

ВПЛИВ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КАЛЬЦИТУ НА РЕОЛОГІЮ, СТРУКТУРУ ТА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

Л.С. Дзюбенко¹, С.В. Сайтарли², О.О. Сап'яненко¹, П.П. Горбик¹,
В.П. Плаван², Ю.О. Будаш²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ–164; e-mail: dzub.lidiya@gmail.com

²Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ-11, e-mail: svetlanasaitarly@gmail.com

Одержано високонаповнені композити на основі поліпропілену (ПП), що містять 5 – 50 мас. % концентрату кальциту (КК), який являє собою модифікований органічними речовинами вискодисперсний порошок кальциту. Встановлено, що вміст органічної частини КК складає 24 мас. %, а для гранулювання концентрату використано високотекучий ПП.

Показано, що за збільшення вмісту КК в'язкість розплаву композицій у всьому діапазоні концентрацій і напружень зсуву спадає, що суперечить традиційним закономірностям течії розплавів полімерів, наповнених твердими добавками, для яких типовим є зростання в'язкості. Встановлено, що показник текучості розплаву за збільшення вмісту КК в композиції зростає від 3,1 г/10 хв для вихідного ПП до 6,6 г/10 хв для композиції за вмісту 50 мас. % КК. Виявлено, що КК впливає на процеси плавлення та кристалізації ПП. За невисокого (5 мас. %) та середнього (10 – 20 мас. %) вмісту КК підвищується температура плавлення від 168 °С до 169 – 170 °С та температура кристалізації від 115 °С до 117 – 118 °С, а також звужується інтервал плавлення від 42 °С для ПП до 38 – 34 °С для композитів із вмістом КК 30 – 50 мас. %, а також інтервал кристалізації від 18 °С до 16 – 15 °С для композитів за високого вмісту КК. Зростання температури фазових переходів вказує на формування крупніших та досконаліших кристалітів, а звуження температурних інтервалів фазових переходів – на формування однорідніших за розмірами кристалітів. Такий вплив КК на реологічну поведінку та на температурні характеристики фазових переходів пов'язано з пластифікувальним ефектом ланцюгів модифікатора поверхні частинок кальциту та з присутністю високотекучого ПП як полімеру-основи. Введення КК дещо знижує енергію активації окиснювальної термодеструкції, що пояснено зменшенням зв'язаності системи із-за впливу модифікуючих добавок.

Ключові слова: поліпропілен, кальцит, композит, реологія, структура, термостійкість

Вступ

Одним із ефективних способів модифікування полімерів з метою поліпшення їхніх експлуатаційних характеристик є введення різноманітних наповнювачів [1 – 4]. Вплив дисперсних наповнювачів на фізико-механічні характеристики композитів значною мірою залежить від властивостей самих наповнювачів. Так, для поліпшення змочування поверхні наповнювачів та реологічних властивостей композицій поверхню частинок часто модифікують, обробляють стеариновою кислотою або іншими апретами за вмісту 0,5 – 4 % [5 – 6]. Якщо вміст наповнювача перевищує оптимальний, може спостерігатися погіршення показників, які визначають здатність до переробки певним технологічним

способом, а також пониження важливих експлуатаційних характеристик. Фізико-механічні властивості визначаються структурою матеріалів на молекулярному та надмолекулярному рівнях. Тому вивчення впливу вмісту наповнювача та природи його поверхні на реологічні характеристики розплаву та надмолекулярну структуру композитів є актуальним, зокрема для високонаповнених композицій, що використовуються як конструкційні матеріали, плівки, труби тощо. В сучасних технологіях переробки наповнених полімерних матеріалів широко застосовуються концентрати наповнювачів, які мають порівняно з порошковидними ряд переваг: рівномірність розподілу частинок у полімерній матриці, відсутність втрат внаслідок осипання порошку в формуючому обладнанні, малий знос обладнання, відсутність агломератів частинок наповнювачу, що може призвести до браку та інше.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження слугували суміші поліпропілену (ПП) з кальцитом. Використовували ізотактичний ПП марки 21030 (ГОСТ 26996-86, (густина 921 кг/м^3 , показник текучості розплаву (ПТР) $2,5 - 4 \text{ г/10 хв}$). Наповнювач кальцит вводили в суміші у вигляді концентрату кальциту (КК) марки 1ТК виробництва ООО «Техноком» із середнім розміром частинок $2,5 \text{ мкм}$ (вміст частинок з максимальним розміром $20 \text{ мкм} - 1,5 \%$). Змішування компонентів з подальшим гранулюванням стренговим способом здійснювали за допомогою екструдера ЧП 27х30 за температур по зонах $155 - 210 - 200 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ та частоті обертання шнека 45 об/хв . Вміст КК в одержаних композитах складав $5 - 50 \text{ мас. \%}$.

З позиції переробки наповнених композицій важливу роль відіграють особливості течії їх розплавів. Реологічні властивості розплавів досліджували методом капілярної віскозиметрії з використанням мікровіскозиметра постійного тиску МВ-2 в діапазоні напруг зсуву $(0,1 - 5,69) \cdot 10^4 \text{ Па}$ за температури $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Здатність матеріалів до переробки оцінювали за ПТР з використанням приладу ПРТ за ГОСТ 11645-73. ПТР визначали за температур $190 - 230 \text{ }^\circ\text{C}$ та навантаження $2,16 \text{ кгс}$ і часу витримування 5 хв .

З метою вивчення впливу кальцитової добавки на термостабільність композитів на основі ПП на фазові переходи ПП у композитах на його основі застосовували метод диференціального термічного аналізу (ДТА) та диференціальної термогравіметрії (ДТГ). Повний термічний аналіз здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D фірми МОМ. Використовували платинові тиглі, як еталон брали порошок Al_2O_3 . Термограми процесу плавлення екструдатів реєстрували за швидкості нагрівання 5 град/хв від кімнатної температури до $225 \text{ }^\circ\text{C}$ (в межах температурної шкали $250 \text{ }^\circ\text{C}$), після чого записували криві кристалізації розплаву за швидкості охолодження $1,5 \text{ град/хв}$. Наважка складала біля 350 мг . З термограм визначали температури початку плавлення полімеру (T_1), плавлення ($T_{\text{пл}}$), завершення плавлення (T_2), а також температури початку кристалізації (T_3), кристалізації ($T_{\text{кр}}$), температури завершення кристалізації ПП (T_4). Точність визначення температур плавлення та кристалізації складала $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. За відомою методикою [7] визначали ентальпію плавлення (ΔH). Для її розрахунку проводили калібрування площі, обмеженої кривою теплового ефекту за *n*-амінобензойною кислотою, ентальпія плавлення якої складає $36,3 \text{ кал/г}$. Ступінь кристалічності (СК) в мас. % розраховували, виходячи з ентальпії плавлення повністю кристалічного полімеру за формулою:

$$\alpha = \Delta H / \Delta H_{\text{кр}} \cdot 100,$$

де $\Delta H_{\text{кр}}$ – теплота плавлення повністю кристалічного полімеру, яка для ПП складає 62 кал/г ; ΔH – теплота плавлення досліджуваного зразка.

Оглядові дериватограми записували в межах температурної шкали 1000 °С зі швидкістю нагрівання 10 град/хв. Наважка складала біля 90 мг.

Енергію активації окиснювальної термодеструкції (E_d) визначали за методикою, описаною в [8].

Для розрахунку E_d та визначення температурних характеристик термостійкості реєстрували дериватограми в межах температурної шкали 500 °С зі швидкістю нагрівання 5 град/хв.

Результати та їх обговорення

Досліджені композиції, наповнені КК, як і вихідний ПП, виявляють аномалію в'язкості, тобто зі збільшенням напруження або швидкості зсуву в'язкість понижується (рис. 1), що засвідчує про те, що дані розплави відносяться до неньютонівських рідин. У випадках, коли течія рідини не підкоряється закону Ньютона, ступінь відхилення від ньютонівського режиму течії оцінюють за величиною тангенса кута нахилу дотичної в даній точці кривої, яка описує течію.

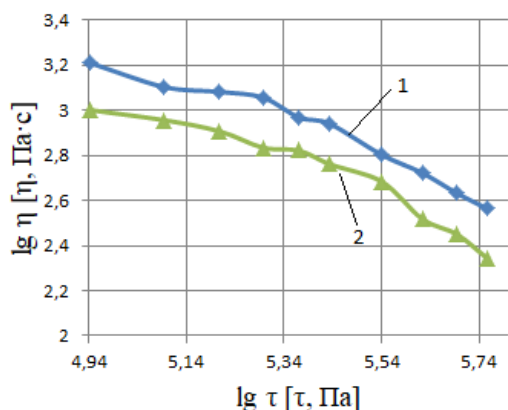


Рис. 1. Залежність в'язкості від напруження зсуву, $\tau \cdot 10^{-4}$ Па: 1 – ПП; 2 – ПП+5 мас. % КК

В табл. 1 наведено вплив вмісту КК на індекс течії n для композицій на основі ПП.

Таблиця 1. Вплив вмісту концентрату кальциту на режим течії для композицій поліпропілену з концентратом кальциту

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

Як видно з наведених даних, величини індексу течії n у вказаному інтервалі напружень зсуву мають значення 1,2 – 2,0, що засвідчує про неньютонівський режим течії досліджуваних розплавів. За низьких значень напружень зсуву ($1,61 \cdot 10^4$ Па) за присутності КК індекс течії n зменшується від 1,5 для розплаву вихідного ПП до 1,4 – 1,2 для композицій, що містять 10 – 30 мас. % КК, тобто за середнього вмісту КК відхилення режиму течії від ньютонівського дещо зменшується. За підвищеного значення напруження

зсуву, $\tau=5,69 \cdot 10^4$ Па, індекс течії розплаву як для вихідного ПП, так і для композицій ПП з КК зростає, що свідчить про збільшення відхилення режиму течії від ньютонівського. При цьому залежність n від вмісту КК складна. На рис. 2 наведено залежність в'язкості композицій на основі ПП від вмісту КК. Видно, що за зростання вмісту КК в'язкість у всьому діапазоні концентрацій і напружень зсуву спадає. Відомо, що наповнення полімерів дисперсними частинками, зазвичай, супроводжується зростанням в'язкості системи. Однак, при використанні модифікованого наповнювача спостерігається зворотний ефект, відбувається пониження в'язкості розплаву наповненої композиції. Подібний ефект спостерігали в [9] за течії динамічних термоеластопластів, наповнених органічною.

Слід зазначити, що точний склад концентратів наповнювачів є комерційною таємницею підприємств-виробників, і крім полімеру-основи і, власне, дисперсного наповнювача, концентрати можуть містити різні компоненти для поліпшення розподілу дисперсної фази в полімері, підвищення експлуатаційних показників та зовнішнього вигляду виробів.

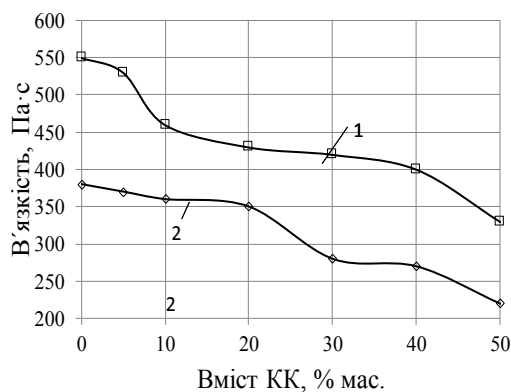


Рис. 2. Вплив вмісту концентрату кальциту на в'язкість для композицій поліпропілену з кальцитом за напруження зсуву $\tau \cdot 10^4$ Па: 1 – 4,2; 2 – 5,69

З метою вивчення особливостей впливу КК на реологічну поведінку та властивості композитів проводили його повний термічний аналіз. На рис. 3 наведено дериватограму КК марки ІТК, зареєстровану в межах температурної шкали 1000 °С за швидкості нагрівання 10 град/хв.

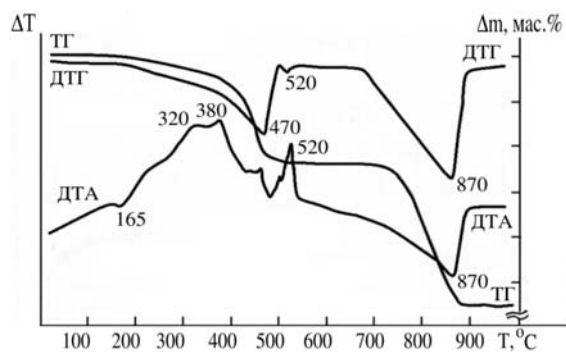


Рис. 3. Дериватограма концентрату кальциту

На кривій ДТА за температури біля 165 °С випикується ендотермічний мінімум, що відповідає плавленню полімеру-основи. Починаючи з температури 225 °С фіксується початок втрати маси, при цьому крива ТГ виходить на плато за температури 540 °С. Цій втраті маси відповідає глибокий мінімум на кривій ДТГ за температури 470° С. Втрату маси в температурному інтервалі до 540 °С можна віднести до окиснювальної

термодеструкції органічної частини КК з поправкою на втрату вологи, яка зазвичай, присутня в КК. Розклад кальциту починається за 670 °С, максимальна швидкість розкладу спостерігається за температури 870 °С (мінімум на кривій ДТГ) і закінчується за температури 895 °С. Виходячи з аналізу дериваторами для КК, втрата маси до 540 °С складає 24 мас. %. Тоді вміст кальциту в КК може складати біля 76 мас. %. Органічна ж частина може бути віднесена до модифікаторів кальциту, ймовірно, стеарату кальцію, утвореного на поверхні частинок кальциту, до полімеру-основи та до додатково введених модифікаторів, таких як –поліетиленовий віск (внутрішній пластифікатор), стеарат цинку тощо [10 – 11].

Стійкість композитів до термоокиснювальної деструкції оцінюють за величиною енергії термоокиснювальної деструкції (E_d). Енергія активації термоокиснювальної деструкції – це надлишок енергії, який необхідний для руйнування хімічних зв'язків, що утворюють основний ланцюг полімеру, під впливом експлуатаційних чинників (тепло, кисень, УФ-випромінювання тощо). Чим вищий ступінь структурованості в системі, тим вище значення E_d . Розраховані величини енергії активації для досліджених екструдатів та вихідних компонентів представлено в табл. 2.

Таблиця 2. Енергія активації термоокиснювальної деструкції для вихідних компонентів та композитів основи поліпропілену

Система, вміст добавки, мас. %	Енергія активації, E_d , кДж/моль
ПП	87,3
КК	62,2
ПП+5 % КК	85,9
ПП+30 % КК	81,4
ПП+50 % КК	78,7

Як видно з наведених даних, енергія активації незначною мірою знижується для полімерних композитів ПП+КК. Це засвідчує про те, що за присутності добавок знижується зв'язаність системи. Також для більш повної характеристики термостійкості систем нами було визначено технологічні температурні показники термостійкості (табл. 3).

Таблиця 3. Температурні характеристики термостійкості композитів та вихідних компонентів

Система, вміст добавки в мас. %	Температура початку втрати маси, °С	Температура втрати 5 % маси, °С
ПП	255	295
КК	240	295
ПП+5% КК	237	290
ПП+30% КК	235	290
ПП+50% КК	235	290

З наведених в табл. 3 даних видно, що введення КК дещо знижує показники термостійкості композитів.

Важливою характеристикою полімерного матеріалу є його надмолекулярна структура. Керування розміром кристалітів надає змогу регулювати основні фізико-механічні характеристики матеріалу. Методом ДТА можна визначити вплив вмісту добавок на температурні характеристики фазових переходів, а саме на температури плавлення та кристалізації, що пов'язані з розмірами кристалітів, на температурний

інтервал цих переходів, який характеризує розкид кристалітів за розмірами. Для вивчення впливу вмісту добавок КК на температурні характеристики фазових переходів композитів на основі ПП реєстрували термограми в межах температурної шкали 250 °С. На рис. 4 а наведено криві ДТА за нагрівання в інтервалі від кімнатної температури до 225 °С.

Як видно з рис. 4 а, для ПП реєструється ендотермічний ефект в температурному інтервалі 144–186 °С з мінімумом за температури 168 °С, який відповідає процесу плавлення ПП. За охолодження розплаву зі швидкістю 1,5 град/хв в інтервалі 120–102 °С реєструється екзотермічний тепловий ефект з максимумом за 115 °С, що відповідає кристалізації ПП (рис. 4 б, крива 1). Слід зазначити, що для всіх композитів реєструються чіткі теплові ефекти як для процесу плавлення, так і для кристалізації. Температурні характеристики та значення СК наведено в табл. 4 та на рис. 5. Для КК за нагрівання реєструється ендотермічний тепловий ефект в інтервалі 148–173 °С з мінімумом за температури 165 °С, що відповідає плавленню полімеру-основи. За охолодження цього зразка виписується екзотермічний пік кристалізації за 118 °С, температурний інтервал процесу 125–105 °С. Виходячи з температурних характеристик фазових переходів, полімер-основу в КК можна ідентифікувати як ПП. Проте варто зазначити, що температурні інтервали фазових переходів полімеру-основи значно вужчі, ніж для ПП 21030. Ймовірно, що для гранулювання КК вибрано висококоптекучий ПП, а також міг бути введений «внутрішній пластифікатор», наприклад, поліетиленовий віск тощо.

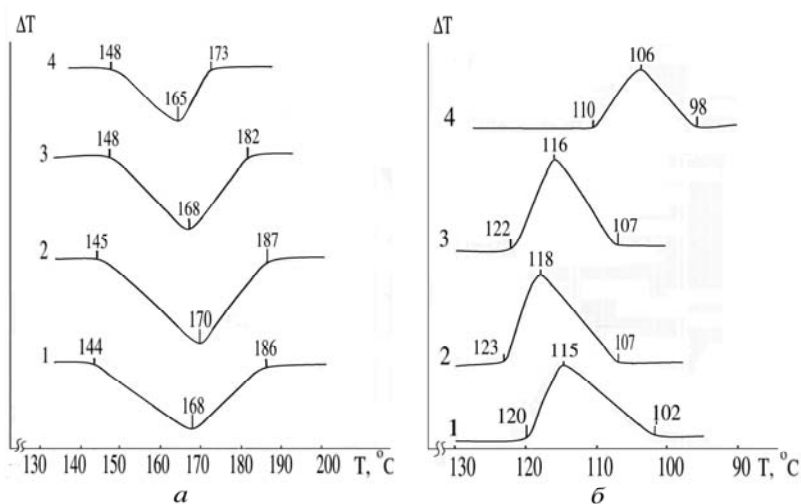


Рис. 4. Термограми плавлення (а) та кристалізації (б) для композитів на основі ПП: 1 – ПП; 2 – ПП+5 мас. % КК; 3 – ПП+50 мас. % КК; 4 – КК

З табл. 4 видно, що зі зростанням вмісту КК для екструдатів звужується величина температурного інтервалу плавлення (від 42 ° для вихідного ПП до 34 ° для композитів ПП+40 мас. % КК та ПП+50 мас. % КК). Для процесу кристалізації має місце звуження температурного інтервалу від 18 ° для вихідного ПП до 15 ° для ПП+50 мас. % КК). Відомо, що звуження температурного інтервалу фазових переходів пов'язують із формуванням більш однорідних за розмірами кристалітів полімеру [12]. Також спостерігається тенденція до зростання $T_{пл}$ та $T_{кр}$ ПП за невисокого (5 мас. %) та середнього (10–20 мас. %) вмісту КК, що може вказувати на формування більш крупних кристалітів ПП. Якщо виходити з того, що зі зростанням вмісту КК в композитах зростає і частка полімеру-основи, а також і частка можливого «внутрішнього пластифікатору» КК, то можна чекати впливу останніх на процеси плавлення та кристалізації ПП в композитах, особливо, за високого вмісту КК. Також із зростанням вмісту КК в композиції зростає і вміст ланцюгів поверхневого модифікатору, отже підсилюється також його пластифікуювальний вплив. Ступінь кристалічності розраховували за припущення, що вміст ПП як полімеру-основи в КК складає 20 мас.%, виходячи з аналізу літературних даних, тому розраховані величини СК є відносними і можуть вказувати лише на

тенденцію зміни в бік збільшення чи зменшення даного показника від вмісту КК. Введення добавки може справляти вплив опосередковано через зміни в структурі на молекулярному та надмолекулярному рівнях. З наведених даних (табл. 4, рис. 5) видно, що на СК вміст КК в цілому, справляє незначний вплив, ймовірно, із-за чинників, які в різних концентраційних інтервалах можуть діяти в протилежних напрямках.

Як відомо, реологічні властивості наповнених композицій визначаються хімічною природою полімерної матриці і наповнювачу, взаємодією між компонентами, а також можливістю утворення за певного ступеню наповнення просторової структури частинками твердої фази. З цієї точки зору дуже важливе значення має модифікування поверхні наповнювача для підвищення адгезії до неї полімерних речовин. Використання модифікованих наповнювачів суттєво змінює взаємодію полімера з наповнювачами та умови формування поверхневого шару і виключає безпосередній контакт їхньої поверхні з полімерним дисперсійним середовищем. Модифікування поверхні частинок наповнювачів дуже важливе і в процесах пептизації наповнювача в полімерному середовищі, а значить у досягненні його максимальної диспергованості в полімері [13].

Таблиця 4. Вплив концентрату кальциту на температурні характеристики фазових переходів та ступінь кристалічності поліпропілену для композитів на його основі

Склад композитів, мас. %	Плавлення, T °C					Кристалізація, T °C				
	T ₁	T _{пл}	T ₂	$\Delta T_{пл}$ л	СК, %	T ₃	T _{кр}	T ₄	$\Delta T_{кр}$	СК, %
ПП	144	168	186	42	12.3	120	115	102	18	31.9
ПП+5 % КК	145	170	187	42	14.2	123	118	107	17	31.0
ПП+10 % КК	145	169	187	42	13.8	123	118	105	18	29.6
ПП+20 % КК	146	170	187	41	13.9	121	117	104	17	29.8
ПП+30 % КК	146	168	184	38	15.3	122	117	105	17	32.8
ПП+40 % КК	147	168	181	34	15.9	122	116	106	16	30.3
ПП+50 % КК	148	168	182	34	15.4	122	116	107	15	33.4
КК	148	165	173	25		110	106	98	12	

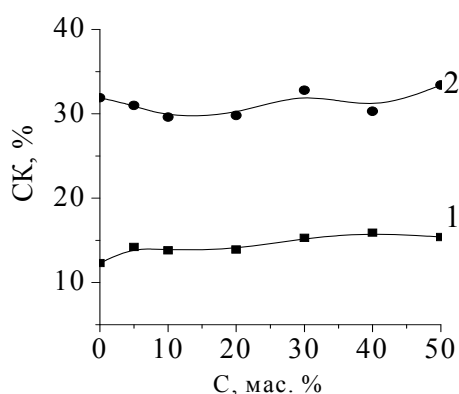


Рис. 5. Залежність ступеню кристалічності поліпропілену від вмісту концентрату кальциту в композитах:
1 – визначено за тепловим ефектом плавлення;
2 – визначено за тепловим ефектом кристалізації

Полімерні композити, одержані екструзійним суміщенням ПП з КК, являють собою складні системи, що вміщують модифіковані частинки кальциту, полімер-основу, можливі внутрішні пластифікатори полімеру-основи КК. За різного вмісту КК співвідношення між цими компонентами і поліпропіленовою матрицею змінюється. Частинки наповнювачу з

імобілізованими молекулами модифікатору, що мають власну рухливість і можуть справляти пластифікувальний вплив, взаємодіють між собою через ці молекули з утворенням просторової сітки різної густини та протяжності за різного вмісту наповнювачу, при цьому додатковий пластифікувальний ефект можуть здійснювати також інші компоненти, що присутні в КК. Тому вплив на реологічні властивості композицій та на формування надмолекулярної структури композитів за різного вмісту КК може визначати превалююча дія одного з присутніх у системі компонентів. Так за низького вмісту КК модифіковані частинки кальциту можуть слугувати додатковими зародкоутворювачами, але в той же час молекули модифікатору їхньої поверхні здійснюють пластифікувальний вплив на границі поділу, і це «врівноважує» дію нуклеатора, тому вплив на кристалічну структуру виявляється мінімальним. В інтервалі середніх та високих концентрацій КК, коли може формуватись просторова сітка з модифікованих частинок, яка має різну густину та протяжність, превалюючим може бути пластифікувальний вплив модифікатору поверхні частинок та «внутрішніх» пластифікаторів КК. Одним з чинників, що впливають на процес структуротворення, може бути підвищення здатності модифікованого кальциту до пептизації, диспергування, тобто до рівномірного розподілу частинок у полімерному середовищі навіть за високого вмісту КК. Пониження в'язкості розплавів композицій може також бути наслідком пластифікувального впливу модифікування поверхні частинок кальциту та присутності внутрішнього пластифікатору поліпропілену-основи КК. Отже, аномальне пониження в'язкості розплавів наповнених полімерних композицій у широкому інтервалі концентрацій, «м'який» вплив на кристалічну структуру композитів навіть за високого вмісту наповнювачу, ймовірно, пов'язані з хорошим змочуванням поверхні модифікованих частинок кальциту розплавом ПП, рівномірним розподілом наповнювачу в полімері, пластифікувальним впливом молекул модифікаторів.

Висновки

Введенням в поліпропілен високодисперсного кальциту у вигляді концентрату кальциту одержано композиції в широкому інтервалі концентрацій наповнювачу. Встановлено, що за присутності модифікованого наповнювачу реологічні властивості наповнених розплавів не погіршуються, що дає можливість переробки композицій традиційними для поліпропілену способами. Присутність концентрату кальциту не виявляє значного впливу на кристалічну структуру поліпропілену. Показано, що присутні в композитах модифікатори дещо зменшують термостійкість композитів, що пов'язано зі зниженням структурованості системи.

Література

1. *Ксантос М.* Функциональные наполнители для пластмасс: Перевод с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб: Научные основы и технологии. – 2010. – 462 с.
2. *Любимов А.Г., Прокопчук Н.Р., Мануленко А.Ф.* Особенности модификации полипропилена для изготовления пленочной нити. Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2011, № 4. – С. 59 – 63.
3. *Кацевман М., Киселев С., Айзинсон И.* Применение концентратов минеральных наполнителей в производстве полимерных труб. Полимерные трубы. – 2011. – №1(31) /апрель. – С. 31 – 33.
4. *Калинчев Э. Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В., Кавокин Е.И., Сакович Д.А.* Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы. – 2008. – № 3. – С. 4 – 14.
5. *Mihajlović S., Sekulić Ž, Daković A., Vučinić D., Jovanović V., Stojanović J.* Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid. – Ceramics – Silikáty. – 2009. – V. 53, № 4. – P. 268 – 275.

6. Нифталиев С.И., Лыгина Л.В., Перегудов Ю.С., Прокофьева Л.А. Исследование реологических свойств композиций на основе ПВХ. Вестник ВГУИТ. – 2014, № 2. – С. 132 – 134.
7. Ки Б. Новейшие методы исследования полимеров. Пер. с англ. под ред. акад. В.А. Каргина и канд. хим. наук Н.А. Платэ – М.: Мир, 1966, 572 с.
8. Прокопчук Н.Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии. Пласт. массы. 1983. №10. – С. 24 – 25.
9. Вольфсон, С.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные монтмориллонитом / С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Р.К.Сабилов, В.В. Власов, Л.В. Трофимов// Каучук и резина. – 2010. – № 3. – С. 11 – 14.
10. Коваленко А.Р., Гурова А.В. Вся правда о меловых добавках. Полимерные материалы. – 2015, № 8, Ч. 1. – С. 6 – 11.
11. Коваленко А.Р., Гурова А.В. Вся правда о меловых добавках. Полимерные материалы. – 2015, № 10, Ч.2. –С. 46 –42.
12. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наук. думка, 1980, – 264 с.
13. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наук. думка, 1984, – 344 с.

References

1. Xanthos M. Functional Fillers for Plastics. *Scientific fundamentals and technologies*. 2010: 462. (in Russian).
2. Lubimov, A.G., Prokopchuk, N.R., Manulenko, A.F. The Features of Polypropylene Modification for Film Fiber Preparation. *BGTU's Works. Chemistry, Technology for Organic Compounds, and Biotechnology*. 2011. 4: 59. (in Russian).
3. Katzevman, M., Kiselev, S., Eizinson, I. The Use for Concentrates of Mineral Fillers in Polymer Pipe Industries. *Polymer Pipes*. 2011. 1(31): 31.(in Russian).
4. Kalinchev, E.L., Sakovtseva, M.B., Pavlova, I.V., Kavokin., E.I., Sakovich., D.A. Effective Approach in Advanced Composite Materials Designing. *Polymer Materials*. 2008. 3: 4. (in Russian).
5. Mihajlović S., Sekulić Ž, Daković A., Vučinić D., Jovanović V., Stojanović J. Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid. *Ceramics – Silikáty*. 2009. 53(4): 268.
6. Niftaliyev, S.I., Lygina, L.V., Peregudov, Yu.S., Prokofieva, L.A. Investigation for Rheological Properties of PVC – Based Composites. *Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2014. 2: 132. (in Russian)
7. Newer Methods of Polymer Characterization. Bacon Ke, Ed. *Interscience (Wiley), New York*. 1966: 572 . (in Russian).
8. Prokopchuk, N.R. Determination for Activation Energy of Polymer Destruction by Thermogravimethrical Data. *Plast. Massy*. 1983. 10: 24. (in Russian).
9. Volfson, S.I., Ohotina, N.A., Nigmatullina A.I., Sabirov ,R.K., Vlasov, V.V., Trofimov, L.V. TPR, Modified by Morillonite. *Kauchuk I Rezina*. 2010. 3: 11. (in Russian).
10. Kovalenko, A.N., Gurova., A.V. All Truth About Chalk Additives. *Polimernyye Materialy*. 2015. 8(1): 6. (in Russian).
11. Kovalenko, A.N., Gurova., A.V. All Truth About Chalk Additives. *Polimernyye Materialy*. 2015. 10(2): 4.(in Russian).
12. Solomko V.P. The Filled and Crystallizing Polymers. *Naukova Dumka*. 1980: 264. (in Russian).
13. Lipatov Yu.S. The Colloidal Chemistry of Polymers. *Naukova Dumka*. 1984: 344 (in Russian).

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАЛЬЦИТА НА РЕОЛОГИЮ, СТРУКТУРУ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л.С. Дзюбенко¹, С.В. Сайтарлы², А.А. Сапьяненко¹, П.П. Горбик¹,
В.П. Плаван², Ю.А. Будащ²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев-164; e-mail: dzub.lidiya@gmail.com

²Киевский национальный университет технологий и дизайна, ул. Немировича-Данченко, 2, 01011, Киев 01011, e-mail: svetlanasaitarly@gmail.com

Получены высоконаполненные композиты на основе полипропилена (ПП), содержащие 5–50 масс. % концентрата кальцита (КК), представляющего собой модифицированный органическими веществами высокодисперсный порошок кальцита. Установлено, что содержание органической части составляет 24 масс. %, а для гранулирования концентрата использован высокотекучий ПП. Показано, что при увеличении содержания КК вязкость расплава композиций во всем диапазоне напряжений сдвига уменьшается, что противоречит традиционным закономерностям течения расплавов полимеров, наполненных твердыми добавками, для которых типичным является увеличение вязкости. Установлено, что показатель текучести расплава при увеличении содержания КК в композиции возрастает от 3,1 г/10 мин для исходного ПП до 6,6 г/10 мин для композиции при содержании 50 масс. % КК. Обнаружено, что КК влияет на процессы плавления и кристаллизации ПП. При невысоком (5 масс. %) и среднем (10–20 масс. %) содержании КК повышается температура плавления от 168 °С до 169–170 °С и температура кристаллизации от 115 °С до 117–118 °С, а также сужается интервал плавления от 42 °С для ПП до 38–34 °С для композитов с содержанием КК 30–50 масс. %, а также интервал кристаллизации от 18 °С до 16–15 °С для композитов с высоким содержанием КК. Возрастание температуры фазовых переходов указывает на формирование более крупных и совершенных кристаллитов, а сужение температурных интервалов фазовых переходов – на формирование более однородных по размерам кристаллитов. Такое влияние КК на реологическое поведение и на температурные характеристики фазовых переходов связано с пластифицирующим эффектом цепей модификатора поверхности частиц кальцита и присутствием высокотекучего ПП как полимера-основы. Введение КК несколько снижает энергию активации окислительной термодеструкции, что объяснено уменьшением связанности системы из-за влияния модифицирующих добавок.

Ключевые слова: полипропилен, кальцит, композит, реология, структура, термоустойчивость

INFLUENCE OF HIGH-DISPERSED CALCITE ON RHEOLOGY, STRUCTURE, AND THERMOSTABILITY OF POLYPROPYLENE-BASED COMPOSITIONS THERE OF

L.S. Dzubenko¹, S.V. Saitarly², O.O. Sapyanenko¹, P.P. Gorbyk¹, V.P. Plavan²,
Yu.O. Budash²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17 Generala Naumova Str., Kyiv, 03680, Ukraine, e-mail: dzub.lidiya@gmail.com*

²*Kyiv National University of Technologies & Design,
2 N.-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine, e-mail: svetlanasaitarly@gmail.com*

There were highly-filled composites, based on (polypropylene) PP and containing 5 – 50 % mass. of calcite concentrate (CC), consisting in highly-dispersed calcite powder, modified with organic compounds. It is established, that value for organic part content in CC was 24 % mass. CC and highly-flowing PP was used for process of concentrate granulation process. It is shown, that, when at increase of CC's contents values, those ones of viscosity for compositions melts decreases simultaneously, dissonating with traditional laws for polymer melt flows, when those are intrinsically and typically increasing. It is established, that melt flow index values, when at increase of CC contents for those ones, increasing also – from 3.1 g/10 min for pure PP, to 6,6 g/10 min for composition of 50 % mass. CC. It is discovered, that CC is having influence on melt and crystallization processes of PP. When at low (5 % mass.) and middle (10 – 20 % mass.) of CC contents values, there are melting and crystallization temperatures increasing – from 168 °C to 169 – 170 °C and from 115 °C to 117 – 118 °C, accordingly, and melting temperature range is narrowing – from 42 °C pure PP) to 38 – 34 °C, for composites of CC contents values of 30 – 50 % mass., accordingly, and crystallization temperature range – from 18 °C (pure PP, 0 % CC), to 16 – 15 °C, for composites of high CC contents values, accordingly also. There are increasing of phase transitions temperatures exists, pointing on formation of more large and perfect crystallites, however, narrowing in those ones range points on creation of more dimensionally uniform such of supermolecular structures. Such influence for CC on rheological behavior and temperature characteristics of phase transitions phenomena links with plastifying effect of modifier's chains on CC surfaces of particles, and, simultaneously, at presence of highly-flowing PP as base polymer in. CC injection making some decrease here, namely for activation energy values for oxidative thermodestruction, this phenomenon is explaining with more decrease of bounding degree in system, causing with presence of modifier additions in system, and one have influence on.

Key words: *poypropylene, calcite, composite, rheology, structure thermal stability*