

УДК 678.5.03

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

Р.Р. Амиров, Л.М. Амирова, О.Н. Беззаметнов, В.В. Горбачук

Предложены составы и режимы получения древесно-полимерных композитов на основе древесной муки и различных марок полипропилена, модифицированных углеродным наноматериалом. Рассмотрено влияние строения и состава полимеров пропилен и их наномодификации на теплофизические свойства полученных композитов и их ударопрочность. Сформулированы рекомендации по выбору компонентов для получения наномодифицированных древесно-наполненных полимерных композитов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: полипропилен, древесная мука, древесно-полимерный композит, углеродный наноматериал, ударопрочность.

Введение

В последние годы полипропилен широко применяют при изготовлении композиционных материалов. При этом в качестве наполнителей используют природные материалы, как минеральные (различные силикаты, глины и т. п.), так и растительные (волокна, отходы перерабатывающих производств, включая древесную муку) [1]. Интерес к древесно-полимерным композитам (ДПК) обусловлен возможностью утилизации отходов деревообрабатывающей промышленности (мука, опилки, щепа). Удешевление изделий из ДПК может быть достигнуто при максимальных степенях наполнения полимерной матрицы. Однако это может ухудшать прочностные характеристики получаемых материалов и ряд других свойств. Для преодоления указанных трудностей необходимо улучшить совместимость полярных частиц наполнителя с неполярной матрицей полипропилена. С этой целью используют компаундирующие добавки [2], например полипропилен с привитыми фрагментами малеинового ангидрида (МАПП) [3, 4].

Одним из способов повышения прочностных свойств полимеров является их модификация различными наночастицами (НЧ), в первую очередь наноглинами и углеродными нанотрубками (УНТ) [5, 6]. Так, авторами работы [7] смешением в расплаве, экструдированием и литьем под давлением получены образцы композита с содержанием полипропилен/древесная мука с соотношением (мас. ч.) 60/40. Наполнитель обрабатывали МАПП и добавляли наноглину. Обработка наполнителя привитым полимером способствует взаимодействию его с матрицей полипропилена, что, в свою очередь, должно повысить механические свойства композита, а также термическую устойчивость и понизить водопоглощение. Наноглина заполняет пустоты композита и полости древесных

волокон, что предотвращает проникновение воды по капиллярному механизму в более глубокие области материала.

Главными условиями передачи полимерной матрице высоких прочностных свойств углеродных нанотрубок являются разрушение их агрегатов и равномерное диспергирование в объеме матрицы. Например, добавление до 1 мас. % однослойных УНТ или их ОН-функционализированных производных (УНТ-ОН) в композиты на основе полипропилена и древесной муки (40 мас. %), обработанной 10 мас. % МАПП, повышает температуры начала и максимума разложения на 5 °С и 10 °С [8]. Несколько лучшую способность к повышению огнестойкости ДПК проявила добавка УНТ-ОН вследствие лучшей межфазной адгезии с древесной мукой и матрицей полипропилена, что подтверждается также анализом СЭМ-изображений.

Непосредственное введение УНТ в полимерную матрицу лишь иногда приводит к повышению механических свойств композита из-за сохранения агрегатов нанотрубок вследствие их прочного связывания. Перспективным представляется способ предварительного диспергирования агрегатов НЧ в воде с использованием растворимых полимеров и ПАВ [9, 10] и последующего нанесения их на гранулы термопластов, как это было показано в работе [11].

Возможности получения композиционных материалов на основе полиолефиновой матрицы с высоким (до 70 мас. %) наполнением древесной мукой были показаны ранее в [12]. Таким образом, актуальную задачу получения полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами можно решить не только за счет использования оптимального совмещающего агента, но и путем модификации полимерной матрицы углеродным наноматериалом.

1. Результаты и их обсуждение

1.1. Экспериментальная часть. Целью исследования являлась разработка составов древесно-полимерных композитов на основе древесной муки и наномодифицированных полипропиленов различных марок, а также оценка влияния добавок углеродных нанотрубок на эксплуатационные свойства получаемых материалов.

В качестве объектов исследования был выбран ряд промышленных полипропиленов и сополимеров ПП: гомополимер марки PP1525J, статистический сополимер пропилена и этилена марки PP4345S, блок-сополимеры пропилена и этилена марок PP8300M и PP9240M. Основные характеристики использованных полимеров представлены в табл. 1.

Как было показано в [12], использование в составе композитов с полипропиленом древесной муки (ДМ) марки 180 по сравнению с маркой 560 приводит к получению материалов с большей теплостойкостью и большей ударной вязкостью. Поэтому в настоящей работе в качестве наполнителя использовали ДМ марки 180 (ГОСТ 16361-87), изготавливаемую из древесины хвойных, лиственных пород и их смеси.

В роли совмещающего агента использовали водный раствор натриевой соли полиаминополифосфоновой кислоты (ПАФ-13А) производства ОАО «Химпром» (ТУ 2439-360-05763441-2001).

Табл. 1

Паспортные характеристики образцов полипропилена различных марок

Марки ПП	Показатель текучести расплава (при 2.16 г/230 °С), г/10 мин	Модуль упругости при изгибе, МПа	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²		Предел прочности при растяжении на пределе текучести, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Температура размягчения по Вика в жидкой среде под действием силы 10 Н, °С
			23 °С	-20 °С			
PP1525J	3.1	1650	4.5	-	34	12	151
PP4345S	45	950	4.5	-	25	10	117
PP8300M	13	1280	8.5	5.1	26	7	154
PP9240M	8.3	1230	70	10.5	22	7	155

Табл. 2

Общая характеристика УНМ «Таунит»

Параметры	Значения
Наружный диаметр, нм	20÷70
Внутренний диаметр, нм	5÷10
Длина, мкм	2 и более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, г/см ³	0.4÷0.6
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	120÷130 и более
Термостабильность, °С	до 600

В работе применяли углеродный наноматериал (УНМ) «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), характеристики которого приведены в табл. 2.

Методы приготовления композитов. Образцы агломератов УНМ механически разрушали с использованием горизонтальной бисерной мельницы МШПМ-1 в течение 20 мин при скорости диспергирования 1000 об/мин. После этого жидкие образцы, содержащие УНМ и катионный полиакриламид, подвергали последующей обработке на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т (мощность 200 Вт, рабочая частота 22 кГц), обеспечивающем дальнейшее измельчение наноматериала до необходимой степени дисперсности. Контроль степени диспергирования УНМ в жидкостях проводили спектрофотометрически как в работе [11]. Полученную дисперсию наносили на поверхность гранул полипропилена, которые затем подвергались сушке. В дальнейшем использовали гранулы полипропилена, содержащие 0.2 мас. % наномодификатора.

Гомогенизацию компонентов проводили в смесителе Plastograph® EC plus с номинальным объемом камеры 120 см³ при 190 °С.

Методы исследования. Температуру размягчения по Вика в жидкой среде определяли на приборе BASIC VICAT/HDT-Tester (Coesfeld GmbH & Co KG) в соответствии с ГОСТ 15088-83.

Ударную вязкость образцов определяли на маятниковом копре CEAST 9050 (ИМПАКТОР II) в соответствии с ГОСТ 19109-84.

Табл. 3

Обозначения полученных образцов древопластиков

№ образца	Марка ПП	Наномодификация
1	PP1525J	–
2	PP1525J	+
3	PP4345S	–
4	PP4345S	+
5	PP8300M	–
6	PP8300M	+
7	PP9240M	–
8	PP9240M	+

1.2. Выбор режимов и состава для получения древеснонаполненных нанокompозитов. На приборе Plastograph® EC plus были получены диаграммы зависимости крутящего момента и температуры образцов от времени смешивания для композиций на основе полипропилена выбранных марок (30 мас. %) и древесной муки марки 180 (70 мас. %), обработанной ПАФ-13А (2 мас. % от общей массы образца), а также с использованием гранул наномодифицированного полипропилена. В предыдущей работе [12] из подобных диаграмм определяли минимальное время, за которое достигается постоянство изменения крутящего момента перед выходом на предельное значение (то есть достаточное для получения однородной смеси). Как оказалось, наномодификация гранул полипропилена увеличила минимальное время смешения (с 15 до 20–25 мин), а также в 1.5 раза (с 50 мин⁻¹) предельную величину крутящего момента. В дальнейшем для получения полностью гомогенизированного образца время смешивания для всех композиций составляло 25 мин.

В табл. 3 приведены обозначения образцов ДПК на основе выбранных марок полипропилена (30 мас. %), обработанной ПАФ-13А древесной муки (70 мас. %) и углеродного наноматериала (0.2 мас. %).

1.3. Анализ роли наномодификации полимера в достижении теплофизических и механических свойств древесно-полимерных композитов. Выбранные марки полипропилена различаются между собой как отсутствием или наличием этиленовых фрагментов и их распределением в молекуле полимера, так и стереоизомерным составом полимера, его молекулярно-массовым составом и молекулярно-массовым распределением. Как было установлено ранее [12], все эти факторы влияют на свойства полимера и, соответственно, композитов на его основе. На данном этапе было проверено влияние наномодификации гранул термопласта на ударопрочность как наномодифицированного полимера, так и древесно-наполненного композита. В табл. 4 приведены результаты определения величин ударной вязкости и температуры размягчения по Вика наполненных древесной мукой образцов композитов (нумерация образцов 1–8 соответствует данным табл. 3), а также наномодифицированных образцов полипропилена выбранных марок (образцы 9–12 в том же порядке, что и в табл. 3).

Табл. 4

Значения ударной вязкости и температуры размягчения по Вика образцов ДПК, включая наномодифицированные

№ образца	Ударная вязкость по Изоду при 23 °С, кДж/м ²	Температура размягчения по Вика, °С
1	3.3	158
2	4.8	159
3	3.8	140
4	5.4	142
5	6.5	158
6	8.2	159
7	42	159
8	46	160
9	6.3	152
10	6.5	119
11	12.9	156
12	91	157

По сравнению с исходными образцами изученных материалов модификация полипропилена УНМ «Таунит» приводит к незначительному (на 1–2 °С) повышению температуры размягчения композита. При этом эффект практически одинаков для всех изученных марок полипропилена.

Сравнение данных для нанокompозитов 9–12 в табл. 4 с величинами из табл. 1 для исходных полимеров показывает, что модификация выбранных марок полипропилена приводит к повышению ударной вязкости образцов на 30–50%.

Как следует из полученных результатов, ДПК на основе гомополимера PP1525J и статистического сополимера PP4345S имеют достаточно близкие значения ударной вязкости при комнатной температуре. Наномодификация этих марок термопласта приводит к росту ударной вязкости композитов до 50%. Древесные композиты на основе наномодифицированных блок-сополимеров PP9240M и PP8300M демонстрируют более высокие значения ударной вязкости по сравнению с вышеупомянутыми образцами в этой группе. При этом для PP8300M рост ударной вязкости составил 25%, а для PP9240M лишь 10%. Высокая ударная вязкость марки PP9240M может быть обусловлена наличием значительной доли этиленовых фрагментов в составе этого сополимера. За счет свойств исходной матрицы нанокompозит на основе сополимера PP9240M обладает наивысшим значением ударной вязкости. Таким образом, указанный блок-сополимер является наиболее подходящим для получения ударопрочных композитов.

1.4. Рекомендации по составу и способу приготовления композиционных материалов на основе полипропилена. На основании полученных данных и результатов предыдущих исследований [11, 12] могут быть сформулированы следующие рекомендации по получению древесно-наполненных композитов с высокими эксплуатационными свойствами.

1.4.1. Выбор полимерной матрицы. Для выбранных 7 марок полимеров на основе полипропилена, различающихся между собой как составом (отсутствие или наличие этиленовых фрагментов и их распределение в молекуле полимера),

так и стереоизомерным составом полимера, его молекулярно-массовым составом и молекулярно-массовым распределением, установлено влияние перечисленных факторов на свойства как самих полимеров, так и композитов на их основе.

Для гомополимеров пропилена марок PP1525J и PP1500J, несколько различающихся между собой молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, показано, что первый дает материалы с более высокими эксплуатационными свойствами (теплостойкостью, ударопрочностью, ПТР), поскольку он характеризуется большей средневесовой молекулярной массой, но более узким молекулярно-массовым распределением, и более высокими значениями температуры стеклования.

Статистический сополимер полипропилена и этилена PP4345S позволяет получать материалы с низкой вязкостью (высокие ПТР). Однако по сравнению с блок-сополимерами они имеют низкие теплостойкость, модуль упругости, морозостойкость (то есть ударную прочность при низких температурах). В ряду четырех исследованных блок-сополимеров PP8300M, PP9240M, PP9240K, PP8300G возрастает молекулярная масса, кроме того, изменяется количество блоков полиэтилена. Молекулярно-массовое распределение наиболее широкое для PP8300G. Марки PP9240M и PP9240K содержат большее число блоков этилена. Результаты показали, что блок-сополимеры пропилена и этилена позволяют получать материалы с высокими эксплуатационными свойствами (модулем упругости, теплостойкостью, ударной прочностью, морозостойкостью). Кроме того, использование блок-сополимеров позволяет варьировать вязкость расплавов в широком интервале (до 10 раз), что важно с точки зрения технологичности производства изделий из них по литьевым и экструзионным технологиям.

Таким образом, в качестве полимерной матрицы для производства композитов (включая наномодифицированные и/или древесно-полимерные) могут быть использованы практически неизвестные широкому кругу потенциальных потребителей блок-сополимеры этилена и пропилена новых марок, выпуск которых освоен на ОАО «Нижнекамскнефтехим».

1.4.2. Модификация полипропилена углеродными нанотрубками. Углеродные наноматериалы использованы в настоящей работе для повышения прочности композиционных материалов на основе полипропилена. Особенно это важно для композитов с высоким содержанием наполнителя. Главными условиями передачи полимерной матрице высоких прочностных свойств нанотрубок являются разрушение их агрегатов и равномерное диспергирование в объеме матрицы. Разработаны способ ультразвукового диспергирования углеродных наноматериалов водными растворами растворимых полимеров и последующего нанесения их на гранулы термопластичного полимера. Процесс диспергирования состоит в предварительном механическом размоле углеродного наноматериала с целью разрушения крупных сгустков и последующей обработке ультразвуком в водном растворе полимера (катионного или анионного полиакриламидов). Затем полученную суспензию наноматериала наносят на гранулы полипропилена путем тщательного перемешивания их в емкости и в дальнейшем подвергают сушке. Получаемый наномодифицированный полимер может перерабатываться по литьевым или экструзионным технологиям как непосредственно, так и совместно с различными наполнителями.

На основании полученных в настоящей работе результатов для производства композитов, к которым предъявляются повышенные требования по ударной прочности, рекомендовано использовать гранулы полипропилена, содержащие углеродные наночастицы. Так, ударная вязкость древесно-полимерных композитов с высоким (до 70 мас. %) содержанием растительного наполнителя может быть повышена до 50% при использовании наномодифицированного полипропилена. В то же время следует отметить, что использование наномодифицированного полипропилена при производстве ДПК требует больших энергозатрат (времени при смешении компонентов, температуры) и оборудования с большим запасом прочности (например, материал шнека экструдера), поэтому может быть рекомендовано только в случае необходимости достижения особо повышенной механической и ударной прочности изделий.

1.4.3. Марка и содержание древесной муки. Обычно содержание древесной муки в ДПК на основе полипропилена составляет до 50 мас. %. По литературным данным возможно повышение количества наполнителя до 60–70 мас. %, что позволяет снизить себестоимость производства продукта. При этом, однако, не всегда сохраняются прочностные характеристики материала. Из результатов, полученных с использованием выбранных марок гомо- и сополимеров пропиленов следует, что возможно изготовление ДПК с содержанием древесной муки до 70 мас. %. При обработке наполнителя новым предложенным совмещающим агентом уменьшается полярность частиц древесной муки, и они лучше смачиваются расплавом неполярного полимера. Благодаря этому получают материалы с достаточно высокими прочностными свойствами.

На основании результатов анализа величин крутящего момента от времени смешения для композиции на основе полипропилена и древесной муки марок 180 или 560 предпочтительнее использовать древесную муку марки 180 (с меньшим размером частиц) с точки зрения облегчения переработки (снижение расходов на электричество, возможность использования оборудования с меньшим запасом прочности). Кроме того, с использованием древесной муки марки 180 получают ДПК с большими значениями ударной вязкости, что приводит к получению более прочных изделий (повышение конкурентоспособности).

1.4.4. Совмещающий агент. Из литературы известно, что в качестве совмещающего агента при производстве ДПК на основе полипропилена и древесной муки часто используют полипропилен с привитыми фрагментами малеинового ангидрида. По результатам проведенных НИР установлено, что совместимость древесной муки с использованными термопластичными полимерами типа блок-сополимеров этилена и пропиленов может быть существенно улучшена при небольших добавках натриевой соли полиаминополифосфоновой кислоты. Дополнительным преимуществом предложенного совмещающего агента является то, что благодаря высокому содержанию фосфора, он может снижать горючесть получаемого материала, выступая также в роли антипирена.

Заключение

Разработан способ получения наполненных пластиков с высоким (до 70 мас. %) содержанием древесной муки, совмещающего агента ПАФ-13А и полипропилена различных марок. Проведена оценка роли строения и состава поли-

пропилена и его модификации углеродным наноматериалом «Таунит» на теплофизику и механику полученных композитов. Значения температур размягчения по Вика практически не изменяются, тогда как ударная вязкость возрастает почти до 50%.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», ГК № 16.552.11.7008).

Summary

R.R. Amirov, L.M. Amirova, O.N. Bezzametnov, V.V. Gorbachuk. Production and Properties of Wood Flour Filled Composites Based on Nanomodified Polypropylenes of Various Grades.

In this article, we propose compositions and production procedures of wood-polymer composites based on wood flour and various grades of polypropylene modified by carbon nanotubes. We consider the influence of the structure and composition of propylene polymers and their nanomodification on the impact strength and thermophysical properties of the developed composites. Finally, we formulate recommendations on the choice of components for producing nanomodified wood-filled polymer composites with high performance properties.

Key words: polypropylene, wood flour, wood-polymer composite, carbon nanomaterial, impact strength.

Литература

1. *Karian H.* Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. – N. Y.: Marcel Dekker, 2003. – 542 p.
2. *Клесов А.* Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2010. – 736 с.
3. *Yang H.S., Qiao P., Wolcott M.P.* Fatigue characterization and reliability analysis of wood flour filled polypropylene composites // *Polym. Composite.* – 2010. – V. 31, No 4. – P. 553–560.
4. *Najafi S.K., Bahra A., Abdouss M.* Effect of oxidized polypropylene as a new compatibilizer on the water absorption and mechanical properties of wood flour–polypropylene composites // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – V. 119, No 1. – P. 438–442.
5. *Endo M., Strano M.S., Ajayan P.M.* Potential applications of carbon nanotubes // *Top. Appl. Phys.* – 2008. – V. 111. – P. 13–62.
6. *Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E.* Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview // *J. Compos. Mater.* – 2006. – V. 40, No 17. – P. 1511–1575.
7. *Tabari H.Z., Nourbakhsh A., Asho A.* Effects of nanoclay and coupling agent on the physico-mechanical, morphological, and thermal properties of wood flour/polypropylene composites // *Polym. Eng. Sci.* – 2011. – V. 51, No 2. – P. 272–277.
8. *Fu S., Song P., Yang H., Jin Y., Lu F., Ye J., Wu Q.* Effects of carbon nanotubes and its functionalization on the thermal and flammability properties of polypropylene/wood flour composites // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V. 45, No 13. – P. 3520–3528.
9. *Grunlan J.C., Liu L., Regev O.* Weak polyelectrolyte control of carbon nanotube dispersion in water // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 317, No 1. – P. 346–349.
10. *Gong X., Liu J., Baskaran S., Voise R.D., Young J.S.* Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, No 4. – P. 1049–1052.

11. *Амиров Р.Р., Неклюдов С.А., Амирова Л.М., Герасимов А.В.* Диспергирование углеродного наноматериала в водных растворах ПАВ и полимеров // Бутлеровские сообщ. – 2011. – Т. 28, № 19. – С. 28–34.
12. *Амиров Р.Р., Амирова Л.М., Беззаметнов О.Н., Горбачук В.В.* Получение и исследование свойств древесно-наполненных полипропиленов различных марок // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2012. – Т. 154, кн. 3. – С. 90–104.

Поступила в редакцию
17.09.12

Амиров Рустэм Рафаэльевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: ramirov@ksu.ru

Амирова Лилия Миннихмедовна – доктор химических наук, профессор кафедры производства летательных аппаратов Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ).

Беззаметнов Олег Николаевич – магистрант кафедры производства летательных аппаратов Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ).

Горбачук Валерий Виленович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Valery.Gorbachuk@ksu.ru