

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕЙ НАДВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ З ПОЛІМЕРАМИ ВІДМІННОЇ БУДОВИ

© Земке В.М., Довга І.В., 2013

Досліджено композиції надвисокомолекулярного поліетилену з полімерами іншої будови та низькомолекулярними доданками. Вивчено ступінь однорідності сумішей на основі НВМПЕ від складу та природи компонентів та вплив їх на фізико-механічні властивості.

Ключові слова: надвисокомолекулярний поліетилен, однорідність суміші, фізико-механічні властивості, карбонат кальцію.

The compositions of ultra highmolecular polyethylene with the polymers of different structure and low-molecular additions are discovered. The degree of blends homogeneity on the basis of UHMPE depending on the structure and nature of components and their influence on physical and mechanical properties is studied.

Key words: ultra highmolecular polyethylene, blends homogeneity, physical and mechanical properties, calcium carbonate.

Вступ. Однорідність полімерних сумішей залежить від спорідненості окремих складників, умов змішування і кристалізації. Одним із головних завдань змішування є одержання сумішей, які поєднували б в собі цінні властивості змішуваних компонентів. З іншого боку, однорідність впливає на фізико-механічні властивості, як наслідок дає можливість оцінити ступінь однорідності сумішей за фізико-механічними характеристиками.

Однак більшість досліджених до теперішнього часу пар полімерів є термодинамічно “несумісними” [1]. Разом з тим доведено, що абсолютно незмішуваних полімерів нема. Межа взаємної розчинності полімерів залежить, насамперед, від їх молекулярної маси і температури. Якщо із зменшенням молекулярної маси розчинність полімерів зростає [2], то підвищення розчинності з температурою характерне для більшості полімерів однорідної будови. Для розм’якшення компонентів, що змішуються, процес ведуть у разі підвищеної температури, за якої полімери знаходяться у в’язкотекучому стані, тобто у стані високов’язких рідин. Змішування нерозчинних один в одному рідин призводить до утворення емульсії. Низькомолекулярна емульсія без емульгатора не стабільна і миттєво розшаровується, а суміш полімерів, завдяки своїй високій в’язкості, доволі стабільна в часі. Так, незалежно від сумісності полімерів, можемо одержати зовнішньо однорідну суміш, в якій навіть з часом не буде спостерігатися розшарування.

Враховуючи, що у 80 – 90-х роках винайдено сотні термодинамічно сумісних полімерів, А. Тагер стверджує, що термодинамічно “несумісних” полімерів не існує [1, 4]. Для “несумісних” полімерних сумішей постало питання покращення сумісності.

Аналіз останніх досліджень. Найбільшу групу промислових термопластів становлять поліолефіни, що є основою багатьох композицій [3, 5]. Найширше використовували композиції, в основі яких поліетилен та поліпропілен. Застосування поліетилену в композиціях обумовлене його доволі цінним комплексом властивостей: високою ударною в’язкістю, нетоксичністю, стійкістю до агресивних середовищ та здатністю зберігати властивості в широкому інтервалі складів. Разом з

тим надвисокомолекулярний поліетилен (НВМПЕ) має дуже високу вязкість розтопу, що утруднює його переробку.

У попередніх роботах автори встановили позитивний вплив поліпропілену як третього доданку на текучість сумішей поліетиленів [6]. Тому, беручи до уваги підвищену міцність сумішей НВМПЕ з ПП, до трикомпонентних сумішей виявлено підвищений інтерес як з технологічної позиції, так і з позиції експлуатаційних властивостей, зокрема фізико-механічних як визначального чинника для одержання матеріалів з бажаними властивостями та оцінки експлуатаційної стійкості композицій.

Змішування надвисокомолекулярного поліетилену з поліолефінами за різним механізмом призводить до утворення композицій з різними структурними видозмінами, обумовленими різною спорідненістю компонентів.

Однак треба зауважити, що переробка НВМПЕ та композицій на його основі, як бачимо з приведених даних [7, 8], утруднена. Тому цілком виправданим є дослідження у напрямку створення технологічних композицій на основі НВМПЕ, які б володіли властивими для цього полімеру високими міцнісними і стійкісними властивостями і, одночасно, вирізнялися б здатністю до переробки традиційними, високопродуктивними методами, такими як лиття під тиском чи екструзія.

Мета роботи. Дослідження впливу ступеня однорідності, сумішей НВМПЕ з іншими полімерами та доданками, від складу та природи компонентів, і як наслідок їх вплив на фізико-механічні властивості.

Методики досліджень. Фізико-механічні властивості – границя текучості, руйнівне напруження під час розтягу, максимальне напруження під час розтягу, відносне видовження у разі границі текучості, відносне видовження під час розриву визначали згідно з ГОСТ 11262 – 76 [9]. Твердість матеріалів визначали за Роквелом згідно з ГОСТ 4670 – 77 [10].

Результати досліджень та їх обговорення. Авторами в попередніх роботах [6] досліджено трикомпонентні суміші НВМПЕ: ПЕНГ та НВМПЕ:ПЕВГ з додаванням ПП в інтервалі складів від 5 до 20 % мас. На основі одержаних результатів встановлено, що тільки композиція з вмістом ПП 5 % мас. має стабільні властивості, які мало змінюються під час термообробки і навіть покращуються, про що свідчить збільшення значення ϵ , за умови збереження доволі високої міцності. У разі збільшення вмісту ПП від 6 до 15 % мас. спостерігається інверсія фаз, що призводить до аномальної поведінки сумішей.

У роботі здійснено спробу ввести в суміші на основі НВМПЕ полімери відмінної будови зокрема: кополімер етилену з пропіленом (СЕП) та блок НВМПЕ-ПП, поліетилентерефталат (ПЕТФ), полівінілхлорид (ПВХ), а також порошкоподібний мінеральний доданок – карбонат кальцію (CaCO_3) та дослідити властивості новостворених композицій. Вибір доданків обумовлено такими причинами: кополімер СЕП та блок – (НВМПЕ-ПП) [14] можливістю покращення сумісності та властивостей сумішей; ПЕТФ – для вирішення проблеми утилізації відходів [11]; ПВХ – вплив порошкоподібного полімеру та можливість зміцнення композицій; CaCO_3 , враховуючи властивості – мала абразивна здатність під час переробки, доступність, великі запаси в родовищах України, а також надає композитам підвищену теплопровідність і здатність до забарвлення пігментами в широку гаму кольорів та нанесення друку [12, 13].

На рис. 1 подано криві розтягу сумішей НВМПЕ : ПЕТФ залежно від вмісту останнього. ПЕТФ, що використовували в роботі, є відходом виробництва пляшок, які мілко подрібнювалися. Введення ПЕТФ призводить до погіршення міцнісних властивостей сумішей. Зменшується значення границі текучості та відносного видовження НВМПЕ у 2 та 5 разів, відповідно.

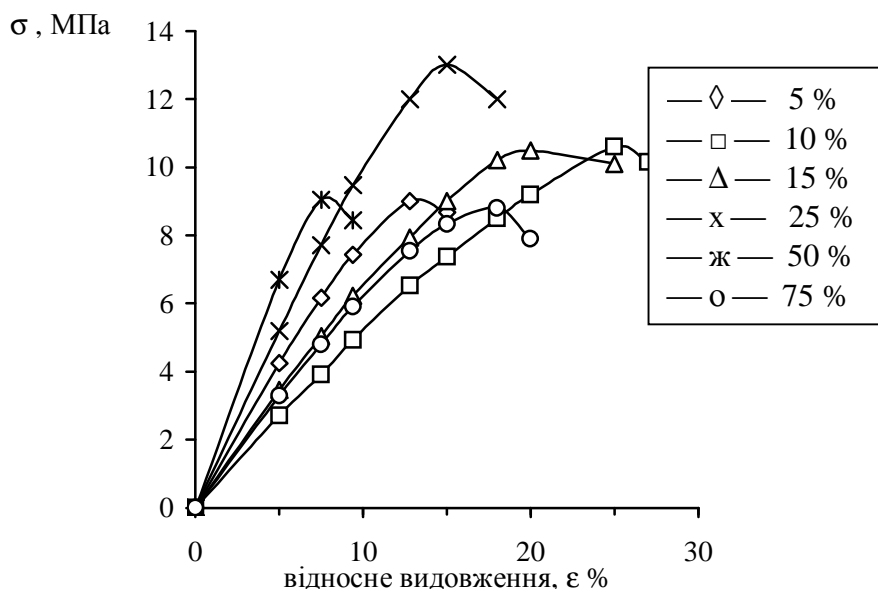


Рис. 1. Криві розтягу сумішей полімерів НВМПЕ : ПЕТФ залежно від співвідношення компонентів

На рис. 2 зображено криві розтягу сумішей, одержаних на основі НВМПЕ з доданком емульсійного ПВХ. Для одержання зразків гранули полімерів опудрювали порошкоподібним ПВХ (в кількості 3 % від загальної маси суміші).

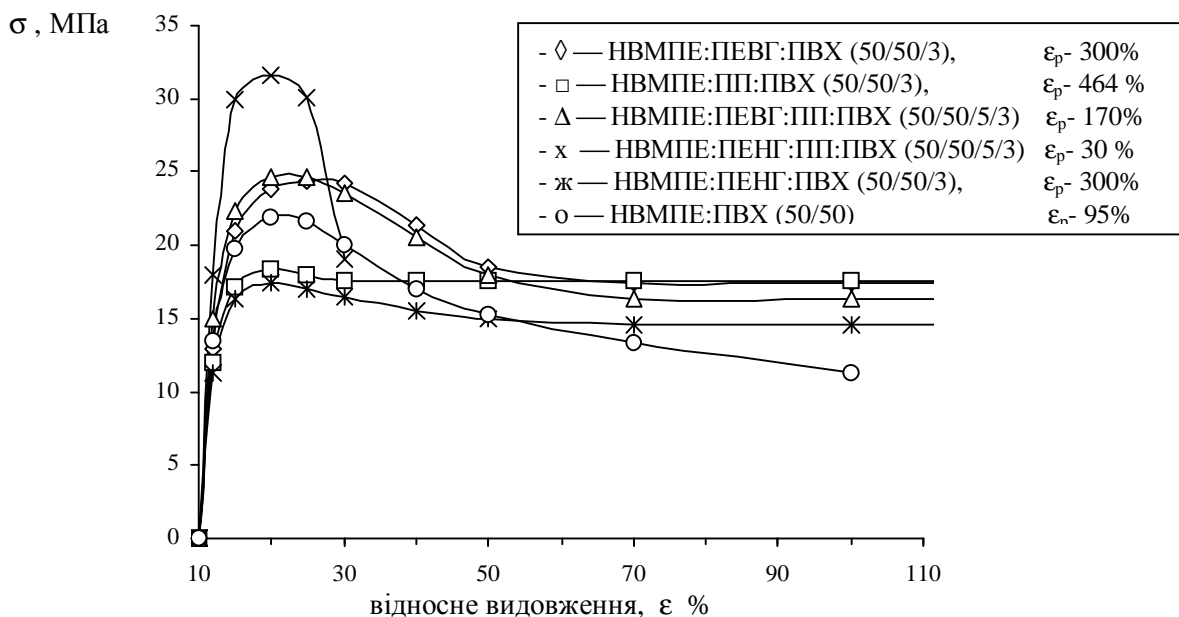


Рис. 2. Криві розтягу сумішей полімерів залежно від вмісту ПВХ

Аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок, що введення ПВХ до НВМПЕ призводить до зниження міцнісних властивостей, порівняно з вихідними подвійними сумішами. Це можна пояснити утворенням неоднорідної структури сумішей ПВХ з НВМПЕ, однак, як бачимо, суміші характеризуються достатньо великими значеннями відносного видовження під час розриву. Лише трикомпонентна суміш з додатками ПВХ має значно менше видовження, але зберігає високу міцність.

У табл. 1 приведено фізико-механічні властивості сумішей на основі НВМПЕ з введенням блок – (НВМПЕ - ПП) та кополімеру СЕП. Блок – (НВМПЕ - ПП) вихідного складу 50 : 50 мас. %,

які отримали вальцюванням за температури 90 – 100 °С протягом 40 хв. Істотних змін у властивостях не спостерігається, тільки у сумішах з ПП у разі зменшення границі текучості на 60 % збільшується деформативність до 200 %.

Уведення СЕПу в суміш у кількості 5 % від загальної маси зумовило зменшення границі текучості полімерних сумішей до 15 %. Збільшення вмісту до 10 % СЕПу призводить до пониження границі текучості сумішей (до 30 %), але у цьому разі істотно покращується деформативність: відносне видовження під час розриву сягало 250 %.

Наповнені суміші на основі надвисокомолекулярного поліетилену і полімерних доданків одержували перемішуванням у в'язкотекучому стані, з дисперсним CaCO₃, що було утруднено, через відмінність розмірів частинок. Тому випробували різні способи введення наповнювача: 1) методом постійного підсипання порошку до гранул в бункері пластикатора; 2) попереднього холодного “обпудрювання” гранул, покритих тонким шаром нейтральної оливи (трансформаторної); 3) попереднього гарячого “обпудрювання” гранул, де наповнювач вводили нагрітим до температури 200 – 250 °С.

Таблиця 1

Фізико-механічні показники сумішей на основі НВМПЕ

Склад суміші, % мас.	Показники				
	ПТР, г/10хв	Границя пластичності, $\sigma_{пл}$ МПа	Границя розриву, σ_p МПа	Відносне видовження у разі руйнування, ϵ %	Твердість за Роквелом, НВ, МПа
НВМПЕ:ПЕНГ:ПП:СЕП = 50:25:25:10	1,58	20,7	16,3	540	9,54
НВМПЕ:ПП: СЕП = 50:50:10	1,91	25,1	18,2	120	9,57
НВМПЕ:ПЕВГ:СЕП = 50:25:25:10	1,78	24,7	18,8	135	9,57
НВМПЕ:ПЕНГ:СЕП = 50:50:20	1,55	17,7	16,5	600	9,54
НВМПЕ:ПЕНГ:ПП:блок = 50:25:25:10	1,5	20,1	17,0	600	8,45
НВМПЕ:ПЕНГ:ПЕВГ:блок = 50:25:25:10	1,4	20	17,3	530	8,45
НВМПЕ:ПП:блок = 50:50:10	1,43	24,6	17,3	130	8,45

Зазначимо, що за нашими даними, другий і третій способи введення наповнювача є технологічнішими, які до того ж, дають однорідніші суміші з кращими експлуатаційними властивостями.

Тривале нагрівання карбонату кальцію за температур >150 °С зменшує його здатність до агрегування і полегшує диспергування у полімерній матриці. Враховуючи те, що топлення полімерів у стаціонарному режимі на 70 – 80 % забезпечується завдяки сил внутрішнього тертя матеріалу, диспергований в масі наповнювач повинен полегшувати топлення системи. Наявність в системі надвисокомолекулярного поліетилену і карбонату кальцію сприяє підвищенню напружень зсуву за постійної швидкості зсуву, а, отже, сприятиме диспергуванню [12].

Таблиця 2

Механічні властивості композитів на основі НВМПЕ

Властивості	Композиція на основі НВМПЕ 20 % CaCO ₃	“Компонор”		НВМПЕ “Оріана”
		30–50 % крейди	30–50 % каоліну	
ПТР, г/10 хв	1,2	0,26	0,26	0,24
Границя текучості у разі розтягу, МПа	17,5	17–19,5	18–20	19
Руйнівне напруження у разі розтягування, МПа	28	26–32	26–32	11
Відносне видовження під час розривання, %	210	120–500	150–300	100
Твердість за Роквелом, МПа	10,57	10–11	11–12,5	11,56

У табл. 2 зведено результати досліджень механічних властивостей композиту НВМПЕ з ПЕВГ у зіставленні з властивостями схожих матеріалів типу «компонор» (Росія) [15] і вихідного надвисокомолекулярного поліетилену.

Як бачимо, полімеркомпозиційні матеріали на основі надвисокомолекулярного поліетилену, поєднуючи достатню жорсткість і пружність, властиву конструкційним матеріалам, не уступають схожим матеріалам, виготовленим за складнішою технологією, але характеризуються вищою текучістю (ПТР), а отже – вищою технологічністю.

Висновок. Досліджено композиції НВМПЕ з полімерами іншої будови та низькомолекулярними мінеральними доданками, такими як, полівінілхлорид, кополімер етилену з пропіленом, блок кополімери (надвисокомолекулярний поліетилен-поліпропілен), поліетилен-терефталат. Встановлено, що введення цих доданків у композицію з НВМПЕ істотно не змінює реологічних характеристик вихідного полімеру, але обумовлює зменшення його фізико-механічних властивостей.

Створення композитів на основі надвисокомолекулярного поліетилену та дисперсних наповнювачів мінерального типу розширяють області застосування цього полімеру завдяки можливості переробки поширеними методами, насамперед, екструзією та литтям під тиском.

1. Тагер А.А. Причины термодинамической совместимости полимеров и пути создания совместимых полимерных композиций // Композиционные полимерные материалы. – 1987. – № 33. – С. 3–9. 2. Липатов Ю.С. Физика – химия многокомпонентных полимерных систем. – К.: Наукова думка. – 1986. – Т.1 – 375 с. 3. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньмена. – М.: Мир, 1981. – Т.1. – 485 с. 4. Берлин Ал. Ал. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия. – 1990. – 240 с. 5. Молчанов Ю.М. Физические и механические свойства ПЕ, ПП, ПИ. – М.: Химия. – 1966. – 340 с. 6. Курило М.С. Трійні полімерні суміші – нові можливості / М.С. Курило, В.М. Земке, О.В. Суберляк // 21 Межд. конф. “Композиционные материалы в промышленности” (Славполик). – Ялта. – 2001. – С. 63–64. 7. The improvement of high molecular weight polyethylene processibility / O. Suberlyak M. Kurylo, V. Zemke, W. Melnyk // “Materiały polimerowe i ich przetwórstwo”, Częstochow (Polsha). – 2000. – P. 65–68. 8. Земке В. Вплив природи доданку та умов змішування на реологічні властивості сумішей поліолефінів / В. Земке, О. Суберляк // Десята наукова конф. „Львівські хімічні читання-2005”, Львів. – 2005. – С. Ф4. 9. ГОСТ 1262 – 76. Пластические массы. Метод испытания на растяжение. – взамен ГОСТ 1162 – 65; введен 01.01.77 – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 5 с. 10. ГОСТ 4670 – 77. Пластические массы. Метод определения твердости. – взамен ГОСТ 4670 – 62; введен 01.01.78 – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 2 с. 11. Pillon L. Z., Utracki L. A. Spectroscopic study of poly (ethylene terephthalate)/ poly (amide 6,6) blends // Polymer Engineering and Science. – 1987. – Vol.127. – № 8. – P. 562–567. 12. Binary and ternary particulated composites: UHMWPE/CaCO₃/HDPE. Suwanprateeb J. / J. Appl. Polym. Sci. – 2000, 75. – № 12. – P. 1503–1513. 13. Циприн М. Специфика некоторых минеральных наполнителей в связи с особенностями реологии и переработки композитов на основе ПЭ / Приедитис Дз. Б., Ирген Л.А. // Наполнители полимерных материалов. – М.: Знание, 1983. – 88 с. 14. Hetfand E. Block copolymers polymer-polymer in tear fauns and the theories of ingomogenaus polymers // Account. Chem. Res. – 1974. – № 8. – P. 295–299. 15. Алоев В.З. Влияние типа и концентрации наполнителя на свойства этилена компонентом / В.З. Алоев, В.А.Белошенко // Вести Кабардино-Балкарского госуниверситета. – С. Химия, 1999. – № 3. – С. 51–53.