

М.М. Мартинюк, Н.І. Доманцевич, Б.П. Яцишин

Структуро- та дефектоутворення полімерних матеріалів, модифікованих вторинною сировиною

Проведено структурні дослідження та механічні випробування полімерних матеріалів, у склад яких була введена барвник та перероблена вторинна сировина із відходів. Електронномікроскопічними дослідженнями встановлено особливості структуро утворення в залежності від кількості та типу додатків, а також характерні особливості дефектоутворення, які виникали при отриманні полімерних матеріалів.

Ключові слова: полімерні матеріали, поліетилен, пластифікатори.

Стаття постуила до редакції 07.02.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Напрямки здешевлення продукції з полімерних матеріалів передбачають використання наповнювачів та більш дешевих компонентів, в тому числі вторинної сировини, виготовленої із відходів та попередньо використаної продукції. Внесення додаткових компонент, що позбавлені належної очистки, приводить до зростання забруднень матричного полімерного матеріалу, неодмінно супроводжується зміною структури, хімічних та фізичних властивостей виробів.

Метою роботи було дослідження морфології поверхні виробів із полімерних модифікованих матеріалів, виявлення дефектів їх структури та встановлення взаємозв'язку із механічними характеристиками матеріалів.

I. Експериментальна частина

Матеріали із додатками вторинної сировини виготовляли литтям під тиском. Вихідним матеріалом (шихтою) для виготовлення виробів був поліетилен (ПЕ) марки PE2NT22-12, в який, з метою економії виробничих матеріалів, додавали вторинні полімери. Вторинною сировиною служив гранульований поліетилен, який отримували із відходів виробництва. При цьому кількість вторинної сировини у загальній кількості матеріалу композиції могла досягати 50 ваг. %. Для забезпечення технологічних потреб виготовлення зразків вводили до 5 ваг. % пластифікатор диоктилфталат (ДОФ), що покращувало еластичні та пластичні властивості матеріалу через збільшення рухомості та кінетичної гнучкості ланцюгів [1, 2].

Механічні випробування проводились на

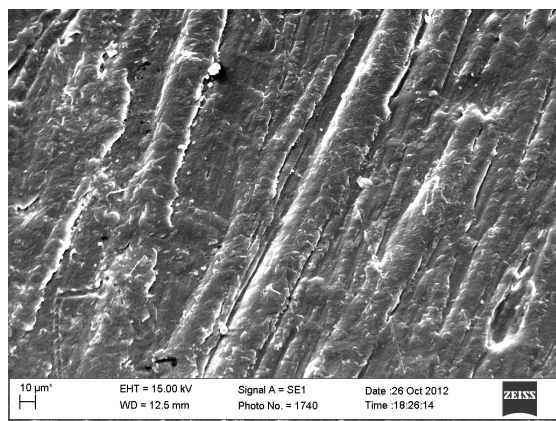
розривній машині TIRAtest 2710, використовуючи швидкості перевірки – $v_0 = 1$ мм/хв. та $v_1 = 1$ мм/хв. Розміри зразків на випробуваннях були 10 x 1,5 мм.

Електронномікроскопічні дослідження проводились на скануючому електронному мікроскопі EVO 40XVP з високою роздільною здатністю. Дослідженням підлягала безпосередньо поверхня виробу, яку не піддавали додатковій механічній обробці. Для забезпечення контрастності зразки підлягали попередньому іонному травленню на приладі ВУП-4 та проводилося підпилювання алюмінієм для забезпечення стоку зарядів.

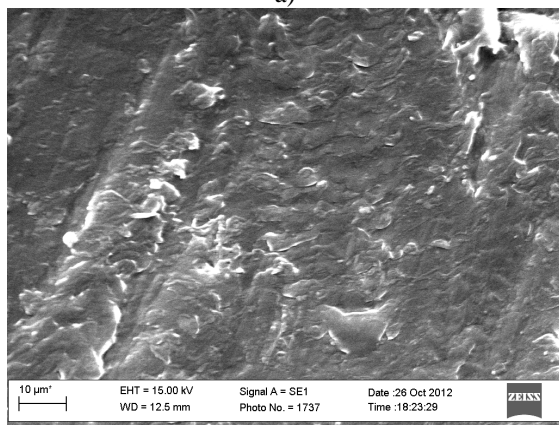
II. Результати

Властивості полімерних матеріалів залежать, в основному, від їх хімічного складу та молекулярної маси. Основні характеристики полімерів (міцність, твердість, об'ємний та поверхневий електроопір, тангенс кута діелектричних втрат тощо) змінюються в широких межах. Більш глибокі зміни властивостей, в межах одного виду полімерів, можуть бути викликані введенням додатків (стабілізаторів, барвників, пластифікаторів, інгібіторів) та забруднень у вихідний матеріал безпосередньо перед виготовленням виробу. Більшість модифікуючих компонент та забруднень є джерелами додаткових центрів кристалізації, сприяють зміні конфігурації кристалічних структур, які в подальшому виникають.

Дослідженнями поверхні немодифікованих зразків виявлено структуру, близько до отриманої в екструзійних плівках, отриманих у звичайних технологічних умовах (при малому розтягу і незначному роздуві) – орієнтоване структуроутворення, яке визначається в'язкістю розплаву та напрямком його виходу з головки екструдера, тобто збігається із напрямком дії розтягуючих та



а)



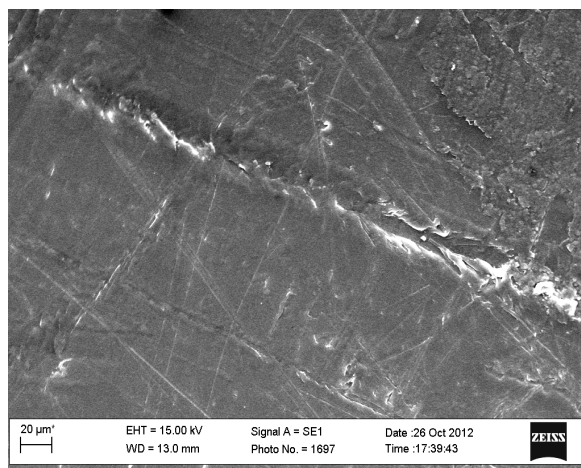
б)

Рис. 1. Структура поверхні вихідного поліетиленового зразка. X 300 (а); X 1000 (б).

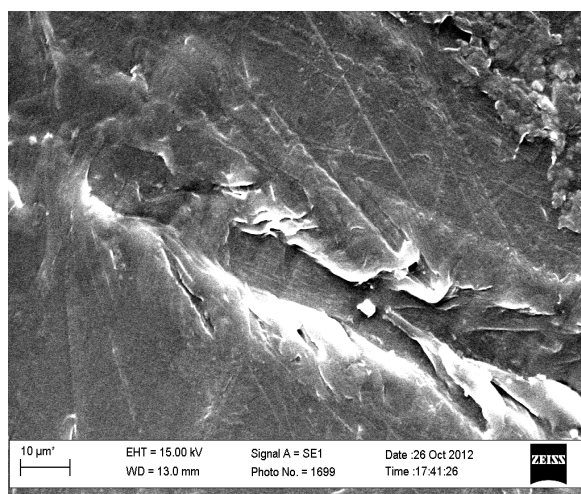
термоградієнтних полів (рис. 1). Частка кристалітів у таких структурах незначна, а їх ріст розорієнтований, що маскує характерні кристалічні ромбоподібні форми властиві поліетиленовим кристалам. З-за цього поверхні набуває лускоподібного вигляду з незначними поверхневими заглибленнями та кавернами (рис. 1).

Часткова заміна первинного поліетилену на вторинний (до 60 ваг. %) та додавання до складу модифікуючих компонент (силіконова змазка), яка дозволяє полегшити переробку сировини, значно змінюють структуру та властивості полімерного матеріалу (рис. 2). Дефектність поверхні матеріалу зростає, каверни збільшуються в розмірі, спостерігалась лише часткова орієнтація структури у напрямку діючих при виготовленні деформаційних зусиль, які пов'язують із технологічними особливостями виготовлення.

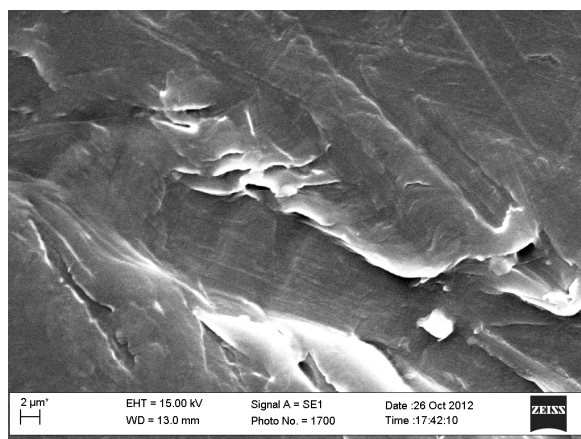
Більш детальний розгляд виявив, що модифікація полімерного матеріалу вторинною сировиною приводить до загального порушення молекулярної структури, яка пов'язана із паралельно внесеними додатковими забрудненнями (рис. 2,б). Введені у матрицю забруднення слугують як первинні центри кристалізації, значно збільшують першопочаткову кристалічність зразку, не впливають на загальну ступінь орієнтації кристалів, проте приводять до



а)



б)

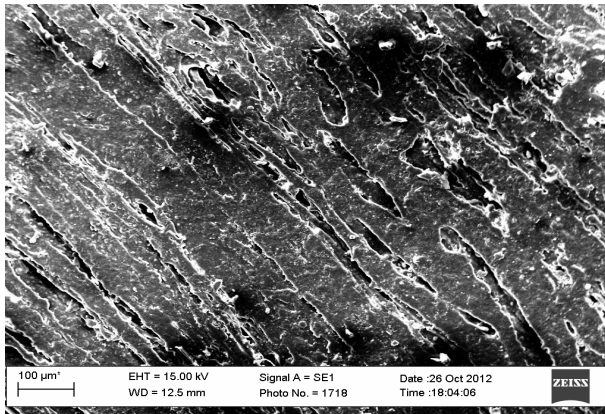


в)

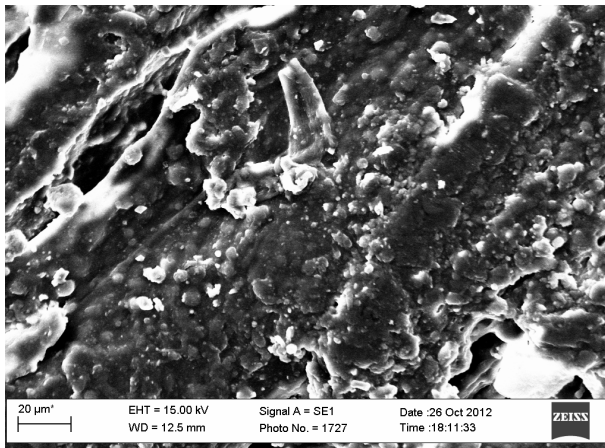
Рис. 2. Морфологія поверхні поліетиленового виробу із додатками (40 ваг. %) вторинної сировини. X 100 (а); X 1000 (б); X 2000 (в).

укрупнення кристалічної структури та, відповідно, зростання загальної дефектності по лінії “аморфний-кристалічний матеріал”.

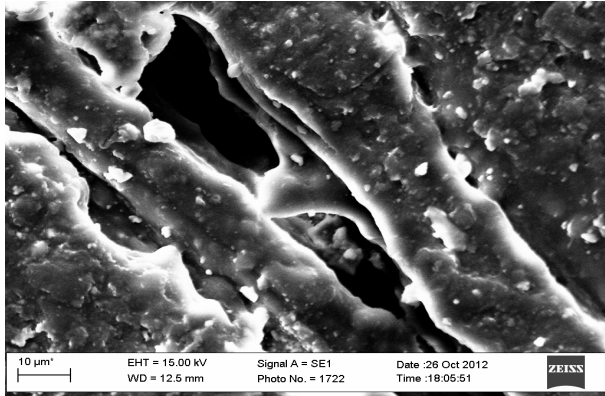
Структурування у полімерному матеріалі, який повністю виготовлено із вторинної сировини (98 – 99 % вторинної сировини та 1 – 2 % силіконової змазки), більш активне, викликане домішками



а



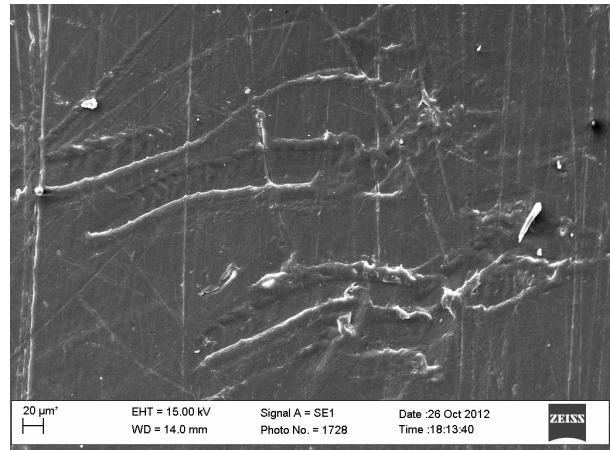
б



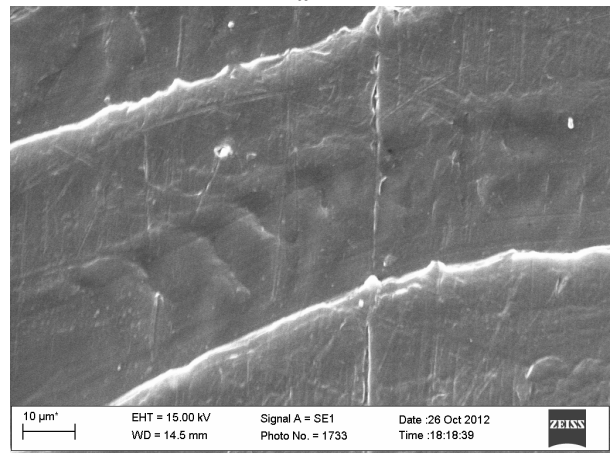
в

Рис. 3. Морфологія поверхні поліетиленового виробу із вторинної сировини. X 100 (а); X 500 (б); X 1000 (в).

неналежно очищеної сировини (рис. 3). Кристалічність зразку зростає, виникають умови для формування мікрофібрилярних утворень. Сама структура набуває більшої дефектності, що виявляється у розпаді та розгалуженості окремих кристалічних ділянок, діаметр яких коливався до 8 мкм. Характерні гострі закінчення дрібних кристалічних утворень та наростів, що виникали на поверхні, є характерною ознакою початкового росту монокристалів поліетилену (рис. 3,в). Такі місця є зосередженням напружень і джерелом додаткових вогнищ майбутніх деструкційних процесів, пов'язаних із термоокисленням та механічним руйнуванням.



а



б

Рис. 4. Морфологічні особливості поверхні поліетиленового виробу, виготовленого із композиції на основі суміші первинного і вторинного полімерів (3 : 2), додатками стабілізаторів (2 ваг. %), барвника (1 ваг. %) і пластифікатора (ДОФ – 5 ваг. %). X 200 (а); X 1000 (б).

Структура поверхні литих полімерних матеріалів, в склад яких крім вторинної сировини та барвників вводили стабілізатори, пластифікатори та модифікатори, однорідна, менш рельєфна, без додаткового кристалоутворення та дефектності, порівняно з попереднім зразком (рис. 4).

Виникнення каверн, пор та пустот у даному зразку зменшене, що мабуть пов'язане з дією пластифікатора – із-за збільшення рухливості елементів полімерної системи зменшується загальний об'єм кристалічної частини матриці. На поверхні полімеру виявлено незначну кількість округлих та шароподібних утворень ($D = 1 - 4$ мкм), характерних для виробів з додатками пластифікатора [3]. Низька дефектність даного зразку (тріщини довжиною $l =$ до 10 мкм, шириною до $l =$ до 1 мкм може бути ознакою стабільності механічних властивостей при подальшій експлуатації матеріалу, забезпечувати низьку деструкцію матеріалу в майбутньому.

Встановлено, що механічні характеристики вихідних поліетиленових матеріалів відповідають

величинам, які наведені в роботах інших авторів [4, 5]. Додавання вторинної сировини до шихти підвищує дефектність, однак механічні властивості, визначені невдовзі після виготовлення виробів, змінюються незначно. Введення пластифікаторів сприяє зростанню міцнісних характеристик матеріалу на розрив, значення яких перевищують σ_{pp} у вихідних зразках (рис. 5, 6).

виготовлені із первинного полімеру характеризуються поверхневою структурою із незначною кількістю дефектів. В основному це каверни та порожнини, хаотично розкидані по поверхні зразка, виникнення яких можна віднести до технологічних недоліків виготовлення (невідповідна температура головки екструдера, недостатня кількість пластифікаторів). В майбутньому, при експлуатації та старінні такі місця стають областями концентрації напружень, що посилюються з-за термоокислювальної та механічної деструкції, гідролізу тощо. Проте структура поверхні матеріалів, у яких відсутні добавки та домішки, не підпадає

III. Обговорення

Дослідженнями встановлено, що вироби

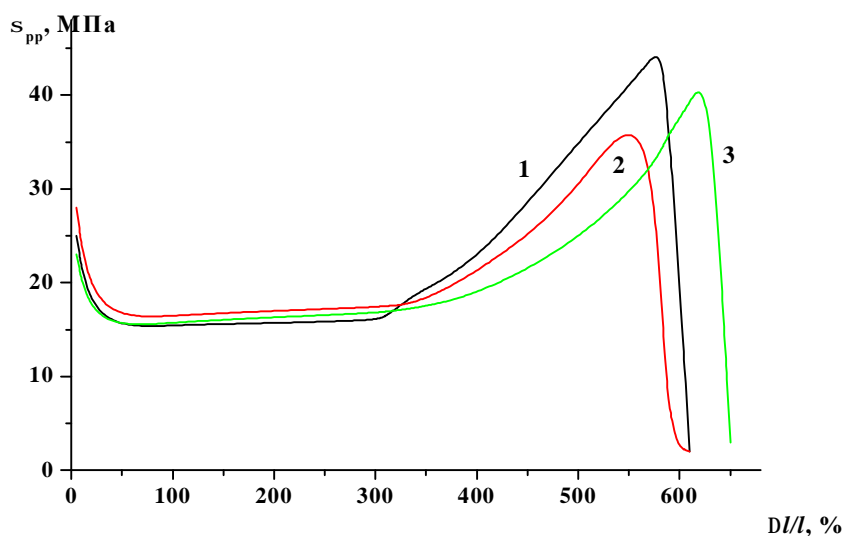


Рис. 5. Залежність показників межі міцності на розривання (σ_{pp}) від відносного видовження ($\Delta l/l$) поліетиленового матеріалу: 1 – поліетилен марки PE2NT22-12 ; 2 – суміш первинного та вторинного поліетилену (3 : 2); 3 – суміш первинного та вторинного поліетилену (3 : 2) із додатками стабілізаторів (2 ваг. %), барвника (1 ваг. %) і пластифікатора (5 ваг. %) ДОФ.

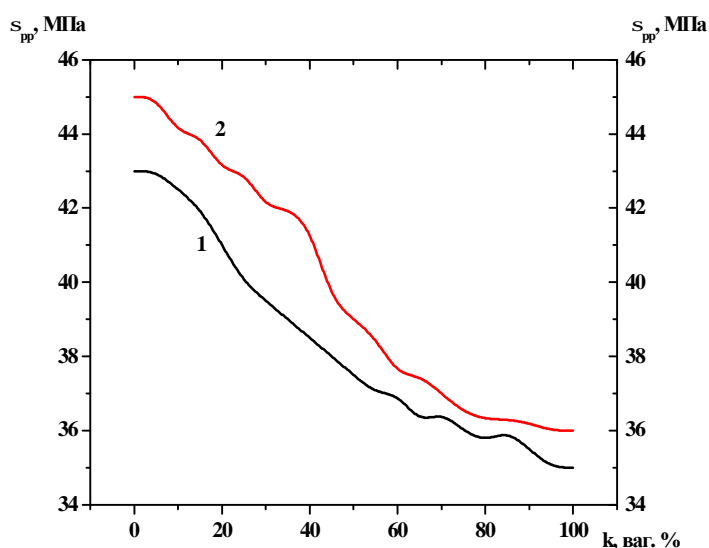


Рис. 6. Концентраційні показники межі міцності на розривання σ_{pp} для непластифікованих (1) та пластифікованих 5 ваг. % ДОФ (2) зразків поліетилену, виготовлених із суміші первинної та вторинної сировини (k – ваг. % вторинної сировини).

особливим змінам, а механічні характеристики мають задовільні значення.

Додавання вторинної поліетиленової сировини, яка може містити забруднення та включення неорганічних елементів, змінює характеристики формування матриці та утворення надмолекулярних структур. Такі процеси супроводжуються збільшенням центрів кристалізації, а в наступному в загальному збільшенні кристалічного об'єму у полімерній матриці. Це неодмінно приводить до загального збільшення дефектності матеріалу з-за виникнення напружень по лінії розділу кристалічної та аморфної фази, виникнення порушень у рості самих кристалів через вплив теплових процесів та невпорядкованість хімічної структури. Подальша експлуатація при навантаженнях виробів із таких матеріалів приводить до розривів мікрофібрил в місцях їх розгалуженості (рис. 2,в), появи мікротріщин, крезів та об'єднанні, “стіканні” та розширенні пор та каверн. Проте на початковому етапі експлуатації, де такі процеси не набули розвитку, механічні характеристики достатньо високі (рис. 5, 6).

Додаткове введення пластифікаторів дозволяє полегшити технологію переробки матеріалів та змінює характеристики матеріалу – збільшує вільний об'єм системи, що приводить до росту рухомості сегментів у полімері, аморфізації матриці та значного зниження ступеня кристалічності. З цієї причини пониження, але й загальна стабілізація механічних властивостей пластифікованих вторинних полімерів є можливою [5, 6]. Крім цього, забруднення, які неодмінно супроводжують всю вторинну сировину,

збільшують число центрів кристалізації у полімерній матриці. Як результат дії двох структуроутворюючих факторів, які мають різну направленість, структура полімерної матриці визначається як дрібнокристалічна з великими аморфними прошарками. Відповідно, не слід очікувати особливо значних змін механічних характеристик пластифікованих поліетиленових матеріалів, виготовлених навіть із значної кількості вторинної сировини у шихті, на початкових етапах експлуатації. Проте, виходячи з еволюції структури з ростом вмісту “вторинки”, прогнозується пониження експлуатаційних характеристик в майбутньому, викликане як активізацією деструкційних процесів на збільшеній кількості кристалічних утворень, так і з-за зростання загальної довжини лінії розділу “аморфна-кристалічна фаза”.

Найбільш оптимальним складом полімерного матеріалу, який забезпечує номінальні механічні характеристики виробів, слід вважати пластифіковані зразки (3 – 5 ваг. % ДОФ) із суміші первинної та вторинної сировини. Збільшення кількості вторинної сировини більше 40 ваг. % у вторинній шихті, приводить до пониження першопочаткових (вихідних) механічних характеристик, що не може компенсувати незначна кількість додатку-пластифікатора (рис. 5).

Таким чином, встановлено, що використання вторинної сировини для виготовлення виробів неодмінно повинно супроводжуватись модифікацією пластифікаторами, які протидіють активному структуроутворенню, сприяють стабілізації механічних характеристик матеріалу.

- [1] V.V. Nizhnik, L.P. Paskal', L.P. Linec', T.O. Moskalenko. *Dop. NAN Ukraïni*. 10, 147 (2002).
- [2] N.I. Domancevich. *Ingibitornij zahist promislovoï produkciï (Vidavnictvo LKA, L'viv, 2003)*.
- [3] N. Domantsevych, O. Aksimentyeva, B. Yatsyshyn. *Current trends in commodity science. Packaging : Zeszyty naukowe. – Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznan 186, 67 (2011)*.
- [4] N. Grassi, Dzh. Skott. *Destrukciya i stabilizaciya polimerov (Mir, Moskva, 1988)*.
- [5] I. Narisova. *Prochnost' polimernyh materialov (Himija, Moskva, 1987)*.
- [6] A.A. Askadskij. *Deformaciya polimerov (Himija, Moskva, 1973)*.

M.M. Martyniuk, N.I. Domantsevych, B.P. Yatsyshyn

Structural and Defect Formation of Polymer, Modified by Secondary Raw Materials

Structural investigations and mechanical tests of polymer materials, modified by dye and secondary raw supplies, were carried out. Peculiarity of the structure formation, depending on amount and types adding, also as defect engender, were determined by electronic microscopic explorations.