

Технологические особенности механо-химической модификации термопластичных сополимеров пропилена с этиленом в процессе экструзии

Technological features of mechano-chemical modification of thermoplastic copolymers of propylene with ethylene in the course of extrusion

Н.Т. КАХРАМАНОВ, Н.Б. АРЗУМАНОВА, Ю.Н. КАХРАМАНЛЫ, Р.В. КУРБАНОВА**

N.T. KAKHRAMANOV, N.B. ARZUMANova, J.N. GAKHRAMANLY, R.V. KURBANOVA**

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана, г. Сумгайыт
 *Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности, г. Баку
 najafl946@rambler.ru

В работе приводятся результаты исследования влияния технологического режима экструзии: концентрации наполнителя, а также температурного режима и давления экструзии и на производительность экструдера-смесителя нанокомпозитных материалов на основе термопластичных сополимеров пропилена с этиленом и природных минеральных наполнителей месторождений Азербайджана.

In work findings of investigation of influence of a technological mode of extrusion are resulted: concentration of filler, and also a temperature schedule and pressure of extrusion and upon productivity of an extruder-amalgamator of nanocomposit stuffs on a basis thermoplastic copolymers of propylene with ethylene and connatural mineral fillers of deposits of Azerbaijan.

Ключевые слова: нанокомпозит, наполнитель, производительность экструдера, технология, везувиан, клиноптилолит.

Keywords: nanocomposit, filler, productivity of an extruder, technology, vezuvian, klinoptillolit.

В литературе проводятся довольно много экспериментальных исследований по влиянию различных типов наполнителей на структуру и свойства полимерных композитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей [1–5]. Необходимость проведения научных разработок в этом направлении была вызвана тем, что введение минерального компонента в состав неполярной полимерной матрицы (полиолефинов) в определенной мере способствует улучшению основных физико-механических характеристик композитных материалов на их основе. Проведение подобных исследований позволяло в значительной мере расширить область практического их использования в машиностроении, бытовой технике, авиационной, военной промышленности и т.д. Но этого оказалось недостаточным для выявления основных закономерностей в изменении свойств нанокомпозитов [6–10].

Для разработки различных композитов на основе промышленных полиолефинов и минеральных наполнителей необходимо было, прежде всего, располагать данными по исследованию технологии их смешения на специализированном экструдере-смесителе, который, безусловно, всегда был одним из наиболее эффективных и доступных методов смешения. Преимуществом экструзионного метода приготовления полимерной композиции являются, прежде всего, простота и доступность оборудования, а также возможность в едином монотрем-технологическом цикле осуществить равномерное смешение и взаимное диспергирование компонентов смеси, обеспечивающая возможность получения на их основе целого набора различных типов конструкционных изделий [1, 7, 11–13].

Следует принять во внимание и то обстоятельство, что используемые нами полиолефины РЭП и БЭП относятся к сравнительно новым типам промышленных полиолефинов, о переработке которых методом экструзии приводятся весьма скучные сведения.

В связи с этим, целью проводимых исследований являлось исследование влияния технологического режима экструзии на производительность экструдера и свойства композитных материалов. Без проведения тщательного исследования в области перерабатываемости полимерных композитов не представляется возможным предопределить эксплуатационные свойства рассматриваемых полимерных нанокомпозитов и

тем более дать какие-либо конкретные рекомендации по их практическому использованию.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной основы использовали рандом сополимер (РЭП) – это южнокорейский промышленный непрозрачный статистический сополимер этилена с пропиленом марки RP2400 (содержание этилена 2–4%) со следующими свойствами: разрушающее напряжение – 28.5 МПа, модуль упругости при изгибе – 975 МПа, относительное удлинение – 600 %, индекс расплава – 0.36 г/10 мин., теплостойкость по Вика – 125°C, температура плавления – 145°C.

Блок-сополимер полипропилена марки HB240P (БЭП) со следующими свойствами: содержание этилена – 20–25%, разрушающее напряжение – 25.6 МПа, относительное удлинение – 200 %, индекс расплава – 0.61 г/10 мин., теплостойкость по Вика – 148°C.

В качестве минерального наполнителя использовали природный минерал везувиан Кедобекского месторождения и клиноптилолит Айдагского месторождения Азербайджана.

Для исследования физико-механических испытаний полимерных композитов последние предварительно подвергали прессованию при температуре 180–210°C. Из них вырубали лопатки для определения разрушающего напряжения и относительного удлинения образцов наполненных композитов в соответствии с ГОСТ-17370-71.

Экструзионное смешение нанокомпозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей осуществлялось по "монотрем" технологии, согласно которой подготовку компонентов их смешение и получение композитного материала проводилось по однопроходной схеме. В качестве смесителя использовали одношnekовый экструдер, у которого соотношение рабочих параметров шнека L/D составляло 16:1 при его диаметре, равном 54 мм. В одношнековом экструдере смесительный эффект достигается тем, что часть расплава создает противоток в его рабочем цилиндре. Противоток возрастает по мере увеличения сопротивления на входе в головку. Поэтому в материальном цилиндре лабораторного экструдера была установлена сетка, создающая дополнительное сопротивление потоку расплава полимерного композита.

Результаты и их обсуждение

При решении проблем, связанных с выбором оптимального технологического режима экструзии полимерных композитов, основную роль приобретают исследования, направленные на изучение влияния температурного режима процесса и скорости вращения шнека на производительность установки. Одним из основных факторов, влияющих на производительность экструдера, является скорость вращения шнека. Однако увеличение скорости вращения шнека чревато получением композиционного материала с неравномерным взаимным диспергированием компонентов смеси. Поэтому в процессе экструзии необходимо правильно подбирать скорость вращения шнека и температурный режим в материальном цилиндре, при котором удовлетворительное качество получаемого материала хорошо сочеталось бы с достаточно высокой производительностью экструдера.

При этом следует отметить, что в процессе экструзии получали стренги, которые после охлаждения направлялись в гранулятор, где разрезались на гранулы с размером 5–7 мм. Полученные гранулы далее можно было использовать для получения конструкционных изделий при их переработке методом литья под давлением.

В таблицах 1 и 2 приводятся результаты выбора оптимального технологического режима экструзии нано-композитов на основе РЭП и БЭП.

Анализируя данные приведенные в таблице 1 можно установить, что с увеличением концентрации везувиана в составе композита от 0 до 40 масс.% возрастает оптимальная температурная область ее переработки методом экструзии. Для обеспечения достаточно хорошей производительности экструдера только в головке экструдера температура повышается от 180 до 230°C. Слишком низкая температура экструзии способствует повышению эффективной вязкости расплава композита и как следствие приводит к снижению производи-

тельности экструдера. Высокая температура экструзии приводит к резкому снижению вязкости расплава, что, несомненно, оказывается на увеличении противотока расплава композита в материальном цилиндре и снижении производительности оборудования. Таким образом, температурный фактор является важным технологическим рычагом регулирования процесса экструзии полимерных нанокомпозитов.

Из сопоставительного анализа данных, представленных в таблице 1, можно заметить, что с увеличением концентрации везувиана и КТЛ в составе РЭП наблюдается повышение давления экструзии от 6.2 до 10.8 МПа. Это объясняется тем, что с ростом концентрации наполнителя увеличивается эффективная вязкость расплава, способствующая затруднению перемещения расплава в каналах шнека и соответственно повышению давления экструзии.

Число оборотов шнека подбиралось с учетом вязкости расплава композита и времени перемешивания для обеспечения равномерного диспергирования частиц наполнителя в полимерной массе [12, 13]. При этом наибольшая производительность экструдера (22.6 и 22.3 кг/час) достигается при концентрации везувиана и КТЛ в пределах 10 масс.% в составе РЭП.

Анализируя данные, представленные в таблице 2, можно обратить внимание на то, что, в сравнении с композитами на основе РЭП, наполненные композиты БЭП способствуют значительному снижению давления экструзии и росту производительности экструдера. Как было нами установлено, это обстоятельство вызвано тем, что в сравнении с РЭП, введение везувиана и КТЛ в состав БЭП приводит к многократному улучшению текучести расплава нанокомпозитов. Так, например, показатель текучести расплава (ПТР) нанокомпозитов БЭП + 10 масс.% везувиан и БЭП + 10% КТЛ составляет соответственно 4.55 и 3.51 г/10 мин., в то время как у исходного БЭП величина этого показателя была равна всего лишь 0.61 г/10 мин. Иными словами, ПТР нанокомпозитов был выше

Табл. 1. Влияние технологических параметров экструзии нанокомпозитов на основе РЭП, а также концентрации везувиана и КТЛ на производительность экструдера.

Состав композиции	Температура экструзии по зонам цилиндра, °C	Давление экструзии, МПа	Число оборотов шнека, об./мин	Производительность экструдера, кг/час
РЭП	140-160-170-180*	6.2	15	18.3
РЭП + 5%вз	140-160-180-190*	6.3	15	19.4
РЭП + 10%вз	140-170-185-200*	7.1	16	22.6
РЭП + 20%вз	140-170-190-210*	8.4	16	21.5
РЭП + 30%вз	140-180-195-220*	9.7	15	21.0
РЭП + 40%вз	140-180-200-230*	10.8	15	21.3
РЭП + 5%КТЛ	140-165-180-190*	6.3	15	20.4
РЭП + 10%КТЛ	140-170-185-200*	7.0	16	22.3
РЭП + 20%КТЛ	140-175-190-210*	8.5	16	21.2
РЭП + 30%КТЛ	140-180-195-220*	9.4	15	21.4
РЭП + 40%КТЛ	140-185-200-230*	10.5	15	21.1

* температура в головке экструдера.

Табл. 2. Влияние концентрации наполнителя и технологических параметров экструзии нано-композитов на основе БЭП + везувиан и БЭП + КТЛ на производительность экструдера.

Состав композиции	Температура экструзии по зонам цилиндра, °C	Давление экструзии, МПа	Число оборотов шнека, об./мин	Производительность экструдера, кг/час
БЭП	160-180-190-200*	5.1	15	19.6
БЭП+5% вз	160-180-190-200*	5.1	18	31.9
БЭП+10% вз	160-180-190-200*	5.4	19	32.6
БЭП+20% вз	160-180-195-205*	6.3	19	30.0
БЭП+30% вз	160-180-195-210*	7.8	18	27.7
БЭП+40% вз	160-180-200-210*	8.0	18	26.8
БЭП+5% КТЛ	160-180-190-200*	5.2	19	31.2
БЭП+10% КТЛ	160-180-190-200*	5.5	19	33.8
БЭП+20% КТЛ	160-180-195-205*	6.3	19	31.3
БЭП+30% КТЛ	160-180-200-210*	7.6	18	28.9
БЭП+40% КТЛ	160-180-200-210*	8.2	18	27.5

* температура в головке экструдера.

исходного БЭП соответственно в 7.8 и 5.8 раза. Подобный эффект роста ПТР у нанокомпозитов объясняется тем, что в составе рассматриваемых минеральных наполнителей имеется 9.7–12 масс.% каолинита или наноглины. Наноглина характеризуется слоистой структурой, которая в режиме расплава в результате интеркаляции макроцепей в межпакетное пространство способствует ее распаду на более мелкие структуры, благоприятно влияющие на снижение вязкости расплава нанокомпозита. В этом случае резкое снижение эффективной вязкости расплава способствует увеличению числа оборотов шнека и, как следствие, росту производительности экструдера. Сопоставляя данные, приведенные в таблицах 1 и 2, можно установить, что, если у нанокомпозитов РЭП + везувиан и РЭП + КТЛ максимальное увеличение производительности экструдера по отношению к исходному РЭП составляет 4.3 кг/час, то у нанокомпозитов БЭП + везувиан и БЭП + КТЛ это увеличение по отношению к исходному БЭП, равно 14.2 кг/час. Характерно, что разрушающее напряжение нанокомпозитов РЭП+10 масс.% везувиан, БЭП + 10 масс.% везувиан, РЭП + 10 масс.% КТЛ, и БЭП + 10 масс.% КТЛ соответственно составило – 31.4, 27.6, 34.4 и 36.2 МПа. Из сопоставительного анализа данных можно заметить, что разрушающее напряжение нанокомпозитов на основе КТЛ характеризуются более высокими значениями.

Во всяком случае, становится очевидным, что, при удовлетворительном уровне физико-механических и эксплуатационных характеристик рассматриваемых образцов, с экономической точки зрения намного выгоднее получать экструзионные изделия на основе нанокомпозитов БЭП. При этом переработка материалов на основе БЭП осуществляется при более мягких температурных условиях, в особенности в головке экструдера. При этом максимальная производительность экструдера (32.6 и 33.8 кг/час) достигается у композитов на основе БЭП с 10 масс.% содержанием везувиана и КТЛ. В процессе подбора оптимального технологического режима переработки принималось во внимание не только высокая производительность экструдера, но и достижение эффективной дисперсии наполнителя в полимерной матрице.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что технологические параметры экструзии оказывают существенное влияние на производительность экструдера. При этом стремление к увеличению производительности экструдера не должно способствовать ухудшению условий диспергирования наночастиц в расплаве полимерной матрицы.

Литература

- Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов. М.: МИХМ, 1986, 85с.
- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
- Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение (обзор). //Пластические массы. 2016, №1-2, с. 49-57.
- Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Серхачева Н.С. и др. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности.//Пластические массы, 2013, с.27-32.
- Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. //Высокомолекул.соед. 2006, т.48, №8Б, с. 1541-1544.
- Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании "интеллектуальных" композитов // Нанотехника. 2006, № 3(7). С. 27-35.
- Кахраманов Н.Т. Научные основы механо-химического синтеза полимерных композиционных материалов./ Сб.научных трудов Института Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана. 2014, с.108-115.
- Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П и др. Перспективы применения наноструктур и наносистем при создании композитов с прогнозируемым поведением // В кн. Space challenges in 21 century. V. 3. Novel materials and technologies for space rockets and space development. М.: Торус пресс, 2007, С. 201-205.
- Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений, М.: Наука, 2009, 278 с.
- Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M. Multicale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle//Polymer, 2004, v.45, №2, p.487-506.
- Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями. //Пластические массы. 2013, №3, С.29-32.
- Ханнинг Р., Хилл А. Наноструктурные материалы. М.: Техносфера, 2009, 488 с.
- Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г. Влияние технологического режима литья под давлением на физико-механические свойства нанокомпозитов на основе стирольных пластиков. // Пластические массы. Москва, 2014, №9-10, с. 49-52.