

УДК 678.053

В. В. Ананьев, Д. А. Согрина, Р. Я. Дебердеев,
Г. Е. Заиков

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ РАСПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ВСПЕНИВАНИЯ

Ключевые слова: полипропилен; ультразвук; вспенивающий агент; азодикарбонамид; вспенивание; термомеханическая кривая; микроскопия.

В статье рассмотрено влияние ультразвуковой обработки в процессе вспенивания на структуру и свойства газонаполненных полимерных материалов на основе полиолефинов, на примере вспенивания полипропилена.

Keywords: polypropylene; ultrasound; blowing agent; azodicarbonamide; foaming; thermomechanical curve; microscopy.

Effect of the ultrasonic treatment during the foaming process on the structure and properties of the gas-filled polypropylene, for example polypropylene foam, was examined in this article.

Введение

Применение вспененных полимерных материалов на основе полиолефинов объясняется их механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами. Изделия из вспененного ПП используются в таких отраслях как, автомобилестроение, строительство, а также в производство покрытий, и слоев в многослойных материалах для снижения их веса. На сегодняшний день существует несколько технологий, которые используются для получения вспененного полипропилена, но все они имеют ряд общих недостатков. Вспенивание полипропилена представляет собой сложный и дорогостоящий процесс, требующий использования определенных марок полимера, специфических вспенивающих агентов, и поддержания определенных условий процесса вспенивания. [1]

Результаты ранее проведенных исследований свидетельствуют о том, что существенное влияние на технологические и эксплуатационные свойства полимерных материалов оказывает применение ультразвуковой обработки на стадиях изготовления изделий. [2-4]

Изменения, происходящих в полимерах под воздействием ультразвука, позволили нам выдвинуть предположение о том, что ультразвуковая обработка может оказаться эффективным методом модификации структуры и свойств полипропилена в процессе вспенивания. В данном случае ультразвуковая обработка может влиять на количество, форму и распределение газовых объемов в полимере, а так же изменить кажущуюся плотность получаемых материалов.

Проведенные исследования

В качестве объекта исследования был выбран отечественный полипропилен марки 21020 и химические вспенивающие агенты марок ЧХЗ-21 на основе азодикарбонамида и Hydrocerol ВМ-70. Обычно для процессов вспенивания применяют

специально разработанные сорта полипропилена, имеющие высокую разветвленность и длинные боковые цепи в макромолекулах. Считается, что именно такая структура обеспечивает высокую упругость расплава (high melt-strength - HMS) – почти в 6 раз выше, чем у полипропилена обычных сортов. Для того, чтобы более наглядно продемонстрировать практические возможности использования ультразвуковой модификации для получения газонаполненных материалов, для исследования были использованы стандартные отечественные марки полипропилена. Поэтому и была выбрана марка, имеющая такие же реологические характеристики, что и специальные сорта HMS.

Вспенивающий агент марки Hydrocerol вводили в количествах от 0,1 до 1,5% от массы композиции. Согласно существующей технологии и рекомендациям поставщиков вспенивающего агента рекомендуется вводить в количестве 0,5-1,5% от массы для достижения оптимального газового выхода. В предварительно проведенных экспериментах, наблюдалось значительное снижение вязкости расплава полипропилена, которую измерили непосредственно во время экструзии. Кроме того, в ряде работ показана возможность возникновения в расплаве полимера локальных зон с повышенным и пониженным давлением в этих областях, а также высказывались предположения о возможном значительном повышении температуры в этих зонах очень малого объема. Однако, исходя из предположения, что использование ультразвуковой модификации на стадии экструзии может способствовать интенсификации процесса газообразования в полимерной матрице, мы решили при проведении исследования уменьшить величину нижнего предела содержания агента до 0,1%.

Выбор в качестве вспенивающего агента азодикарбонамида объясняется легкостью его совмещения с полимером, а также тем, что интервал температур разложения данного вспенивающего агента (азодикарбонамид разлагается при температуре вы-

ше 170°C с выделением азота) совпадает с температурой переработки полипропилена. Hydrocerol VM 70 представляет собой химический эндотермический газообразователь. Для того, чтобы добиться оптимального газового выхода в процессе вспенивания температура должна составлять примерно 180°C (что так же соответствует температуре переработки полипропилена). Суперконцентрат Hydrocerol VM 70 выпускается в виде белых гранул, которые легко дозировать, для получения композиций требуемого состава. К преимуществам данного вспенивающего агента относится высокий газовый выход и стабильность получаемой пены.

В настоящее время для промышленного производства вспененных материалов используются либо одношнековые экструзионные установки со специальной конструкцией шнека, либо двухшнековые экструдеры, причем последние обеспечивают лучшую гомогенизацию расплава и распределение газообразователя и нуклеатора в объеме матрицы полимера, что очень важно при вспенивании.

Исходя из анализа существующего промышленного оборудования, для проведения экспериментальных работ по вспениванию полиолефинов были созданы две лабораторные установки. Одна из них на базе двухшнекового экструдера с диаметрами шнеков 20 мм, предназначенная для получения стренг круглого сечения или гранул цилиндрической формы. В качестве вспенивателя для композиций, перерабатываемых на данной установке, использовался газообразователь на основе азодикарбонамида. Установка укомплектована датчиком давления, узлом обработки расплава ультразвуком, формирующими экструзионными головками для формирования 1 или 2 стренг, ванны для водяного охлаждения стренг, тянущего устройства и гранулятора для резки стренг. Максимальная производительность установки – 8 кг/час.

Узел ультразвуковой обработки представляет собой комплект из генератора ультразвуковых колебаний частотой 22 кГц мощностью 1,5 кВт, магнитострикционного преобразователя колебаний, титанового волновода-концентратора и камеры для обработки расплава, которая крепится к выпускному фланцу экструдера. На выходе из камеры устанавливается стренговая головка.

Вторая установка создана на базе одношнекового экструдера с барьерным шнеком диаметром 12 мм. Для вспенивания композиций, перерабатываемых на одношнековом экструдере, применялся вспенивающий агент типа Hydrocerol VM 70. Максимальная производительность экструдера – 1,5 кг/час. Экструдер укомплектован датчиком давления и экструзионной измерительной камерой с узлом обработки расплава ультразвуковыми колебаниями и набором капилляров для проведения реологических исследований непосредственно в процессе экструзии, в том числе и при ультразвуковом воздействии. В комплект узла обработки входит ультразвуковой генератор частотой 22 кГц и мощностью 300 Вт, пьезокерамический преобразователь колебаний с титановым волноводом-концентратором. Вместо капилляров к выходу из камеры ультразвуковой

обработки может крепиться плоскощелевая экструзионная головка шириной 100 мм. Для приема плоской пленки используется валковая система с воздушным охлаждением. Таким образом, на установке с одношнековым экструдером можно получать как стренгу, так и пленочный материал.

Порядок выполнения эксперимента:

1) Приготовление смеси полимера и вспенивающего агента: после взвешивания исходных компонентов их подвергли механическому перемешиванию в лопастном смесителе, при этом опытным путем было установлено время перемешивания, когда достигается достаточное для дальнейшей переработки в экструдере качество смешивания;

2) Загрузка смеси в бункер экструдера;

3) Установка технологических параметров экструзии: частота оборотов шнека, температура по зонам экструдера. Во время работы контролировали давление в формующей головке. Отбирали часть материала, выдавленную экструдером за определенное время, и взвешивали. Это позволило в дальнейшем оценить реологические характеристики в процессе переработки;

4) Прогрев экструдера: после достижения требуемой температуры по показаниям приборов контроля во всех зонах экструдера поддерживали достигнутый температурный режим в течение 15 минут, затем включали привод вращения шнеков и начинали экструдировать материал;

5) Получение образцов: образцы изготавливали как в виде стренг, так и в виде пленок, причем комплектация установок и режим экструзии образцов, полученных с ультразвуковой обработкой и без нее, был одинаковым.

Аппаратура для ультразвуковой обработки полимеров представляет собой сложную систему из следующих блоков и элементов: генератора электрических колебаний ультразвуковой частоты, ультразвуковой механической колебательной системы, состоящую из преобразователя электрических колебаний в механические, волноводной системы, концентрирующей УЗ колебания (увеличивающей их амплитуду) и вводящей их в расплав в виде «стоячей волны», систем контроля и автоматизации. Предварительно было экспериментально установлено, что ни тип генератора, ни тип электроакустического преобразователя не влияют на результаты, полученные при модификации процессов переработки полимеров в расплаве.

В проведенных нами ранее исследованиях было установлено, что ультразвуковая обработка расплава различных полимеров способствует формированию более равномерной, а также аморфизованной структуры, что должно привести к возникновению благоприятных условий и для протекания процессов вспенивания расплава. Другой причиной, также улучшающей условия для вспенивания, является лучшее распределение введенных в полимер компонентов при воздействии на расплав ультразвуковых колебаний. Ранее полученные данные подтверждают тем, что при вспенивании полипропилена без ультразвука (как при получении стренг, так и при изготовлении пленок) наблюда-

лись резкие скачки давления, тогда как при воздействии ультразвука на расплав таких перемен давления не происходило. Образцы полипропилена, вспененные без ультразвуковой обработки, имели такие дефекты, как неровность поверхности и разнотолщинность в направлении экструзии. Обработанные образцы имели гладкую, бездефектную поверхность, и характеризовались одинаковой толщиной по длине. При этом чередование участков разной толщины у необработанных ультразвуком образцов имела нерегулярный, случайный характер, что скорее всего связано с неравномерным зародышеобразованием в расплаве полипропилена. Таким образом в результате ультразвуковой обработки происходит более равномерное зарождение и рост пузырьков во вспениваемом материале, и уменьшение количества дефектов в обработанных образцах.

Кроме того, нами было выдвинуто предположение, что формированию однородной структуры способствуют и кавитационные явления, происходящие под действием ультразвука. Обычно кавитация рассматривается как разрыв жидкости при создании в ней отрицательных давлений. При определенных напряжениях жидкость разрывается, образуя полости, в которые быстро проникают пары жидкости и растворенные в ней газы. Невысокую прочность жидкостей к растягивающим нагрузкам связывают с присутствием в ней различных неоднородностей, например, микропузырьков, являющихся зародышами кавитации. В различных литературных источниках описывается следующий механизм кавитационных явлений: под действием звуковых колебаний осуществляется сжатие кавитационных пузырьков, но практически отсутствует эффект схлопывания. Вместо этого эффекта наблюдается искажение сферической формы кавитационного пузырька, потеря устойчивости и расщепление с образованием пузырьков меньшего размера, которые пульсируют синхронно с акустическим полем [5]. Микрокавитация при вспенивании может способствовать возникновению новых пор, и как следствие, улучшать структуру вспененного материала.

В ходе исследования были исследованы свойства исходного полимера и изготовленных образцов:

1) Реологические свойства исходного сырья были исследованы методом определения показателя текучести расплава. Испытание проводили на приборе типа ИИРТ, предназначенном для лабораторного определения индекса расплава термопластов в порошкообразном, гранулированном или прессованном виде. Установлено, что измеренный показатель текучести расплава используемого полипропилена, равный 2,26 г/10 мин, что соответствует заявленному производителем значению ПТР для данной марки ПП.

2) Структура полученных образцов была исследована методом оптической микроскопии. Испытания проводили с помощью оптического микроскопа "Полам", оснащенного цифровой фотокамерой Nikon, регистрирующей полученные изображения в электронном виде цифрового микроскопа «Эксперт», формирующего изображение на цифро-

вой матрице. Микроскопические исследования проводили как в проходящем, так и в отраженном свете.

3) Физико-механические характеристики образцов были определены методом испытаний на растяжение. Для проведения испытаний мы воспользовались методикой ГОСТ 14236-81. «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение». Так как для материалов в виде стренг отсутствует соответствующий стандарт, то их испытали таким же методом. Эксперимент проводили на разрывной машине типа РМ-10. Поскольку испытаниям подвергались гетерофазные образцы, то важно было получать точные данные в каждый момент времени, поэтому использовалась разрывная машина с компьютерным интерфейсом, что позволило регистрировать нагрузку с точностью до 10000 измерений в секунду. Предел допустимого значения погрешности измерения при прямом ходе не превышал $\pm 1\%$ от измеряемой нагрузки.

4) Температурные интервалы перехода образца из одного физического состояния в другое были исследованы методом построения термомеханических кривых, путем определения зависимости деформации полимеров от температуры. Для испытаний применяли образцы в виде стренг. Эксперимент проводили на приборе ТРМ251. С помощью специальной компьютерной программы производилась установка параметров работы прибора: скорости нагрева образца, максимальной температуры нагрева и времени выдержки - то есть времени, в течении которого фиксируется достигнутая температура. Регистрация термомеханических кривых, в частности, регистрируемых значений удлинения образца также осуществлялась автоматически, что позволило добиться высокой точности измерений.

Результаты испытаний

Результаты испытаний на растяжение образцов в виде стренг, полученных при температуре экструзии 210°C и содержании вспенивающего агента в композиции 1%, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-механические свойства образцов вспененного полипропилена

Исследуемый материал	Среднее значение разрушающего напряжения при растяжении, МПа	Среднее значение относительного удлинения при разрыве, %
Образцы ПП, вспененного без ультразвукового воздействия на расплав.	14,3±1	35±2
Образцы ПП, вспененного при ультразвуковом воздействии на расплав.	12,2±1	18±2

При анализе результатов нужно учесть, что степень вспенивания образцов, полученных при ультразвуковом воздействии, была значительно больше, чем без модификации. Это было видно визуально, а затем подтверждено данными световой микроскопии. Поскольку регистрируемое прибором напряжение разрыва образца рассчитывается исходя из величины первоначального поперечного сечения образцов, у модифицированных объектов реальная величина площади, приходящейся на долю полимера, была заметно меньше, чем у немодифицированных, и истинное напряжение в полимерном сечении у них, соответственно, больше. Как следует из результатов, приведенных в таблице, что ультразвуковая обработка вызывает незначительное уменьшение показателя прочности, и при этом увеличение относительного удлинения при растяжении приблизительно в 2 раза. Поэтому можно сделать вывод, что ультразвуковая обработка расплава ультразвуком при вспенивании приводит к улучшению как прочностных, так и деформационных свойств полимерной матрицы.

Метод построения термомеханических кривых (ТМК) так же чувствителен к изменению истинного поперечного сечения полимерной матрицы, как и метод растяжения, т.к. деформация образца происходит под действием постоянной нагрузки. Но при этом по результатам анализа термомеханических кривых можно не только судить еще и о температурных интервалах перехода полимера из одного физического состояния в другое, а также косвенно выявить наличие разницы в формировании структур образцов, обработанных ультразвуком, и полученных без такой обработки. Величина погрешности при снятии ТМК составила около 5%. С учетом погрешности при снятии ТМК, составившей 5%, можно говорить о том, что образец полипропилена, обработанный ультразвуком, характеризуется большим относительным удлинением при деформации ($\approx 9\%$), чем соответствующий образец без ультразвука ($\approx 6,5\%$). Об изменении структуры образцов вспененного ПП при ультразвуковой модификации свидетельствует некоторое снижение температуры, при которой начинается заметная деформация образцов, сопровождающаяся повышением относительного удлинения.

Результаты анализа термомеханических кривых и физико-механических испытаний свидетельствуют об улучшении прочностных характеристик обработанных образцов. Такое улучшение может быть вызвано формированием более однородной структуры, увеличением объема пор и при этом уменьшением количества дефектов.

Для того, чтобы подтвердить, что ультразвуковая обработка вызывает изменение структуры пены, образцы исследовали методом оптической микроскопии. На рис. 1 представлены микрофотографии образцов вспененных материалов, полученных при одинаковых условиях и при одинаковом увеличении микроскопа. Приведены фотографии, полученные в проходящем свете, и отражающие общий характер распределения пор в образцах.

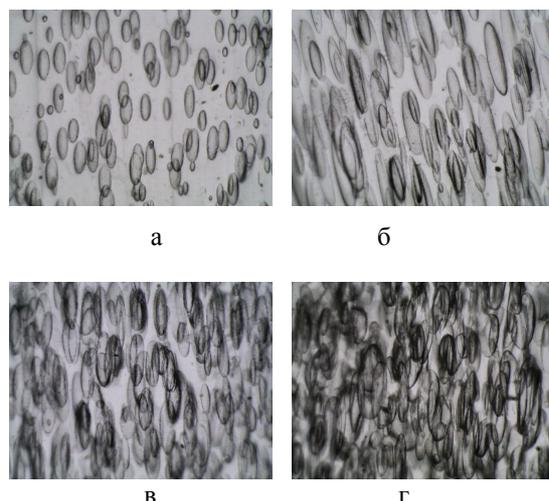


Рис. 1 - Микрофотографии образцов вспененного полипропилена: а – образец ПП, полученный при температуре 210°C, и содержащий 0,6% вспенивающего агента, без воздействия УЗ; б - образец ПП, полученный при температуре 210°C, и содержащий 0,6% вспенивающего агента, при воздействии УЗ; в - образец ПП, полученный при температуре 220°C, и содержащий 0,6% вспенивающего агента, без воздействия УЗ; г- образец ПП, полученный при температуре 220°C, и содержащий 0,6% вспенивающего агента, при воздействии УЗ

Анализируя представленные микрофотографии образцов вспененного полипропилена, нетрудно заметить, что при одинаковых параметрах процесса экструзии воздействие ультразвука приводит к увеличению количества газовых ячеек и к увеличению их средних размеров, аналогичные явления наблюдаются при повышении температуры экструзии на 10°C, при этом наблюдается увеличение размеров и рост числа пор. Эффект от воздействия ультразвука сохраняется и при повышенных температурах, но ультразвуковая обработка способствует формированию более однородной структуры, с равномерным распределением ячеек по объему полимерной матрицы.

В дальнейшем мы также планируем провести более детальные исследования структуры вспененного полипропилена методом электронной микроскопии, провести микроскопические исследования поперечных срезов полученных образцов, изучить влияние концентрации вспенивающего агента и условий процесса вспенивания на свойства и качество продуктов вспенивания.

Заключение

1. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что ультразвуковая обработка расплава ПП способствует повышению основных физико-механических характеристик данного полимера при получении вспененных материалов. Из анализа термомеханических кривых образцов ПП следует, что ультразвуковая обработка при вспенивании приводит к увеличению относительного удлинения, поэтому можно выдвинуть предполо-

жение, что ультразвук способствует более равномерному распределению пор в объеме материала.

2. При одинаковых режимах экструзии использование ультразвуковой обработки расплава приводит к значительному росту числа пор и их средних размеров, что наблюдается при различных температурах. При этом использование ультразвука обеспечивает формирование более равномерной структуры образцов и меньшую их дефектность, что отражается в улучшенных физико-механических характеристиках таких образцов.

3. По результатам проведенных исследований структуры вспененных образцов ПП методом оптической микроскопии, сделан вывод, что при вспенивании ПП с использованием ультразвуковой обработки материал имеет более однородную структуру. Таким образом, можно заключить, что принципиально возможно изменить структуру и свойства вспененных материалов на основе полипропилена с помощью ультразвукового воздействия на расплав в процессе вспенивания.

Литература

1. Клемпнер Д., Сенджаревич В. Полимерные пены и технологии вспенивания. СПб. : Профессия, 2009. - 600 с.
2. В.В. Ананьев, М.И. Губанова, И. А.Кирш, Г.В. Семенов, Д.В. Козьмин. Модификация полиэтилена, инициированная ультразвуком. Пластические массы, №6, 2008. - 6 - 9с.
3. Г.В. Семенов, В.В. Ананьев, И.А. Кирш, Д.В. Козьмин, М.И.Губанова. Переработка полимерных отходов при влиянии ультразвука. Пластические массы, №10, 2008. - 41 - 44с.
4. В.В.Ананьев, Ю.А.Филинская, И.А.Кирш, О.А.Банникова, А.О. Уткин. Повышение качества комбинированных полимерных материалов и дизайн упаковки. // Пищевая промышленность, 2012, № 1, с. 16-18.
5. Мейсон Т. Перевод с англ. Л.И. Кирковского. Химия и ультразвук. Дж .Линдли, Р. Дэвидсон.- М.: Мир, 1993. – 190 с.

© **В. В. Ананьев** – к.х.н., в.н.с., Московский госуд. ун-тет пищевых продуктов, Vovan261147@rambler.ru; **Д. А. Согрина** – асп. того же вуза; **Р. Я. Дебердеев** – д.т.н., проф. каф. ТППКМ КНИТУ; **Г. Е. Заиков** - д.х.н., проф. каф. ТПМ КНИТУ.