

РЕГУЛЮВАННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ АВТОМОБІЛІВ

Сайтарли С. В., Плаван В. П., Резанова Н. М., Сова Н. В.

1. Вступ

Неухильне зростання застосування пластмас в автомобілебудуванні за останнє десятиліття призвело до того, що від 100 до 120 кг ваги автомобіля припадає на пластмаси (для легкового автомобіля) [1]. Основну їх частину зараз складають термопластичні полімерні матеріали. Хоча застосування пінополіуретанів і поліефірних склопластиків ще досить поширене, але і воно поступово знижується. Провідні позиції в екстер'єрі та інтер'єрі автомобіля завойовує поліпропілен у вигляді різноманітних модифікацій. Композиції поліпропілену з каучуками і мінеральними наповнювачами успішно застосовуються для виготовлення великогабаритних декоративних і конструкційних автомобільних деталей з підвищеною стійкістю до подряпин (панелі приладів, бампери і т. д.) [2, 3]. Розширення застосування пластмас в конструкції автомобіля (рис. 1) виправдане тим, що в результаті знижується власна маса автомобіля, скорочуються витрати палива і знос деталей і відповідно збільшується корисне навантаження. В значній мірі вирішується проблема підвищення довговічності деталей і вузлів за рахунок корозійної стійкості пластмас, досягається зниження рівня робочих шумів та інше.

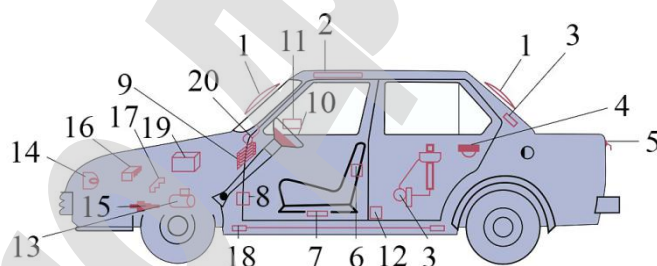


Рис. 1. Застосування полімерних композиційних матеріалів для деталей автомобілів: 1 – склоочищувач; 2 – люк; 3 – корпуси електроприводів; 4 – дверні ручки; 5 – задні габаритні вогні; 6 – дверні замки; 7 – ручки управління сидіннями; 8 – панель запобіжників; 9 – приборна панель; 10 – декоративні деталі руля; 11 – бокові дзеркала; 12 – коробка ременя безпеки; 13 – повітряний вентилятор; 14 – передні фари; 15 – автоблокувальна система; 16 – DIS-система; 17 – деталі карбюратора; 18 – елементи електропроводки; 19 – центральна панель електроживлення; 20 – привід склоочищувача

Введення мінеральних наповнювачів в полімери дозволяє створювати матеріали з необхідними експлуатаційними характеристиками і сприяє зниженню собівартості виробів [4]. Наприклад, наповнені мінеральними наповнювачами і

скловолокном поліаміди, поліпропілен, полікарбонати та ін. застосовують для виготовлення корпусів спортивних автомобілів [5].

Головною проблемою, як правило, є зниження міцності і технічних характеристик зі збільшенням кількості наповнювача в композиціях. У зв'язку з цим розробка полімерних композиційних матеріалів з підвищеними технічними характеристиками для деталей автомобілів є актуальним завданням.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є технологія отримання наповнених удароміцних композицій на основі поліпропілену (ПП) для виготовлення деталей автомобілів.

Поліпропілен є одним з основних матеріалів для отримання полімерних деталей автомобілів завдяки широкому діапазону властивостей і здатності перероблятися практично усіма способами [6]. Основними вимогами до бамперних систем автомобілів є висока ударна міцність та жорсткість [7].

Відомі результати досліджень [8] впливу різного ступеня наповнення наноглиною, тальком і карбонатом кальцію на поліпропілен (ПП), наповнений деревним борошном. Показано, що зразки, що містять 7 % мас. карбонату кальцію відрізнялися оптимальними фізико-механічними властивостями, але додатково передбачалось застосування поліпропілену з привитим малеїновим ангідридом. Одним з напрямків у створенні матеріалів з підвищеною стійкістю до ударів є модифікація наповнених полімерів еластомерами [9]. Авторами роботи [10] показано, що модифікація ПП металлоценовим етилен-пропіленовим еластомером призводить до значного збільшення ударної в'язкості і подовження при розриві. Водночас недоліком є зниження модуля пружності і межі текучості. Виходячи з цього одним з найбільш проблемних місць є вибір оптимального складу композиції для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей матеріалу.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є розробка нових полімерних композиційних матеріалів на основі поліпропілену для отримання матеріалів з заданими властивостями для деталей автомобілів шляхом визначення впливу модифікатора та концентрації мінерального наповнювача на реологічні та механічні характеристики.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні задачі:

1. Визначити вплив вмісту концентрату кальциту на реологічні властивості розплаву поліпропілену.
2. Визначити вплив вмісту модифікатора на реологічні властивості наповнених композицій.
3. Визначити залежність ударної в'язкості від складу композицій.
4. Визначити вплив складу композицій на міцність та відносне подовження.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Введення наповнювачів і еластомерів позначається на експлуатаційних властивостях полімерного матеріалу та на здатності матеріалу до переробки. Основним технологічним фактором, що визначає спосіб переробки, є текучість композиції [11]. Наповнення завжди призводить до ускладнень при формуванні виро-

бів внаслідок підвищення в'язкості розплаву [12, 13]. Відомі композиції [14] на основі ПП і етиленпропіленового каучуку, які відповідають технічним характеристикам бамперів та інших деталей деяких автомобілів, з високим рівнем ударної в'язкості. Але, не зважаючи на це, показник течії розплаву (ПТР) таких сумішей досягає всього лише 3–6 г/10 хв. Авторами роботи [15] показано, що додавання натурального каучуку або етилен-пропілен-дієнового мономерного каучуку до поліпропілену значно підвищує ударну в'язкість при вмісті каучуку більше 20 %. Однак міцність знижується з підвищенням вмісту каучуку. Авторами роботи [16] досліджено модифікацію ПП епоксидованим натуральним каучуком шляхом компаундування в розплаві і вулканізацією. Показано, що суміш 40/60 ПП/епоксидований каучук має вищі показники відносного видовження і ударної в'язкості у порівнянні з ненаповненим поліпропіленом, до 68 і 56 %, відповідно. Але використання сірки для вулканізації буде підвищувати вартість кінцевого продукту. В роботі [17] досліджували поліпропіленовий композит, наповнений воластонітом, при додаванні силіконового каучуку і малеїнового ангідриду. Показано, що додавання 5 % каучуку до композицій з вмістом воластоніту 10–40 % забезпечувало підвищену ударну в'язкість з надрізом і міцність на вигин, але зменшувало ударну в'язкість без надрізу та міцність.

Реологічні дослідження дозволяють визначити вплив компонентів композиції на властивості полімерного розплаву [18]. Розплави наповнених полімерів можна розглядати як концентровані суспензії. Для таких систем слід враховувати можливість взаємодії між частинками, яке впливає на характер течії. Відомо, що властивості таких полімерних композицій визначаються вмістом наповнювача, розмірами і ступенем агрегації частинок, а також поверхневими характеристиками наповнювача [4].

Для того, щоб підвищити ефективність наповнювачів, використовується спеціальна обробка їх поверхні [19]. Наприклад, без поверхневої обробки частки карбонату кальцію (крейди), найбільш широкоживаного наповнювача, утворюються великі агрегати, які надзвичайно важко рівномірно розподілити в матриці полімеру, що призводить до різкого падіння фізико-механічних характеристик [20]. Інший важливий аспект – адсорбційна здатність наповнювача. Жирні кислоти роблять поверхню наповнювача гідрофобною, що, по-перше, підвищує сумісність наповнювача з неполярним полімером, а по-друге, істотно знижує водопоглинання при зберіганні наповнювача. Це також позитивно позначається на фізико-механічних характеристиках, так як вода послаблює взаємодію на межі поділу фаз.

5. Методи дослідження

Для досліджень використали наповнені композиції на основі поліпропілену марки 21030, які містять (5–50) мас. % мінерального наповнювача. В якості модифікатора випростовували пропілен-октеновий блокспівполімер (ПОБС) «Vistamaxx 6202» (ExxonMobil, США). Як наповнювач використовували концентрат кальциту (КК) марки 1ТК (ТОВ «Техноком», Україна) з розміром частинок 2,5 мкм (max 20 мкм – 1,5 %), завдяки його поширеності, доступності й дешевизні [21]. До складу концентрату кальциту входить поліолефін і оброблений

стеариною кислотою карбонат кальцію. Полімерні композиції отримували механічним змішуванням вихідних компонентів на екструдері марки ПП-27х30 (СРСР). Температура по зонам екструдера складала 155–210–200–200 °С, частота обертання шнека –30 об/хв. В'язкість (η) розплавів визначали за допомогою капілярного віскозиметра марки МВ-2 (СРСР) в діапазоні напруг зсуву $(0,1 \div 5,7) \cdot 10^4$ Па при температурі 230 °С. Дослідження показника течії розплаву (ПТР) проводили за ГОСТ 11645-73 на приладі «ПРТ» (СРСР) при температурі 230 °С і навантаженні 2,16 кгс. Режим течії n визначали за величиною тангенса кута нахилу дотичної в цій точці до кривої течії. Показники ударної в'язкості композитів визначали за ГОСТ 4647-80. Визначення міцності та відносного видовження композитів проводили за ГОСТ 11262-80.

6. Результати досліджень

В результаті дослідження встановлено, що при збільшенні КК в'язкість композиції у всьому діапазоні концентрацій і напруг зсуву знижується. Це суперечить традиційним закономірностям течії розплавів, наповнених твердими добавками, для яких типовим є підвищення в'язкості (рис. 2).

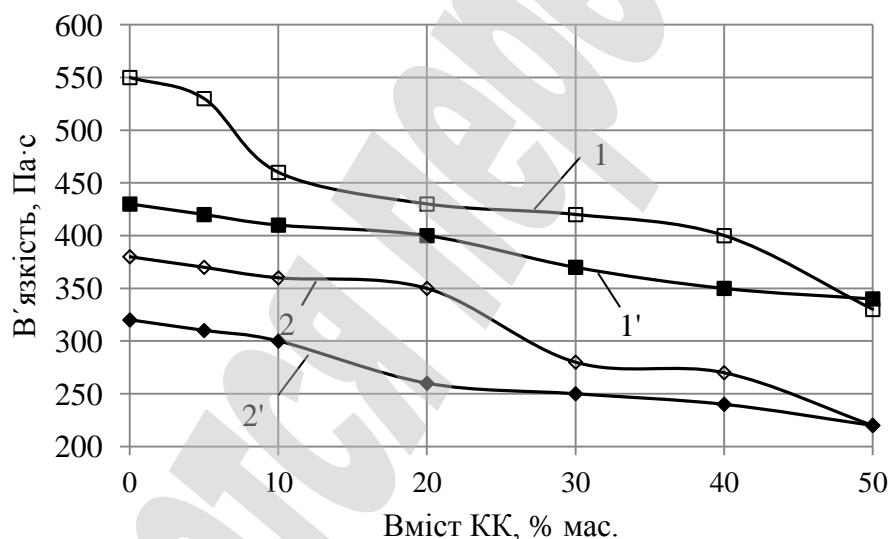


Рис. 2. Вплив вмісту концентрату кальциту (КК) на в'язкість для композицій: криві 1,2 – ПП+КК; криві 1',2' – ПП+5 % ПОБС+КК; за напруг зсуву $\tau \cdot 10^{-4}$ Па: 1,1' – 4,2; 2,2' – 5,69

Це явище може бути пов'язане з тим, що для поліпшення реологічних властивостей і змочування поверхню КК часто обробляють стеариною кислотою або апретами в кількості 0,5–3 % [22]. Обробка сприяє підвищенню сумісності наповнювача з гідрофобним полімером, знижує водопоглинання при зберіганні, що позитивно позначається на фізико-механічних характеристиках [4, 23]. В результаті утворюється стеарат кальцію, в молекулі якого є неполярний «хвостик» (рис. 3) у вигляді ланцюга стеаринової кислоти: сполука Са–Са складається з молекул стеарата і карбонату кальцію відповідно. При цьому, ланцюг кислоти знаходиться на поверхні молекули [24]. Наявність на поверхні використаного наповнювача дов-

гих вуглеводневих ланцюгів, що мають спорідненість до макромолекул ПП, забезпечує його однорідне диспергування в розплаві, а також сприяє різкому зниженню абразивного впливу наповнювача на екструзійне обладнання.

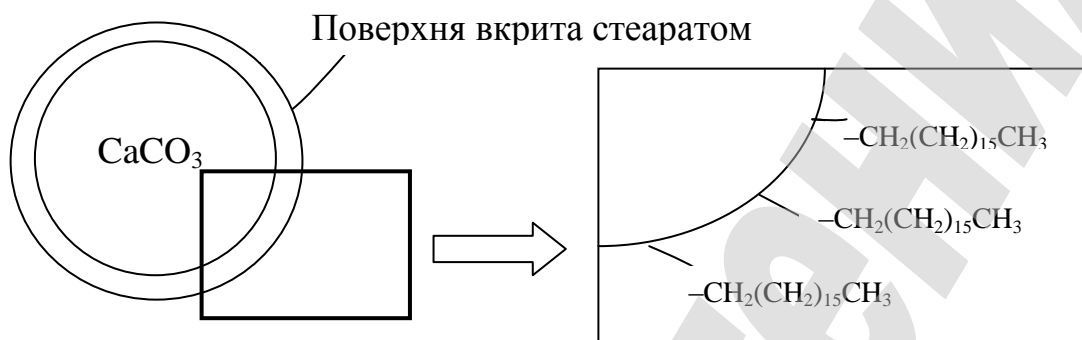


Рис. 3. Схема структури поверхні карбонату кальцію

В'язкість розплавів полімерних суспензій ПП/КК визначається двома конкуруючими чинниками: емульгуюча дія неполярних «хвостиків» кислоти призводить до зниження в'язкості розплаву, а тверда мінеральна добавка сприяє її підвищенню через утворення агрегатів. Переважаючий вплив компатибілізуючої дії ланцюгів стеаринової кислоти на поверхні молекул карбонату кальцію і обумовлює зниження в'язкості розплаву системи. Подібний ефект істотного зниження в'язкості описано також для композицій, що складаються з полівінілхлориду з гідрофобізуючими добавками на основі стеаринової кислоти, активність яких зростає в ряду: стеарат цинку, стеарат кальцію, стеаринова кислота [24].

Досліджені композиції, наповнені концентратом кальциту, як і вихідний поліпропілен, виявляють аномалію в'язкості, тобто зі збільшенням напруги або швидкості зсуву в'язкість знижується.

Поведінка таких рідин описується ступеневим рівнянням:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n,$$

де n – індекс течії. Встановлено, що в композиціях на основі поліпропілену, наповненого КК, ступінь відхилення від ньютонівського режиму течії має складний характер (табл. 1). Описана залежність обумовлена тим, що показник n , як і в'язкість, залежить від багатьох чинників з переважною дією одного з них в кожному конкретному випадку.

Встановлено, що зі збільшенням вмісту КК до 50 % мас. в композиції ПТР зростає від 3,1 г/10 хв без КК до 6,6 г/10 хв при 50 % мас. наповнювача. При введенні ПОБС в якості еластомеру в композиції в кількості 5 % мас. криві залежностей ПТР від вмісту КК носять аналогічний характер в межах від 3,4 г/10 хв без КК до 6,9 г/10 хв при 50 % мас. (рис. 4). Це пояснюється хорошим суміщенням ПОБС з ПП та його пластифікуючою дією. Пластифікуючий ефект композиції, модифікованої еластомером, в порівнянні з ПП, наповненим 50 % мас. КК, становить 4,3 %.

Таблиця 1

Вплив вмісту концентрату кальциту на режим течії n наповнених композицій

Вміст КК, % мас.	Для композицій ПП+КК		Для композицій ПП+5 % ПОБС	
	n , за $\tau \cdot 10^{-4}$ Па		n , за $\tau \cdot 10^{-4}$ Па	
	5,69	1,61	5,69	1,61
0	2	1,5	2	1,5
5	2	1,5	2	1,3
10	1,6	1,2	1,9	1,5
20	1,9	1,3	2	1,4
30	2	1,4	1,9	1,2
40	2,1	1,5	2	1,4
50	2,3	1,5	1,9	1,5

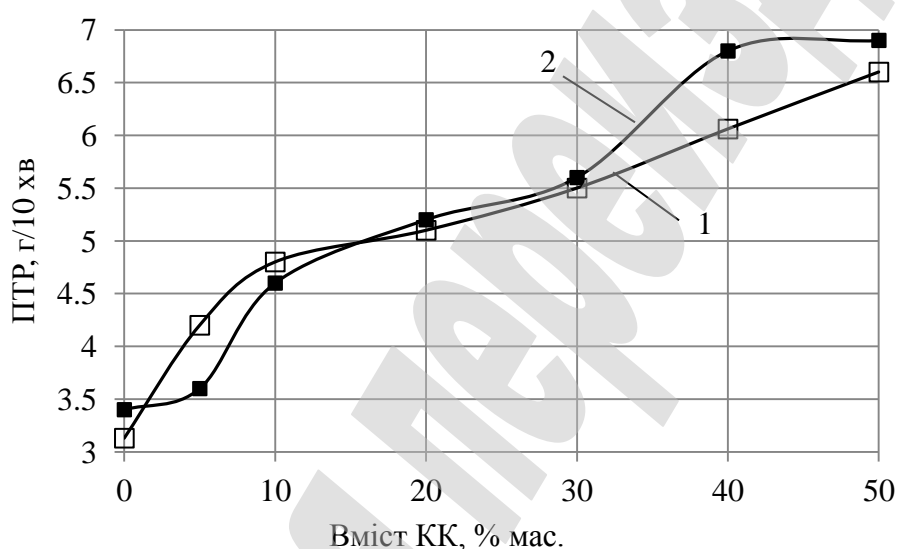


Рис. 4. Вплив вмісту концентрату кальциту (КК) на показника течії розплаву (ПТР) композицій: 1 – ПП+КК; 2 – ПП+5 % ПОБС+КК

Показник ударної в'язкості характеризує міцність матеріалу при ударних навантаженнях. Еластична фаза модифікатора, поєднана з полімером, забезпечує рівномірний розподіл і демпфірування енергії удару, завдяки чому модифіковані полімерні матеріали витримують більш високе ударне навантаження.

При вмісті КК 5–10 % мас. ударна в'язкість дещо підвищується (рис. 5), що може бути пов'язано з ефектом нуклеації концентратом кальциту поліпропілену. Цей ефект посилюється у присутності ПОБС, як пластифікуючої добавки. Збільшення вмісту КК від 20 до 50 % мас. приводить до зростання крихкості матеріалу.

При введенні 5 % КК в композиції міцність при розриві збільшується (рис. 6). Міцність композицій ПП+КК при збільшенні вмісту КК з 10 до 50 % мас. знижується на 39 %. В той час як міцність композицій, що містить 5 % мас. ПОБС, з вмістом 10–50 % мас. КК майже не змінюється.

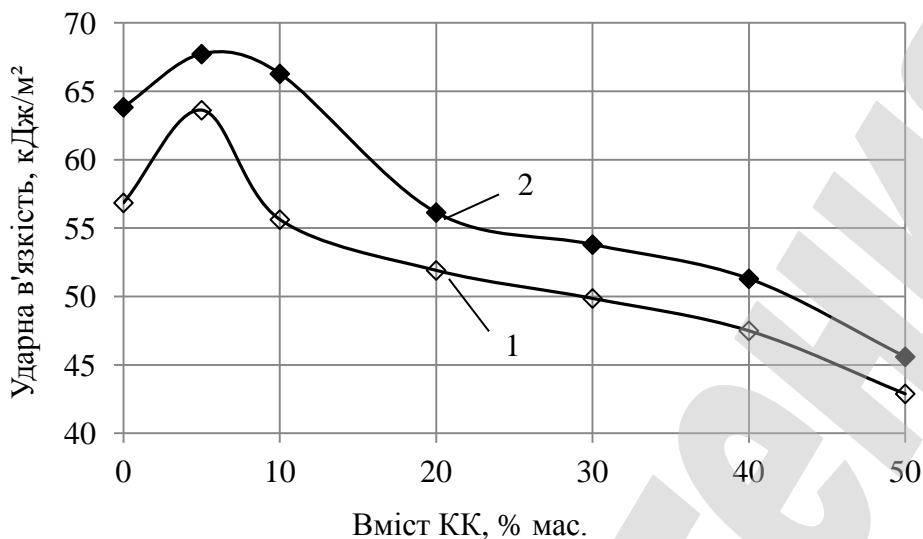


Рис. 5. Вплив вмісту концентрату кальциту (КК) на ударну в'язкість композицій: 1 – ПП+КК; 2 – ПП+5 % ПОБС+КК

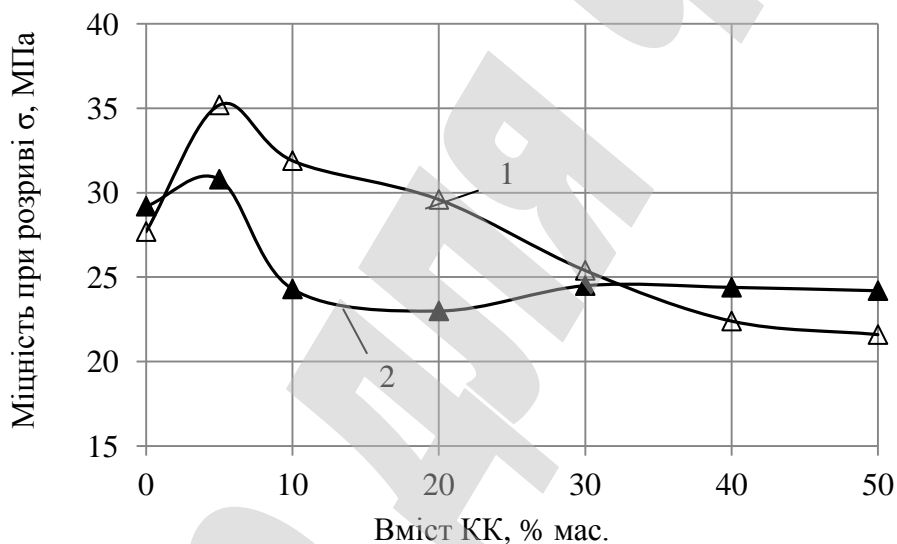


Рис. 6. Залежність міцності при розриві від вмісту концентрату кальциту (КК) в композиціях: 1– ПП+КК; 2 – ПП+5 % ПОБС+КК

Введення ПОБС в кількості 5 % мас. до ПП збільшує відносне видовження зі 112 % до 140 %. При вмісті КК до 10 % мас. в композиціях з 5 % ПОБС і без нього призводить до зменшення відносного подовження на 74 і 82 % відповідно. Подальше збільшення вмісту КК до 50 % мас. не призводить до суттєвої зміни цих показників.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Перевагою досліджених композицій є зменшення енерговитрат на переробку високо наповнених композицій, що пов'язано зі зниженням їх в'язкості, в порівнянні з вихідним поліпропіленом. Використання модифікованого наповнювача забезпечує його однорідне диспергування в розплаві і різке зниження його абразивного впливу на екструзійне обладнання.

Weaknesses. Недоліком композицій є використання як модифікатора пропілен-октенового блокспівполімеру для регулювання властивостей композиції, який не випускається українською промисловістю, що може призвести до збільшення виробничих витрат.

Opportunities. Розроблені композиції на основі поліпропілену з 5 % мас. пропілен-октенового блокспівполімеру з варіюванням вмісту концентрату кальциту можуть використовуватися для виробництва деталей автомобілів різного призначення без суттєвих змін технологічного циклу.

Threats. Впровадження розроблених технологій у виробництво не вимагає додаткових капіталовкладень на переоснащення підприємства, оскільки розроблені композиції можуть перероблятися з використанням звичайного екструзійного обладнання. Додавання наповнювача в композиції дозволяє регулювати необхідні реологічні та механічні параметри композицій, при цьому наповнення буде знижувати собівартість продукції, оскільки вартість наповнювача менша, ніж вартість поліпропілену, як основного полімеру.

8. Висновки

1. Встановлено, що введення 5–20 % мас. як наповнювача концентрату кальциту дозволяє регулювати реологічні властивості розплавів композицій на основі поліпропілену. Показано, що зі збільшенням концентрації наповнювача в'язкість розплавів зменшується в порівнянні з вихідним полімером, що обумовлено переважним впливом емульгуючої дії стеарата кальцію над загущуючим ефектом мінерального наповнювача. Досліджені системи є типовими неньютонівськими рідинами.

2. Збільшення показника текучості розплаву композицій з 5 % пропілен-октенового блокспівполімеру пояснюється його пластифікуючою дією та хорошим суміщенням з поліпропіленом.

3. Збільшення вмісту концентрату кальциту до 10 % мас. підвищує ударну в'язкість на 10 % у порівнянні з вихідним поліпропіленом. Подальше збільшення вмісту концентрату кальциту до 20 % призводить до зменшення ударної в'язкості майже до значення для вихідного поліпропілену при некритичному зменшенні міцності при розриві.

4. При введенні 5 % мас. концентрату кальциту в композиції міцність при розриві збільшується. При подальшому збільшенні вмісту наповнювача з 10 до 50 % мас. міцність знижується на 39 %. При цьому міцність композицій, що містить 5 % мас. пропілен-октенового блокспівполімеру, з вмістом 10–50 % мас. концентрату кальциту майже не змінюється. При вмісті КК до 10 % мас. в композиціях з 5 % пропілен-октенового блокспівполімеру і без нього призводить до зменшення відносного подовження на 74 і 82 % відповідно. Подальше збільшення вмісту наповнювача до 50 % мас. не призводить до суттєвої зміни цього показника.

Розроблені композиції на основі поліпропілену з 5 % мас. пропілен-октенового блокспівполімеру з варіюванням вмісту концентрату кальциту можуть використовуватися для виробництва деталей автомобілів різного призначення.

Література

1. Лунин А. С., Яхненко В. А., Герасимова Н. В. Перспективы применения пластмасс в крыльях автомобилей // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии. 2002. № 11 (42). С. 1–5.
2. Codolini A., Li Q. M., Wilkinson A. Influence of machining process on the mechanical behaviour of injection-moulded specimens of talc-filled polypropylene // Polymer Testing. 2017. Vol. 62. P. 342–347. doi: <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.018>
3. Nomura M., Shanmuga Ramanan S. M., Arun S. Automobile Bumpers // Comprehensive Composite Materials II. 2018. Vol. 3. P. 460–468. doi: <http://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.03962-x>
4. Xanthos M. Functional Fillers for Plastic. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 507 p. doi: <http://doi.org/10.1002/9783527629848>
5. Михайлин Ю. А. Применение полимерных материалов в автомобилестроении // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии. 2000. № 4 (11). С. 1–7.
6. Mann D., Van den Bos J. C., Way A. Plastics and Reinforcements used in Automobile Construction // Automotive Plastics and Composites. 1999. P. 27–60. doi: <http://doi.org/10.1016/b978-185617349-0/50005-2>
7. Gahleitner M., Paulik C. Polypropylene and Other Polyolefins // Brydson's Plastics Materials. 2017. P. 279–309. doi: <http://doi.org/10.1016/b978-0-323-35824-8.00011-6>
8. Srivabut Ch., Ratanawilai T., Hizirolu S. Effect of nanoclay, talcum, and calcium carbonate as filler on properties of composites manufactured from recycled polypropylene and rubberwood fiber // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 162. P. 450–458. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.048>
9. Drobny J. G. Polyolefin-Based Thermoplastic Elastomers // Handbook of Thermoplastic Elastomers. Elsevier BV, 2014. P. 209–218. doi: <http://doi.org/10.1016/b978-0-323-22136-8.00007-7>
10. Нгуен М. Т., Чалая Н. М., Осипчик В. С. Модификация полипропилена металлоценовым этиленпропиленовым эластомером // Успехи в химии и химической технологии. 2017. № 11. С. 79–81.
11. Münstedt H. Rheological Properties of Filled Thermoplastics with Respect to Applications // Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials. Hanser, 2016. P. 173–201. doi: <http://doi.org/10.3139/9781569906088.007>
12. Мельниченко М. А., Ершова О. В., Чупрова Л. В. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов // Молодой ученый. 2015. № 16. С. 199–202.
13. Liang J.-Z. Impact fracture toughness and flow properties of polypropylene composites // Polymer Testing. 2017. Issue 60. P. 381–387. doi: <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.04.022>
14. Исследование влияния разветвленности этиленпропиленового каучука на ударную вязкость смесей полипропилена и СКЭПТ / Бауман Н. А. и т. д. // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии: Материалы шестнадцатой международной научно-практической конференции. Москва, 2010. С. 32–33.

15. Improvement of impact property of natural fiber–polypropylene composite by using natural rubber and EPDM rubber / Ruksakulpiwat Y. et. al. // *Composites Part B: Engineering*. 2009. Vol. 40, Issue 7. P. 619–622. doi: <http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.006>
16. Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Epoxidized Natural Rubber Blends at Various Mixing Ratio / Mohamad N. et. al. // *Procedia Engineering*. 2013. Vol. 68. P. 439–445. doi: <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.204>
17. Singh U. P., Biswas B. K., Ray B. C. Evaluation of mechanical properties of polypropylene filled with wollastonite and silicon rubber // *Materials Science and Engineering: A*. 2009. Vol. 501, Issue 1-2. P. 94–98. doi: <http://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.063>
18. Sengers W. G. F. Rheological properties of olefinic thermoplastic elastomer blends: Doctoral thesis. Dutch Polymer Institute, 2005. 172 p.
19. The Changes in Surface Properties of the Calcite Powder with Stearic Acid Treatment / Yang Y.-C. et. al. // *Materials Transactions*. 2009. Vol. 50. P. 695–701. doi: <http://doi.org/10.2320/matertrans.mer2008388>
20. Гликштерн М. В. Модификация наполнителей для пластмасс // *Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии*. 2002. № 8 (39). С. 10–12.
21. Аршинников Д. І., Свідерський В. А., Нудченко Л. А. Склад, структура і дисперсність природної крейди родовищ України // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. 2016. № 1. С. 103–107.
22. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods / Cao Z. et. al. // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 378. P. 320–329. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.205>
23. Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites / Deshmukh G. S. et. al. // *Bulletin of Materials Science*. 2010. Vol. 33, Issue 3. P. 277–284. doi: <http://doi.org/10.1007/s12034-010-0043-7>
24. Коваленко А. Н., Гурова А. В. Вся правда о меловых добавках // *Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии*. 2015. № 8. С. 6–12.