматических сложных эфиров разнообразных кислородсодержащих соединений затрудняют его аналитическое определение обычными методами, в частности методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

В работах [1,2] для определения фенола в окисленных ароматических сложных эфирах использовали чувствительный метод функционального анализа [6,7], основанный на реакции азосочетания фенола с диазотированной сульфаниловой кислотой



с последующим фотометрическим определением окрашенного продукта реакции. Однако применение этого метода для определения фенола в окисленном бензилбензоате [2] привело лишь к качественным результатам вследствие образования стойкой эмульсии.

Целью настоящего исследования является разработка модифицированной методики фотометрического определения фенола в окисленных ароматических сложных эфирах (на примере бензилбензоата) и в других органических продуктах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенол квалификации «чда» очищали ректификацией в вакууме в токе аргона. Содержание фенола в используемом препарате по данным ГЖХ составляло не менее $99,5 \pm 0,2\%$. Бензилбензоат синтезировали ацилированием бензилового спирта хлористым бензоилом [4]. Очистку осуществляли вакуумной ректификацией в токе аргона. Содержание основного вещества в используемом препарате было не менее $99,6 \pm 0,2\%$. Четырёххлористый углерод и о-дихлорбензол квалификации «ч» фракционировали при атмосферном давлении. Сульфаниловую кислоту квалификации «чда», нитрит натрия квалификации «ч» и гидроксид