

Исследование возможности использования вторичного полипропилена в составе композиционных материалов

М. В. Базунова*, Г. Р. Ишьярова, Г. М. Шарипова, В. П. Захаров

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

**Email: mbazunova@mail.ru*

Исследована возможность использования вторичного полипропилена от различных производителей в составе полимерных композиционных материалов. Интерпретация ИК-спектров и результатов йодометрического анализа образцов вторичного полипропилена позволили сделать предположения о степени их старения и наличии определенных видов модифицирующих добавок. Установлено, что наиболее подходящим способом переработки вторичного полипропиленового сырья является литье под давлением. К контролируемым показателям качества и характеристикам вторичного полимерного сырья, которые необходимо прописать при составлении карты технологического процесса и операционной карты при создании технологии производства композиционных материалов на основе вторичного полипропилена можно отнести: концентрацию гидропероксидных групп, результаты ИК-спектроскопии, значения показателя текучести расплава.

Ключевые слова: вторичное полиолефиновое сырье, ИК-спектроскопия, йодометрический анализ, гидропероксидные группы.

Введение

Анализ полимерных материалов в условиях лаборатории актуален при необходимости выявить их химический состав, физические свойства, соответствие стандартам и техническим нормам. Проводимые процедуры дают возможность удостовериться в качестве исследуемого материала. В случае вторичного полимерного сырья, помимо определения характеристик, заложенных в нормативно-технической документации для исходных полимеров, лабораторные исследования позволяют оценить степень старения материалов в естественных условиях, глубину протекания возможных деструктивных процессов и наличие посторонних примесей.

Для лабораторных исследований полимеров и полимерной основы композиций используются простые методы, основанные на физико-химических и физико-механических свойствах полимеров, химические методы и инструментальные. Наибольшее распространение из инструментальных методов получили ИК спектроскопия, пиролитическая газовая хроматография, ЯМР спектроскопия [1–3]. Применяются газовая, тонкослойная, гелепроникающая хроматография, хромато-масс-спектроскопия, пиролитическая масс-спектроскопия, термический анализ, а также разно-

образные комбинации этих и других методов. Инструментальные методы позволяют значительно сократить время анализа и снизить предел обнаружения ряда анализируемых компонентов.

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных полимеров [4]. Учитывая, что в мировых масштабах производство полипропилена выражается показателем в 20%, соответственно, отходы ПП составляют те же 20% от всех имеющихся, при том, что полимеры занимают одно из первых мест в составе твердых бытовых отходов. Следовательно, достаточно остро стоит проблема утилизации отходов изделий из ПП, т.к. ПП, как синтетический полимер, не способен разлагаться в естественных условиях.

Одним из направлений утилизации отходов синтетических полимеров, в том числе и ПП, является их вторичная переработка и использование в составе полимерных композиционных материалов [5]. В связи с этим, в данной работе поставлена задача исследовать физико-химические свойства вторичного полипропилена от различных производителей с целью оценки возможности их использования в составе композиционных материалов.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы вторичного ПП, соответствующего ПП марки Н-350FF/3 (далее – ПП 350 дробл. Октябрьск.), представляющего собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО "ЗПИ Альтернатива" (Республика Башкортостан, г. Октябрьский), вторичного ПП, соответствующего марке ЭП 8348 SM (далее – ЭП 8348), а также вторичного ПП марки, соответствующего марке «Бален».

ИК-спектры вторичного полиолефинового сырья различных производителей сняты на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье со специальной приставкой для регистрации спектра зеркального и диффузного отражения, спектра нарушенного полного внутреннего отражения. фирмы Шимадзу FTIR-8400S (см. фото) в растворе декалина.

Образцы снимались на горизонтальной приставке методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Спектральное разрешение 4 см^{-1} , скорость зеркала: "2.8 (мм/сек)". Ячейка прибора: "internal". Аподизация : функция "Harr-Genzel" (Гаппа-Генцеля). Число сканов: 20. Интервал сканирования: $4000\text{--}800 \text{ см}^{-1}$.

Перед проведением йодометрического анализа образцы вторичного полимерного сырья измельчали методом высокотемпературного сдвигового измельчения в аппарате экструзионного типа с диаметром шнека 32 мм конструкции ИХФ РАН при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Размер частиц полученных порошков от 60 до 150 нм.

Анализ проводили в соответствии со следующей методикой: предварительно построен градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации раствора йода в присутствии уксусной кислоты при $\lambda=490$ нм. Взвешивали точно 0.1 г измельченного порошкообразного полиолефинового сырья, добавляли 10 мл изопропилового спирта, 2.5 мл ледяной уксусной кислоты, 2.5 мл насыщенного раствора NaI в изопропанол, продували углекислым газом в течении 3 минут и нагревали на водяной бане в течении 10 минут при 80 °С. После охлаждения раствор сливали и измеряли оптическую плотность раствора на концентрационном фотоколориметре КФК-2МП при длине волны $\lambda=490$ нм при $T = 25$ °С. С помощью градуировочного графика по значению оптической плотности определяли концентрацию йода, которая соответствует концентрации пероксидных или гидропероксидных групп в исследуемом образце.

Показатель текучести расплава термоэластопластов определили при условиях, регламентируемых ГОСТ 11645–73 на приборе ИИРТ-М. Для испытания полипропилена был выбран набор груза №2, который совместно с массой поршня равной 0.325 кг, дает нагрузку на полимер 21.19 Н. Так, оценку показателя текучести расплава проводили при 190°С и массе груза 2.16 кг. Был использован стандартный капилляр из закаленной стали длиной 0.8мм и внутренним диаметром 2.095 мм. Предварительно проводили прогрев полимера в экструзионной камере в течении 4 минут, деление композиции на отрезки производили каждые 30 секунд, затем взвешивали каждый из полученных образцов, выбирали не менее 5 не различающихся по массе на 0.001г и рассчитывали средний вес. Индекс расплава вычисляли по формуле (1).

$I \left(\frac{г}{10 \text{ мин}} \right) = \frac{10m}{t}$, где m – средняя масса экструдированных образцов, t – промежуток времени между двумя последовательными срезами отрезков, 10 – стандартное время, равное 10 минутам.

Обсуждение результатов

При проведении лабораторных исследований вторичного полиолефинового сырья необходимо учитывать, что в процессе получения, переработки, хранения и эксплуатации исследуемые полимеры находятся в контакте с кислородом воздуха и подвергаются химическим превращениям с образованием в макромолекулах боковых и концевых кислородсодержащих групп. Также, при эксплуатации и при захоронении на полигонах твердых бытовых отходов протекают процессы старения полимеров, в основе которых лежат процессы термической, фотохимической, механической и окислительной деструкции [6–7]. В большинстве случаев самое большое влияние на изменение свойств полимеров играет окислительная деструкция; именно в присутствии кислорода активизируются остальные указанные выше типы деструкции. Таким образом, вторичное полимерное сырье, как правило, отличается от первичного в плане физико-механических, оптических и электрофизических свойств.

Для сравнения степени старения под действием факторов окружающей среды, особенно, УФ-излучения и кислорода воздуха, для вторичного полипропиленового сырья от различных производителей в данной работе использованы ИК-спектроскопия и модифицированный гидропероксидный анализ.

Интерпретация ИК-спектров полипропилена возможна на базе характеристических частот валентных колебаний СН-группы, симметричного деформационного колебания СН-группы (полоса 1435см^{-1}), антисимметричного деформационного колебания CH_2 -группы (полосы 1454 и 1640 см^{-1}) и симметричного деформационного колебания CH_2 -группы (полоса 1378 см^{-1}).

При анализе сополимеров пропилена с этиленом в качестве аналитической полосы для определения пропилена выбирается полоса при 4396 см^{-1} . Возможным вариантом анализа сополимеров пропилена с этиленом является измерение смещения полосы при 5780 см^{-1} , характерной для чистого полиэтилена, к 5800 см^{-1} (полоса в спектре полипропилена) [1].

При анализе ИК-спектров вторичного ПП от различных производителей установлено, что в спектре образца вторичного полипропилена, соответствующего марке «Бален» (рисунок 1) практически отсутствуют полосы поглощения, характерные для модифицирующих добавок и противостарителей, и спектр данного образца практически соответствует спектру «чистого» полипропилена.

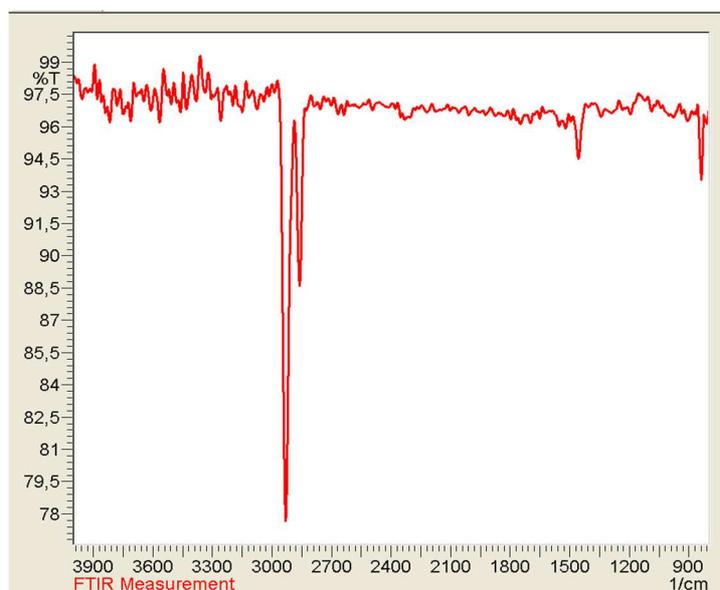


Рис. 1. ИК-спектр вторичного ПП, соответствующего марке «Бален».

Так, наблюдаются полосы в области 1465 см^{-1} , соответствующие асимметричным деформационным колебаниям метиленовых групп, сильные полосы в области 2960 и 2880

cm^{-1} , характерные для асимметричных и симметричных валентных колебаний метильных групп. Небольшое число винилиденовых концевых групп $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ фиксируется во при 860 cm^{-1} . Отсутствие полос поглощения при $1710\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$, характерная для связи $\text{C}=\text{O}$, и широкой полосы группы OH при 3400 cm^{-1} свидетельствует об отсутствии альдегидных, кето-, сложноэфирных, гидропероксидных, пероксидных и карбоксильных групп. Следовательно, данный образец практически не подвергался окислительной деструкции при переработке и процессам старения при хранении и эксплуатации.

ИК-спектр образца вторичного ПП «ПП 350 дробл. Октябрьск.» дробленый белый 22» (рисунок 2) характеризуется гораздо большим набором полос поглощения. Помимо полос, характерных для метильных, метиленовых и винилиденовых групп, которые были описаны для образца вторичного полипропилена, соответствующего марке «Бален», в спектрах данных образцов присутствует полосы поглощения при 3750 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} и 1340 cm^{-1} , которые могут свидетельствовать о наличии фенольного гидроксидов, соответственно, можно предположить присутствие фенольных антиоксидантов или красителей. Также имеются достаточно интенсивные полосы поглощения при 1740 cm^{-1} , которые однозначно подтверждают наличие карбонатов: органических $(\text{RO})_2\text{CO}$, которые могут являться антипиренами, и/или неорганических, которые используются для модификации механических, электрофизических и теплофизических свойств полиолефинов. Полосы поглощения при 2340 cm^{-1} характерны для $\text{P}-\text{H}$ связи, имеющейся, например, в органических производных фосфина, которые могут быть использованы как антипирены. Наличие полос в области 3000 cm^{-1} может свидетельствовать о присутствии в образцах добавок амидного типа, например, красителей. Полосы при 1500 cm^{-1} характерны для нитрозила $\text{N}=\text{O}$ в составе нитрозо-групп или нитрозиламинов, имеющихся в составе красителей [7].

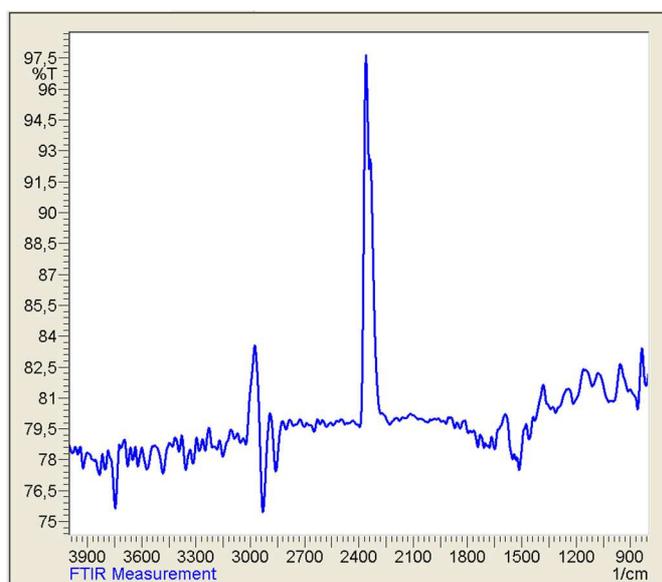


Рис. 2. ИК-спектр вторичного ПП «ПП 350 дробл. Октябрьск.».

ИК-спектр образца ЭП 8348 SM (рисунок 3) во многом аналогичен спектру вторичного ПП «ПП 350 дробл. Октябрьск.», и отличается лишь отсутствием полос поглощения углерод-углеродных связей бензольного кольца и присутствием полосы при 2280 см^{-1} , характерной для изоцианатной группы, что свидетельствует о возможном присутствии изоцианатов, используемых для получения термо- и огнестойких материалов.

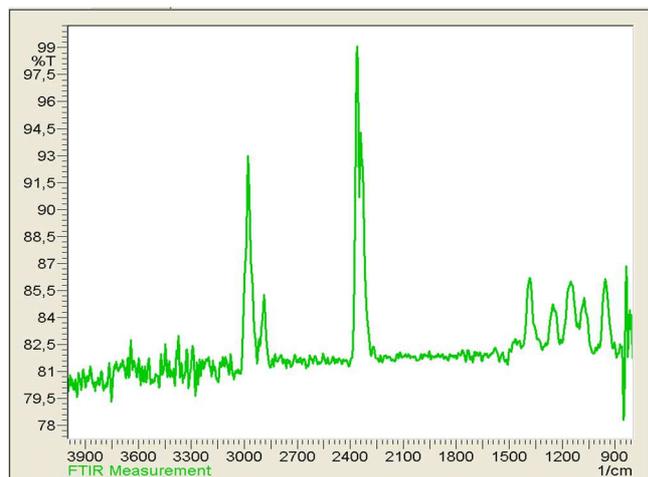


Рис. 3. ИК-спектры вторичного ПП, соответствующего марке ЭП 8348 SM.

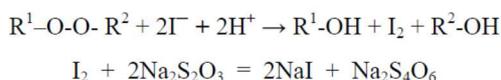
Сводные сведения о полосах поглощения в образцах вторичного полиолефинового сырья от различных производителей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Полосы поглощения в ИК-спектрах образцов вторичного полипропиленового сырья от разных производителей

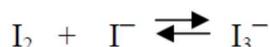
№ пп	Наименование образца	Полосы поглощения, см-1
1.	вторичный полипропилен, соответствующий марке «Бален»	1465 (-CH ₂ -), 2960 и 2880 (CH ₃ -), 860 (RR'C=CH ₂)
2.	Вторичный полипропилен «ПП 350 дробл. Октябрьск.»	2960 и 2880 (CH ₃ -), 2340 (P – H), 3000 (-CONHR), 860 (RR'C=CH ₂), 1740 ((RO) ₂ CO), 1500 см-1 (N=O), 3750, 1170 и 1340 (ArOH)
3.	Вторичный полипропилен, соответствующий марке ЭП 8348 SM	2960 и 2880 (CH ₃ -), 2340 (P – H), 3000 (-CONHR), 860 (RR'C=CH ₂), 2280 (N=C=O), 1260, 1200 и 1080 (-O-O-, -OОН)

В качестве одного из способов оценки степени старения или глубины термоокислительной деструкции вторичного полиолефинового сырья применено йодометрическое

определение концентрации пероксидных и гидропероксидных групп [8]. Метод заключается в восстановлении О-О группы йодид-ионом с последующим титрованием выделившегося йода водным раствором тиосульфата натрия:



При проведении анализа обычно используют избыток йодид-иона, в присутствии которого устанавливается равновесие



сдвигается вправо, в сторону образования нелетучих, в отличие от йода, трийодидов.

Установлено, что, содержание пероксидных и гидропероксидных групп в вторичном полиолефином сырье незначительное, и в случае марок «ПП 350 дробл. Октябрьск.», «Бален» можно говорить практически об их отсутствии. Лишь в образцах марки «ЭП 8348 SM» концентрация гидропероксидных и пероксидных групп составила $3.4 \cdot 10^{-5}$ и $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/г соответственно, что свидетельствует о достаточно высокой степени старения данных образцов. Примечательно то, что результаты йодометрического анализа согласуются с данными ИК-спектров.

При лабораторных исследованиях вторичного полиолефинового целесообразно определение показателя текучести расплава (ПТР), т.к. величина ПТР является параметром, определяющим выбор способа переработки термопласта.

Результатом исследования является сравнение полученного значения ПТР для исследуемого материала со стандартным по ГОСТу или ТУ на соответствующий материал и рекомендация метода переработки.

Таблица 2. Показатель текучести расплавов вторичного полипропиленового сырья от различных производителей

Наименование образца	ПТР, г/10 мин при 190°C	ПТР, г/10 мин при 230°C
вторичный полипропилен, соответствующий марке «Бален»	0.5	6.0
Вторичный полипропилен «ПП 350 дробл. Октябрьск»	11.2	32.4
Вторичный полипропилен, соответствующий марке ЭП 8348 SM	21.3	65.0

Как следует из данных, приведенных в таблице 2, наиболее подходящим способом переработки вторичного полипропиленового сырья является литье под давлением.

Выводы

1. При составлении карты технологического процесса и операционной карты следует предусмотреть требования к показателям качества вторичного полимерного сырья, которые зависят от степени старения материалов и присутствия модифицирующих добавок, красителей. В случае вторичного полимерного сырья существенное изменение ПТР в результате старения, деструктивных процессов и из-за влияния модифицирующих добавок и красителей, по сравнению с первичным сырьем может повлиять на способ переработки. Результаты исследования показателя текучести расплава вторичного полиолефинового сырья от различных производителей показывают, что наиболее подходящим способом их переработки является литье под давлением.
2. К контролируемым показателям качества и характеристикам вторичного полимерного сырья, которые необходимо прописать при составлении карты технологического процесса и операционной карты можно отнести: концентрацию гидропероксидных групп, результаты ИК-спектроскопии.
3. Содержание пероксидных и гидропероксидных групп в вторичном полиолефиновом сырье от различных производителей незначительное, и в случае марок «ПП 350 дробл. Октябрьск», «Бален» можно говорить практически об их отсутствии. Лишь в образцах марки ЭП 8348 SM» концентрация гидропероксидных и пероксидных групп составила $3.4 \cdot 10^{-5}$ и $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/г соответственно, что свидетельствует о достаточно высокой степени старения данных образцов.
4. По результатам ИК-спектрометрии образцов вторичного полипропилена от разных производителей установлено, что максимальный набор модификаторов содержится в образцах марок «ПП 350 дробл. Октябрьск», для которых можно предположить присутствие фенольных антиоксидантов или красителей, карбонатов, которые используются для модификации механических, электрофизических и теплофизических свойств полиолефинов, органических производных фосфина, которые могут быть использованы как антипирены, добавок амидного и нитрозильного типа, имеющих в составе красителей.

Статья подготовлена в рамках выполнения научно-исследовательской работы в ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор №03.G25.31.0275).

Литература

1. Смит А. Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982.
2. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1990. С.510.

3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин. СПб: Профессия, 2008. С. 560.
4. Филонов А. Н., Максимова Н. В., Кнырь И. Н., Майер Э. А. Состояние и возможности развития российского рынка тканых упаковочных материалов из полипропиленовой пленочной нити. Пластические массы, 2004, №5, с. 30–34.
5. Базунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. №4. С. 142–156.
6. Кулиш Е. И., Базунова М. В., Колесов С. В., Жукова А. Н. Утилизация отходов волокнистых и пленочных материалов из полиэтилена и полипропилена методом поверхностного окисления. // Химия в интересах устойчивого развития, 2014, т. 22, №5, с. 477–481.
7. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочник / Под ред. Д. В. Милевски, Г. С. Каца; Пер. с англ. М.: Химия, 1981. С. 736.
8. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. С.309.

Preparation of ion-exchange materials based on waste carbon chain polymers

M. V. Bazunova*, G. R. Ishyarova, G. M. Sharipova, V. P. Zakharov

Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: mbazunova@mail.ru*

The possibility of using of secondary polypropylene from various manufacturers in a polymer composite materials was investigated. Interpretation of IR-spectra and results of iodometric analysis of samples of secondary polypropylene made it possible to make assumptions about the degree of their aging and the presence of certain types of modifying additives. It is established that the most suitable way of processing of secondary polypropylene materials is injection molding. To monitored quality indicators and characteristics of secondary polymeric raw materials, which must be prescribed when drawing up a process map and operating chart when creating a technology for the production of composite materials based on secondary polypropylene, we can include: the concentration of hydroperoxide groups, the results of IR-spectroscopy, the values of the melt flow index.

Keywords: secondary polyolefin raw material, IR spectroscopy, iodometric analysis, hydroperoxide groups.