

Влияние технологического режима литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов

Influence of technological mode of injection moulding on the properties of nanocomposites based on low density polyethylene and thermosol of household waste

Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.А. ГАСАНОВА, А.Д. ГУЛИЕВ

N.T. KAKHRAMANOV, A.A. GASANOVA, A.D. GULIYEV

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана, г.Сумгайыт

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences

najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния технологического режима литья под давлением на закономерность изменения физико-механических свойств нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности, наполненного термозолой бытовых отходов. В качестве объекта исследования используются нанокompозиты с 10 и 40% масс. содержанием термозолы.

Ключевые слова: термозола, нанокompозит, разрушающее напряжение, относительное удлинение, объемная усадка

The results of the study of the influence of the technological mode of injection molding on the pattern of changes in the physicomachanical properties of nanocomposites based on low density polyethylene filled with a thermosol of household waste are presented. As an object of study, nanocomposites containing 10 and 40 wt.% of thermosol are used.

Keywords: thermosol, nanocomposite, breaking stress, elongation, volumetric shrinkage

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-54-57

Постоянный рост промышленного производства полиолефинов однозначно свидетельствует об их удовлетворительных физико-механических свойствах и высоких технологических особенностях их переработки практически всеми методами: экструзией, литьем под давлением, прессованием, вакуум-пневмо-формованием [1–3]. Наряду с этим, большие возможности модификации их структуры и свойств в процессе смешения полимера с полимером, введения минеральных наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, структурообразователей, использования агентов сшивки в совокупности позволяют получить на их основе целый набор композитных материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками. Все эти технологические особенности модификации полиолефинов выгодно отличают их от других типов полимерных материалов [4, 5].

Однако проблема разработки полимерных композитов должна иметь свое логическое продолжение в направлении выбора оптимального режима их переработки на конкретных видах оборудования. Кроме того, для переработчиков весьма важной задачей является постоянное стремление к снижению себестоимости изделий на основе композитных материалов. Последнее достигается в результате использования технологических отходов пластмасс или дешевых наполнителей. Однако стремление к снижению себестоимости композитных материалов не должно осуществляться за счет ухудшения качества изделий, получаемых на их основе [5, 6].

На основании вышеизложенного в данной работе на примере полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и термозолы бытовых отходов (ТЗ) были разработаны нанокompозиты с улучшенными качественными характеристиками.

Экспериментальная часть

ПЭНП: средняя молекулярная масса – 95000, плотность – 923 кг/м³, разрушающее напряжение – 9,6 МПа, относительное удлинение – 360%, прочность на изгиб – 14,2 МПа, показатель текущей распада (ПТР) – 1,5 г/10 мин.

В качестве наполнителя использовали ТЗ, полученную при 1200°C в термопечи Балаханского мусороперерабатывающего завода г. Баку.

Наночастицы ТЗ получали на аналитическом приборе А-11 при скорости вращения ротора 30000 об/мин. Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz, Германия, он составлял 34–115 нм.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение нанокompозитов определяли по результатам аналитических данных (из 5 измерений) в соответствии с ГОСТ 11262-80. Относительная ошибка эксперимента 3–5%. Модуль упругости на изгиб определяли в соответствии с ГОСТ 9550-81.

ПТР полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг. Относительная ошибка эксперимента – 5%.

Полимерные нанокompозиты на основе ПЭНП и ТЗ получали в процессе предварительного сухого смешения в шаровой мельнице. Затем полученную смесь вводили в бункер литьевой машины. Для проведения исследований по оценке физико-механических свойств полимерных композиций отливали образцы на литьевой машине марки ДЕЗ132.250Ц1. Материальный цилиндр этого оборудования состоит из 4 обогреваемых зон, имеет шнек червячного типа (отношение $L/D = 24$) с предварительной пластикацией, который вращается и одновременно может поступательно перемещаться в прямом и обратном направлениях. Такая конструкция литьевой машины позволяет использовать ее возможности одновременно для смешения компонентов смеси и отливки изделия в пресс-форме. Пресс-форма обеспечивает возможность осуществления процесса формирования полимерного изделия.

Объемную усадку определяли измерением изменения длины бруска от исходной длины формующей части пресс-формы 55,5 мм. Усадку (Δ) рассчитывали по уравнению: $\Delta = (55,5 - L) \cdot 100\% / 55,5$, где: L – текущее значение длины образца. Значение усадки определялось как среднее из пяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

Результаты и их обсуждение

Все разработки в направлении получения композитных материалов должны завершаться не только исследованием структуры и

свойств, но и оценкой их перерабатываемости тем или иным методом. В данной работе проводимые экспериментальные исследования нацелены в основном на изучение влияния технологических особенностей литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП и ТЗ. Важно было выяснить, как влияют концентрация ТЗ, давление литья, температурный режим материального цилиндра и охлаждающей пресс-формы на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + ТЗ. Только после того, как представляется возможным подобрать оптимальный режим литья, можно говорить о разработке композитного материала. Следует принять во внимание и тот факт, что используемый наполнитель состоит из наноразмерных частиц. Поэтому, принимая во внимание, что о перерабатываемости нанокompозитов в литературе приводятся весьма скудные сведения, представлялось интересным более подробно остановиться на исследовании влияния основных технологических факторов переработки на основные свойства нанокompозитов.

Конструкция литьевой машины ДЕ3132.250Ц1 позволяет осуществлять интенсивное перемешивание рассматриваемых компонентов смеси по монотрем-технологии, в результате которого представляется возможным получить наполненные нанокompозиты со сравнительно равномерным диспергированием твердых наночастиц в полимерной матрице, одновременно проводить в ней механо-химическую модификацию. Варьируя температуру материального цилиндра и пресс-формы, а также давление впрыска, представлялось возможным в определенной степени изменять физико-механические и технологические характеристики нанокompозитов. Универсальность этого оборудования заключается еще и в том, что после разогрева полимерной массы процесс смешения сопровождается не только вращением шнека, но и частичным поступательным перемещением шнека, в результате которого создается необходимое давление в момент впрыска в пресс-форму. После впрыска материала через сопло в пресс-форму и выдержки его под давлением, шнек в процессе постоянного вращения передвигается назад в исходное положение. Такой принцип работы агрегата обеспечивает минимальное время нахождения полимерного материала в материальном цилиндре, способствуя тем самым увеличению производительности оборудования [7].

В таблице 1 приводятся результаты исследования влияния температуры и давления литья на физико-механические и технологиче-

ские свойства нанокompозитов. Анализируя данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что технологический режим литья оказывает существенное влияние на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП и ТЗ. При этом самыми хорошими свойствами характеризуются образцы, полученные при сравнительно высокой температуре и давлении литья. Есть основание полагать, что при сравнительно высокой температуре и давлении литья, с одной стороны, происходит более равномерное диспергирование компонентов смеси, а с другой – чем больше перепад температуры при охлаждении, тем больше вероятность формирования мелко-сферолитной надмолекулярной структуры в полимерном слое, прилегающем к поверхности пресс-формы. Влияние давления литья в данном случае сказывается в основном на увеличении скорости впрыска и уплотнении полимерного изделия в пресс-форме до его затвердевания. Образование мелко-сферолитной структуры в полимерных материалах всегда положительно сказывается на повышении их прочностных характеристик [6, 7].

Кроме того, отмечено закономерное снижение объемной усадки композитных материалов с увеличением температуры и давления литья. По всей видимости, и в данном случае будет правильно говорить о благоприятном воздействии этих факторов на уплотнение материала в формирующей части пресс-формы.

Для получения более подробного анализа свойств нанокompозитов представлялось интересным исследовать влияние технологического режима литья на свойства нанокompозитов с более высоким содержанием термозолы, т.е. ПЭНП + 40% масс. ТЗ (таблица 2). Важно было выяснить влияние концентрационного фактора на свойства нанокompозитов. Как видно из таблицы 2, и в данном случае с увеличением температуры и давления литья наблюдается улучшение прочностных свойств, относительного удлинения и объемной усадки. Разница заключается лишь в том, что в сравнении с образцами, содержащими 10% масс. ТЗ, при 40% масс. концентрации ТЗ возрастает прочность образцов с одновременным уменьшением относительного удлинения. Сам факт снижения относительного удлинения образцов вполне объясним, и интерпретируется это тем, что при высоком содержании ТЗ избыток наночастиц в процессе роста кристаллов ПЭНП выталкивается в межсферолитное аморфное пространство. Как известно, аморфное пространство характеризуется наличием «проходных» макроцепей.

Таблица 1. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + 10% масс. ТЗ.

Температура по зонам, °C	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Усадка, %	Модуль упругости, МПа
120–130–140–150	50	9,4	120	0,55	246
120–130–150–160		9,4	120	0,55	265
120–130–150–170		9,6	120	0,51	270
120–130–160–180		9,6	135	0,40	282
120–130–140–150	100	9,5	130	0,42	251
120–130–150–160		9,5	135	0,42	270
120–130–140–170		9,7	140	0,35	289
120–130–160–180		9,7	155	0,35	297
120–130–140–150	150	9,7	130	0,32	269
120–130–150–160		9,9	135	0,32	278
120–130–140–170		10,5	150	0,24	303
120–130–160–180		11,0	160	0,22	310

Таблица 2. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + 40% масс. ТЗ.

Температура по зонам, °C	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Усадка, %	Модуль упругости, МПа
120–130–140–150	50	9,9	40	0,32	338
120–130–150–160		9,8	40	0,32	344
120–130–150–170		10,8	40	0,29	372
120–130–160–180		10,8	50	0,29	385
120–130–140–150	100	10,3	40	0,32	368
120–130–150–160		10,3	40	0,32	370
120–130–140–170		11,2	45	0,24	388
120–130–160–180		11,5	50	0,24	396
120–130–140–150	150	10,9	45	0,28	379
120–130–150–160		11,0	45	0,28	382
120–130–140–170		11,8	55	0,18	397
120–130–160–180		12,0	60	0,18	406

Это обстоятельство позволяет предположить, что скопление наночастиц в этой области начинает блокировать конформационную подвижность проходных макроцепей с последующим затруднением процесса одноосного растяжения нанокompозитов и снижением их относительного удлинения [8–10]. Поэтому полученные результаты позволяют утверждать, что при отливке деталей на основе нанокompозитов оптимальный температурный режим следует принимать следующий: 120–130–160–180°C, а давление литья 100–150 МПа. При более высокой температуре литья изменения в свойствах практически не наблюдаются. Кроме того, при температуре свыше 180°C возрастает вероятность термоокислительной деструкции нанокompозитов на основе ПЭНП, что крайне нежелательно в процессе их переработки методом литья под давлением.

Другими немаловажными факторами, влияющими на качественные характеристики нанокompозитов, являются температура пресс-формы и время выдержки под давлением, результаты исследования которых приведены в таблице 3. Как видно из этой таблицы, с увеличением температуры и времени выдержки под давлением наблюдается определенная тенденция к увеличению разрушающего напряжения и относительного удлинения.

Таблица 3. Влияние температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + 10% масс. ТЗ. Давление литья 150 МПа. Температура литья по зонам: 120–130–160–180°C.

Температура пресс-формы <i>T</i> , °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
25	5,0	10,6	170
50		11,0	160
75		11,0	160
25	10	11,0	160
50		11,3	165
75		11,0	170
25	20	11,2	165
50		12,9	170
75		12,0	175
25	30	11,2	165
50		12,9	170
75		12,0	175

При этом установлено, что при времени выдержки под давлением свыше 20 секунд изменения в свойствах практически не наблюдаются. Этот факт позволяет утверждать, что время выдержки 20 секунд – это оптимальное время, необходимое для достижения максимального эффекта в изменении свойств нанокompозитов ПЭНП + 10% масс. ТЗ. Однако это значение может меняться в зависимости от типа и размера используемого полимерного образца. Оптимальной является температура пресс-формы, равная 50°C. Поскольку температура кристаллизации ПЭНП и его наполненных композитов изменяется в пределах 89–90°C, то процесс его охлаждения при температуре пресс-формы 75°C будет протекать сравнительно дольше, способствуя тем самым снижению производительности оборудования [11, 12].

Так, например, в таблице 4 приводятся результаты исследования влияния времени выдержки и температуры пресс-формы на свойства нанокompозитов – ПЭНП + 40% масс. ТЗ, отливаемых в температурном режиме материального цилиндра 120–130–160–180°C и давлении 150 МПа.

Анализируя данные, представленные в этой таблице, можно установить, что при выборе режима литья оптимальное время выдержки под давлением для высоконаполненных систем не превышает 10 секунд, а температура пресс-формы – 50°C. Свыше этого времени выдержки какие-либо существенные изменения в свойствах не наблюдаются. Интерпретируется это обстоятельство тем, что ПЭНП относится к числу материалов с низкой теплопроводностью. Введение ТЗ в количестве 40% масс. способствует увеличению теплопроводности материала, тем самым приводит к относительно быстрому его затвердеванию в формирующей части пресс-формы.

Следует при этом отметить, что в процессе литья и перемешивания расплава полимера в материальном цилиндре в нем могут

протекать различные структурные изменения, включая механо-деструкцию и сшивание макромолекул, сопровождаемое окислением [7]. Кроме того, в процессе впрыска полимерной массы в формирующую часть пресс-формы могут протекать следующие процессы: ориентация макромолекул, неравномерное протекание процесса кристаллизации на поверхности изделия и в его объеме, возникновение внутренних напряжений в результате деформации валентных углов и изменения размера макроцепей [12]. Процесс ориентации в литевых образцах во многом определяется их размерами и конфигурацией. Чем тоньше стенки образца, тем сильнее бывает эффект ориентации и, наоборот, с увеличением толщины образца этот эффект ослабевает. Тут сказывается, прежде всего, различная скорость охлаждения и кристаллизации на поверхности и во внутреннем объеме изделия.

Таблица 4. Влияние температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + 40% масс. ТЗ. Давление литья 150 МПа. Температура литья по зонам: 120–130–160–180°C.

Температура пресс-формы, <i>T</i> , °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
25	5,0	11,5	50
50		11,8	50
75		11,8	55
25	10	11,8	55
50		12,5	60
75		12,0	60
25	20	12,0	60
50		12,5	65
75		12,0	65
25	30	12,0	60
50		12,5	65
75		12,0	65

В данном случае в качестве изделия мы использовали стандартные лопатки для измерения разрушающего напряжения и относительного удлинения рассматриваемых образцов. Следует при этом отметить, что в зависимости от расположения формирующей части лопаток в пресс-форме существенным образом меняются физико-механические свойства. Так, например, при прочих равных условиях было установлено, что, если лопатки формируются вдоль или перпендикулярно к литнику, то происходят существенные изменения в свойствах. В таблице 5 приводятся значения разрушающего напряжения и относительного удлинения образцов исходного ПЭНП и его нанокompозитов, полученных в зависимости от расположения формирующей части лопатки по отношению к литнику (вдоль или перпендикулярно). Из сопоставительного анализа данных, представленных в этой таблице, можно установить, что образцы лопаток, расположенных вдоль направления впрыска материала в пресс-форму, характеризуются сравнительно высокими значениями разрушающего напряжения и относительного удлинения. И это вполне ожидаемый результат, поскольку ориентированные относительно друг друга макроцепи более склонны к кристаллизации и формированию сравнительно упорядоченных кристаллических образований с меньшей дефектностью надмолекулярной структуры [12]. Последнее всегда способствует увеличению разрушающего напряжения и относительного удлинения.

Если расположение литникового устройства перпендикулярно лопатке, то происходит нарушение ориентации макроцепей вдоль образца, что, безусловно, сказывается на снижении величины разрушающего напряжения и относительного удлинения.

Существенные изменения обнаружены у исходного ПЭНП и нанокompозита с 10% масс. содержанием ТЗ. У нанокompозита ПЭНП + 40% масс. этот эффект несколько меньше. Последнее обстоятельство позволяет утверждать, что в тех образцах, где вязкость расплава сравнительно ниже, ориентационные процессы протекают в большей степени. Собственно, полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что степень наполнения ПЭНП играет существенную роль в ориентационных процессах.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к выводу, что введение ТЗ в состав ПЭНП способствует заметному улуч-

Таблица 5. Влияние расположения лопатки в пресс-форме на физико-механические свойства ПЭНП и его нанокомпозитов при оптимальных температурных условиях литья (120–130–160–180°C), температуре пресс-формы 75°C и времени выдержки 20 секунд.

Состав нанокомпозита	Расположение лопаток в пресс-форме	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
ПЭНП	вдоль	9,6	360
	поперек	8,2	220
ПЭНП + 10% масс. ТЗ	вдоль	12,9	175
	поперек	10,3	120
ПЭНП + 40% масс. ТЗ	вдоль	12,5	60
	поперек	11,9	45

шению физико-механических и технологических свойств нанокомпозитов. Установлено, что с учетом сохранения высокой производительности оборудования, сравнительно лучшие свойства нанокомпозитов проявляются при давлении литья 100–150 МПа, температурном режиме материального цилиндра 120–130–160–180°C, температуре пресс-формы 50°C и времени выдержки под давлением не более 20 секунд.

Литература

1. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с. 12–16.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки композиционных материалов дисперсной структуры. // Пластические массы, 2005, №1, с. 11–16.
3. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В., Кавокин Е.И., Сакович Д.А. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов. // Полимерные материалы, 2008, №3, с. 4–14.
4. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. // Пластические массы, 2010, №10, с. 32–37.
5. Лукасик В.А., Жирнов А.Г. Композиционные материалы на основе полимерных и других органических отходов. // Пластические массы, 2000, №7, с. 39–40.
6. Кахраманов Н.Т. Научные основы механо-химического синтеза полимерных композиционных материалов. /Сб. научных трудов Института Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, 2014, с. 108–115.
7. Kakhramanov N.T., Guseinova Z.N., Osipchik V.S. The Influence of the Technological Parameters of Injection Molding on the Physico-mechanical Properties of Dynamic Elastoplastic Based on Polyolefins. // Polymer Science, Series D, 2019, Vol. 12, No. 3, pp. 317–321.
8. Тагер А.А., Юшкова С.М. Взаимодействие наполнителей с полимерами. // Пластические массы, 1987, №5, с. 26–27.
9. Гришин А.Н., Казанская Л.И., Абдуллин И.А. Влияние некоторых факторов на прочность при сжатии высоконаполненных полимеркомпозитных материалов. // Вестник казанского технологического университета, 2010, №7, с. 400–406.
10. Гарехбаш Н. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе полипропилена, модифицированного монтмориллонитом. // Доклады академии наук Республики Таджикистан, 2013, т. 56, №3, с. 215–220.
11. Kakhramanov N.T., Mustafaeva F.A., Arzumanova N. B., Guliev A.D. Crystallization Kinetics of Composite Materials Based on Polyethylene Mixture with High and Low Density. // Inorganic Materials: Applied Research, 2020, Vol. 11, No. 1, pp. 127–131.
12. Kakhramanov N.T., Ismailzade A. D., Sherbetli S.A., Hasanova A.A. Kinetic regularities of crystallization of low density polyethylene filled with mineral filler – serpentinite. // Processes of petrochemistry and oil refining, 2019, №3, с. 233–238.