

**Влияние условий переработки полипропилена
на его термические и физико-механические характеристики**
**Influence of polypropylene processing conditions
on its thermal, physical and mechanical characteristics**

*А.Р. САДРИТДИНОВ¹, А.Б. ГЛАЗЫРИН¹, А.А. ПСЯНЧИН¹,
Е.М. ЗАХАРОВА^{1,2}, А.Г. ХУСНУЛЛИН¹, В.П. ЗАХАРОВ¹*
*A.R. SADRIDINOV¹, A.B. GLAZYRIN¹, A.A. PSYANCHIN¹,
E.M. ZAKHAROVA^{1,2}, A.G. KHUSNULLIN¹, V.P. ZAKHAROV¹*

¹ Башкирский государственный университет

² Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Российская Федерация, Республика Башкортостан, Уфа

¹ Bashkir State University

² Ufa Institute of Chemistry UFIC RAS

Russian Federation, Republic of Bashkortostan, Ufa

aynur.sadritdinov@mail.ru

В работе изучено влияние способа и числа циклов переработки полипропилена на его термические и физико-механические свойства. Показано, что, независимо от способа переработки, термостабильность полипропилена, выраженная температурой начала разложения, снижается, повышается содержание термически стойких соединений, снижается степень кристалличности полимера на 5,6–6,5%. С увеличением числа циклов «нагрев-охлаждение», моделирующих кратность переработки термопластичного полипропилена, происходит снижение температуры начала разложения с 211°C до 166°C, уменьшение массы образца в результате его частичного разложения, снижается температура плавления с 166°C до 158°C, уменьшается степень кристалличности полимера. С увеличением числа циклов переработки полипропилена методом компаундирования в смесительной камере пластогrafa наблюдается рост нагрузки на вращение шнеков в процессе пластикации и текучести расплава, при этом для пластмассового образца последовательно снижается прочность и удлинение при разрыве.

Ключевые слова: полипропилен, физико-механические свойства, термостабильность, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия

The effect of the method and the number of processing cycles on polypropylene thermal and physical-mechanical properties is studied. It is shown that, regardless of the processing method, the thermal stability of polypropylene, expressed by the temperature of the onset of decomposition, decreases, the content of thermally stable compounds increases, and the degree of crystallinity of the polymer decreases by 5.6–6.5%. With an increase in the number of heating-cooling cycles simulating the multiplicity of thermoplastic polypropylene processing, the temperature of the onset of decomposition decreases from 211°C to 166°C, the mass of the sample decreases due to its partial decomposition, the melting point decreases from 166°C to 158°C, the degree of crystallinity of the polymer decreases. With an increase in the number of polypropylene processing cycles by compounding in the mixing chamber of the plastograph, an increase in the load on the rotation of the screws during plasticization and in the melt flow is observed, while the strength and elongation at break of the plastic sample consistently decrease..

Keywords: polypropylene, physical and mechanical properties, thermal stability, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-46-49

Полипропилен используется для производства широкого спектра полимерных изделий: медицинских материалов, бутылок, пищевых контейнеров, трубопроводов, резервуаров для химикатов и т.д. Это недорогой материал, обладающий хорошей перерабатываемостью и высокими механическими свойствами. Как следствие, пластмассовые изделия из полипропилена, вышедшие из эксплуатации, являются одной из самых значительных составляющих в коммунальных отходах, а высокая инертность к факторам внешней среды обуславливают серьезные проблемы для экологии [1–3].

Переработка полипропилена имеет большой потенциал, потому что большая часть продукции из него производится без наполнителей. Но его деградация в процессе эксплуатации и переработки влияет на свойства производимых пластмассовых изделий [4].

Повторная переработка требует особого внимания к параметрам технологического режима в связи с тем, что такие материалы имеют нестабильные реологические свойства вследствие протекания деструктивных процессов [5]. При изготовлении изделий методом экструзии в полимерах протекают в основном физические процессы, например, переход полимера из одного физического или фазового состояния в другое. К химическим процессам, протекающим при экструзии, относятся термическая и механическая деструкция полимеров, обусловленная высокими температурами и большими сдвиговыми напряжениями, возникающими при течении расплава в рабочих узлах экструдера и формирующей головки [6, 7]. Физико-химические параметры литья под давлением аналогичны показателям, характерным для экструзии, однако имеются и некоторые

Таблица 1. Результаты термогравиметрического анализа полипропилена, подвергнутого различным способам переработки.

Способ переработки	Летучие, %	$T_{н.}$, °C	T_1 , °C	T_5 , °C	Остаток при температуре, %		T_{max} (ДТГ), °C	
					400°C	600°C	1	2
Исходный	0,4	235	254	269	4,5	1,8	320	454
Литье под давлением	0,7	225	244	260	5,8	1,8	318	472
Экструзия	0,6	227	249	264	6,1	2,7	326	459
Компаундирование	0,5	211	243	262	5,4	2,4	349	443

принципиальные отличия. Так, процесс формования происходит в короткое время, поэтому расплав впрыскивается в форму (течет) с очень большой скоростью, что, естественно, приводит к дополнительному его разогреву [8, 9]. В связи с этим в процессе вторичной переработки (рециклинга) полимеров оценка перерабатываемости материалов позволяет оценить возможное число циклов их переработки [10].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния способа и числа циклов переработки полипропилена на его термические и физико-механические свойства.

Для решения поставленной цели варьировали способ переработки полипропилена:

1) литье под давлением на инжекционной формовочной машине Babyplast 6/10P при температурах по зонам 235°C, 230°C, 220°C, давлении впрыска 30 bar, скорости впрыска 30%, усилие смыкания 35 bar;

2) экструзия на двухшнековом экструдере Haake PolyLab OS, диаметр шнеков 16 мм, длина шнеков $L/D = 40$, температура рабочих зон от 180 до 190°C, скорость вращения шнеков 35 об/мин;

3) компаундирование в смесительной камере лабораторной станции (плагстограф) Plastograph EC (Brabender) при температуре 180°C, скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 15 мин при нагрузке 200 Н.

Для анализа образцов полимерных композитов использовали методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования полимерных образцов проводили при следующих условиях:

ТГА – интервал температур 25–600°C, динамический режим – скорость нагрева 5 град/мин, среда – воздух, прибор TGA-DSC (Mettler Toledo, Швейцария);

ДСК – интервал температур 40–200°C, динамический режим – скорость нагрева/охлаждения 10 град/мин, среда – воздух, прибор DSC-1 (Mettler Toledo, Швейцария).

Для оценки термической устойчивости полимеров в работе использовали следующие характеристики: $T_{н.}$ – температура начала разложения полимера, соответствует началу снижения массы образца при нагревании; T_1 , T_5 – температуры, соответствующие разложению полимера на 1% и 5% от первоначального значения массы; остаток после нагрева образца до температур 400°C и 600°C – параметры, которые использовались для характеристики процесса деструкции полимера и оценки наличия в полимере термически устойчивых примесей или добавок; $T_{пл}$, $T_{кр}$ – температуры плавления и кристаллизации полимерной фазы, соответствуют максимуму пика на кривой ДСК; $\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{кр}$ – энтальпии плавления и кристаллизации полимера.

Степень кристалличности полимера χ рассчитывали по формуле: $\chi = (\Delta H_i / \Delta H_0) \times 100\%$, где ΔH_i – удельная теплота плавления в расчете на содержание (i) полимера в образце; $\Delta H_0 = -147$ Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического полипропилена. За содержание полимера (i) в исследуемых образцах принимали массовую долю продукта, разложившегося при нагреве образца до 600°C.

Деформационно-прочностные свойства полипропилена определяли на прессованных образцах материала толщиной 1 мм. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе Auto MN-NE фирмы Carver при 210°C и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 минут. Физико-механические свойства полимеров при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на разрывной машине Shimadzu AGS-X при температуре 20°C и скорости деформации подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин.

Использовался ПП 350 Мастербач белый 22 (вторичный ПП, аналог гомополимеру первичному ПП 350 FF/3 Сибур). Исследуемые образцы полипропилена, подвергнутые различным способам

переработки, имеют достаточно высокие значения температуры начала разложения $T_{н.} = 211–235^\circ\text{C}$ (табл. 1). Независимо от способа переработки термостабильность полипропилена, характеризующая температурой начала разложения, снижается. В ряду способов переработки полипропилена экструзия – литье под давлением – компаундирование температура $T_{н.}$ последовательно снижается на 8, 10 и 24°C соответственно. Аналогичным образом уменьшается и температура T_1 , соответствующая снижению массы образца на 1% – на 5, 10 и 11°C по сравнению с исходным полипропиленом. Переработка полипропилена сопровождается также снижением температуры T_5 в среднем на 7°C (табл. 1). Наличие деструктивных процессов на стадии переработки полипропилена определяет некоторое увеличение содержания в полимере летучих компонентов: с 0,4% для исходного образца до 0,7% для продукта, полученного в результате переработки литьем под давлением (табл. 1).

Согласно полученным термограммам, процесс разложения полимерных продуктов включает две основные стадии:

1-я стадия соответствует интервалу температур от $T_{н.}$ до 400°C; на этой стадии происходит существенное (на 92–97%) снижение массы полимера;

2-я стадия соответствует интервалу температур 400–540°C, на этой стадии масса полимера снижается на 3–7%.

На дифференциальных кривых (ДТГ) изменения массы полимерных продуктов указанным стадиям соответствуют два максимума, характеризующие наибольшую скорость разложения полимера на каждой стадии. Значения этих параметров для изученных полимеров находятся в интервале: $T_{max,1} = 318–349^\circ\text{C}$ и $T_{max,2} = 443–472^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Видно, что переработка полипропилена методом литья под давлением несущественно влияет на температуру $T_{max,1}$ и, следовательно, на скорость разложения полимера на 1-й стадии. Однако после экструзии и компаундирования в плагстографе значения параметра $T_{max,1}$ заметно увеличиваются – на 6 и 29°C, соответственно. По-видимому, в результате длительного нахождения полимера в камере смешения плагстографа происходит частичное сшивание макромолекул полипропилена, что и приводит к смещению процесса разложения полимера в область более высоких температур.

Следует отметить, что полипропилен, подвергнутый переработке различными способами, характеризуется более высоким содержанием остатка после нагрева до температур 400°C и 600°C по сравнению с исходным продуктом (таблица 1). Последнее, вероятно, также следует связывать с протеканием термоокислительных процессов и сшиванием макроцепей полимера. Наибольшее содержание остатка наблюдается для полипропилена, подвергнутого переработке методом экструзии (таблица 1).

Результаты ДСК-анализа показали, что изученные образцы полимеров имеют близкие значения температур плавления $T_{пл}$ (166,0–170,2°C) и кристаллизации $T_{кр}$ (116,0–116,8°C) (табл. 2). Указанные значения температур близки к соответствующим значениям для исходного полимера ($T_{пл} = 168,8^\circ\text{C}$; $T_{кр} = 116,7^\circ\text{C}$). Более низкую температуру плавления (166,0°C) по сравнению с другими имеет образец, полученный после компаундирования в плагстографе.

Таблица 2. Результаты ДСК-анализа образцов полипропилена, подвергнутого различным способам переработки.

Способ переработки	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	χ , %
Исходный	168,8	-90,2	116,7	106,7	62,5
Литье под давлением	170,2	-82,1	116,0	97,5	56,9
Экструзия	167,8	-80,4	116,8	105,3	56,2
Компаундирование	166,0	-80,4	116,2	102,1	56,0

Установлено, что переработка полипропилена заметно влияет на структурные характеристики полимера. Так, образец, полученный после переработки методом компаундирования в пластографе, отличается от исходного полипропилена более низкими значениями энтальпии плавления (на 9,8 Дж/г) и кристаллизации (на 4,6 Дж/г) (табл. 2). Переработка полипропилена различными способами приводит к уменьшению степени кристалличности полимера на 5,6–6,5%, при этом наибольшее снижение χ происходит в процессе компаундирования в камере смешения пластографа.

Методом ТГА изучено термическое поведение образцов полипропилена при нагреве-охлаждении, осуществляемом по циклической схеме, имитирующей циклы переработки термопластичного полимера. Эксперименты проводили при постоянной скорости нагрева/охлаждения 5 град/мин в следующем режиме: нагрев от 25 до 210°C – температуры, соответствующей переработке полипропилена (т.е. выше $T_{пл}$ полимера на 40–45°C); охлаждение полимера от 210 до 25°C. По данной схеме проведено 4 цикла нагрев-охлаждение полипропилена. В качестве исходного образца использовали полипропилен, подвергнутый однократной переработке методом компаундирования в пластографе.

Таблица 3. Влияние циклов «нагрев-охлаждение» полипропилена на его термические характеристики.

Количество циклов	T_n , °C	Масса образца, %	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
0	211	100,0	166	-80,4
1	–	96,9	165	-68,5
2	185	95,7	163	-62,5
3	175	94,1	161	-59,6
4	166	92,2	158	-20,8

Из полученных результатов (табл. 3) следует, что с увеличением числа циклов нагрев-охлаждение происходят следующие изменения свойств полимерного продукта:

- заметно снижается термическая устойчивость полимера, в частности, температура начала разложения T_n полипропилена после четырех циклов уменьшилась с 211°C до 166°C;

- уменьшается масса полимерного образца в результате его частичного разложения – после четырех циклов снижение массы полимера составило 8%;

- снижается температура плавления полимера с 166°C до 158°C;

- уменьшается значение энтальпии плавления кристаллической фазы, что свидетельствует о снижении степени кристалличности полимера; особенно существенное (в 2,9 раза) уменьшение параметра $\Delta H_{пл}$ произошло после 4-го цикла нагрева.

В результате многократного нагрева образец приобретает желтоватый оттенок, наблюдалось снижение его твердости и прочности. Полипропилен после четырех циклов переработки превратился из полукристаллического полимера в аморфный продукт и представлял собой пластичную (пластилинподобную) массу.

Термоокислительная деструкция полипропилена, наблюдаемая при нагреве его до температуры выше $T_{пл}$, даже в отсутствии механических напряжений приводит к существенному снижению термостабильности полимера, уменьшению степени его кристалличности и, как следствие, к ухудшению механических свойств. После четырех циклов нагрев-охлаждение происходит практически полная потеря полимером эксплуатационных свойств и работоспособности.

Изучено изменение физико-механических характеристик образцов полипропилена при их многократной (3 цикла) переработке в пластографе при температуре 180°C в присутствии механических воздействий. Установлено, что изменения термических характеристик полипропилена, выявленные методами термического анализа при циклическом нагреве-охлаждении, коррелируют с изменениями физико-механических характеристик полимера, наблюдаемыми при его переработке в пластографе.

С увеличением циклов переработки при компаундировании в пластографе происходит увеличение максимального крутящего момента в процессе пластикации полипропилена более чем в 2 раза – с 40 до 86,8 Н·м, что, очевидно, связано с частичным сшиванием полимерных цепей (рис. 1).

В то же время минимальный крутящий момент, коррелирующий с вязкостью расплава полимера, снижается по мере увеличения крат-

ности переработки с 6,3 до 1,2 Н·м. Последнее может быть связано со снижением молекулярной массы полимера вследствие деструктивных процессов, наблюдаемых при переработке полипропилена при повышенных температурах в присутствии механических воздействий.

С ростом числа циклов переработки в пластографе закономерно ухудшаются такие важные эксплуатационные характеристики полимера, как прочность и удлинение при разрыве (рис. 2). Так, с увеличением числа циклов переработки при компаундировании в пластографе наблюдалось уменьшение прочности при разрыве образцов полипропилена с 26,0 до 20,9 МПа. Одновременно, по мере увеличения кратности переработки полипропилена, происходило снижение разрывного удлинения с 16,0 до 7,2%, т.е. в 2,2 раза (рис. 2). Полипропилен после трех циклов переработки в пластографе характеризуется заметно более низким комплексом свойств по сравнению с исходным полимером, что существенно ограничивает возможности его практического использования для производства материалов и изделий.

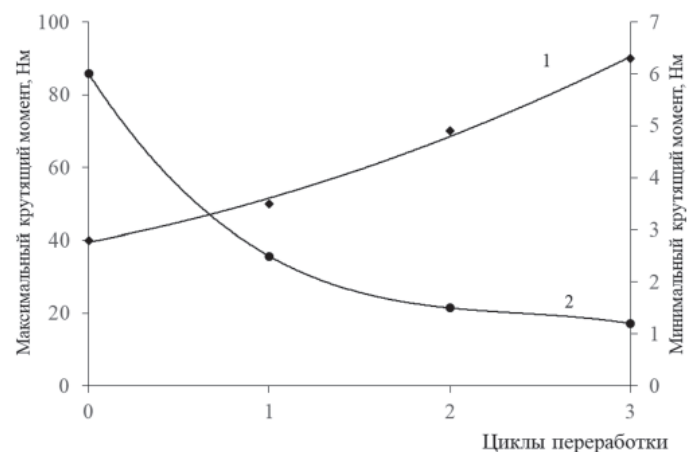


Рис. 1. Зависимость максимального (1) и минимального (2) крутящего момента в камере смешения пластографа от числа циклов переработки.

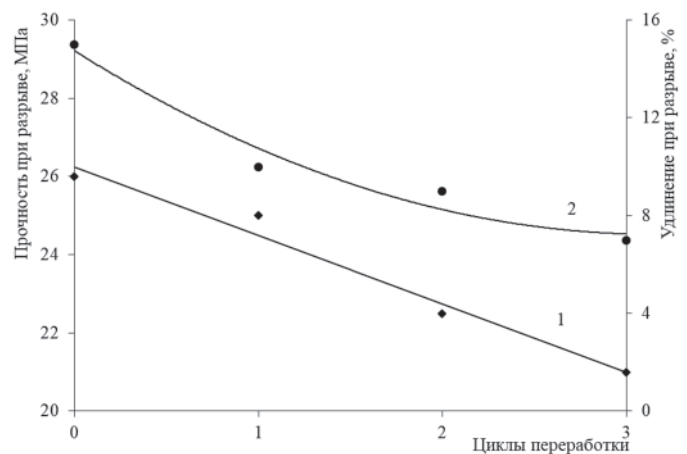


Рис. 2. Зависимость прочности (1) и удлинения (2) при разрыве от числа циклов переработки.

Выводы

Независимо от способа переработки (литье под давлением, экструзия, компаундирование), термостабильность полипропилена, выраженной температурой начала разложения, снижается, повышается содержание термически стойких соединений при нагреве до 600°C, уменьшается степень кристалличности полимера на 5,6–6,5%.

С увеличением числа циклов «нагрев-охлаждение», моделирующих кратность переработки термопластичного полипропилена, происходит снижение температуры начала разложения с 211°C до 166°C, массы полимерного образца, температуры плавления с 166°C до 158°C, энтальпии плавления кристаллической фазы и степени кристалличности полимера.

С увеличением числа циклов переработки полипропилена методом компаундирования в смесительной камере пластографа, при котором происходит совместное влияние на полимер высокой температуры и механического воздействия, наблюдается рост нагрузки на вращение шнеков в процессе пластикации и текучести

расплава. При этом для пластмассового образца последовательно снижается прочность и удлинение при разрыве.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90087.

Литература

1. Asad N., Tariq Y., Atif I. Thermo-Oxidative Degradation Behavior of Recycled Polypropylene // *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. V. 119, №6, pp. 3315–3320.
2. Camargo R.V., Saron C. Mechanical–Chemical Recycling of Low-Density Polyethylene Waste with Polypropylene// *Journal of Polymers and the Environment*. 2020. V. 28, №3, pp. 794–802.
3. Salikhov R.B., Bazunova M.V., Bazunova A.A., Salikhov T.R., Zakharov V.P. Study of thermal properties of biodegradable composite materials based on recycled polypropylene // *Letters on Materials* 8 (4), 2018. pp. 512–515.
4. Canopoli L., Coulon F., Wagland S.T. Degradation of excavated polyethylene and polypropylene waste from landfill// *Science of the Total Environment*. 2020. V. 698, paper №134125.
5. Tapper R.J., Longana M.L., Yu H., Hamerton I., Potter K.D. Development of a closed-loop recycling process for highly aligned discontinuous carbon fibre thermoplastic composites// *ECCM 2018 - 18th European Conference on Composite Materials*. 2020.
6. Spoerk M., Arbeiter F., Raguž I., Holzer C., Gonzalez-Gutierrez J. Mechanical recyclability of polypropylene composites produced by material extrusion-based additive manufacturing // *Polymers*. 2019. V. 11, №8, paper №1318.
7. Silva Barbosa Ferreira E., Ó Pereira C.H., Araújo E.M., Bezerra E.B., Siqueira D.D., Wellen R.M.R. Properties and morphology of polypropylene/big bags compounds // *Materials Research*. 2019. V. 22, paper №20180850.
8. Hansen B., Borsoi C., Dahlem Júnior M.A., Catto A.L. Thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene composites using yerba mate residues as reinforcing filler // *Industrial Crops and Products*. 2019. V. 140, paper №111696.
9. Lazdin R.Y., Zakharov V.P., Shurshina A.S., Kulish E.I. Assessment of rheological behavior of secondary polymeric raw materials in the conditions corresponding to processing of polymers by method of extrusion and injection molding // *Letters on Materials* 9 (1), 2019. pp. 70–74.
10. Stoian S.A., Gabor A.R., Albu A.-M., Nicolae C.A., Raditoiu V., Pănaiteșcu D.M. Recycled polypropylene with improved thermal stability and melt processability // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. V. 138. №4, pp. 2469–2480.