

Сравнительная характеристика термической стабильности полиэтилена в присутствии комплексных наполнителей на основе природного сырья

Comparative characteristics of thermal stability of polyethylene in the presence of complex fillers based on natural raw materials

С.Н. РУСАНОВА¹, К.Б. ВЕРНИГОРОВ², В.В. БУШКОВ³,

Ю.М. КАЗАКОВ¹, С.А. ЕФРЕМОВ⁴, О.В. СТОЯНОВ¹

S.N. RUSANOVA¹, K.B. VERNIGOROV², V.V. BUSHKOV³,

YU.M. KAZAKOV¹, S.A. EFREMOV⁴, O.V. STOYANOV¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Татарстан, Россия

² ООО «СИБУР ПолиЛаб», Москва, Россия

³ ООО «СИБУР», Москва, Россия

⁴ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

¹ Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

² SIBUR PolyLab, Moscow, Russia

³ SIBUR LLC, Moscow, Russia

⁴ al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Republic of Kazakhstan

ov_stoyanov@mail.ru

Проведен сравнительный анализ влияния новых комплексных наполнителей природного происхождения на процесс термического старения полиэтилена высокого давления. В ходе исследований обнаружено, что исследованные наполнители оказывают стабилизирующее влияние, тормозя процессы термоокисления полиэтилена высокого давления. Стабилизирующее действие наполнителей обусловлено присутствием в их составе оксидов металлов, способных к химическому взаимодействию с кислородсодержащими группами в окисленном полиэтилене. Установлено, что минеральный наполнитель УМН обладает более высоким термостабилизирующим действием, чем наполнитель из карбонизированной рисовой шелухи УКН.

Ключевые слова: полиэтилен, наполнитель, углистые сланцы, карбонизированная рисовая шелуха, термоокисление, термогравиметрия, деформационно-прочностные характеристики

A comparative analysis of the effect of new complex fillers of natural origin on the process of thermal aging of high-pressure polyethylene is carried out. During the research, it was found that the studied fillers have a stabilizing effect, inhibiting the processes of thermal oxidation of high-pressure polyethylene. The stabilizing effect of fillers is due to the presence in their composition of metal oxides capable of chemical interaction with oxygen-containing groups in oxidized polyethylene. It has been established that the carbon-mineral filler has a higher thermostabilizing effect than the carbon-silicon filler from carbonized rice husk.

Keywords: polyethylene, filler, carbonaceous shales, carbonized rice husks, thermal oxidation, thermogravimetry, deformation and strength characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-48-52

Введение

Полимерные композиционные материалы, благодаря своим, часто уникальным, свойствам, позволили значительно расширить номенклатуру полимерных материалов и области их использования. Варьирование химического состава полимерной матрицы, использование смесей различных полимеров, введение в композицию разных по своей природе, агрегатному состоянию, форме и размерам наполнителей, использование пластификаторов, стабилизаторов и других добавок обеспечивают большое разнообразие полимерных композитов для практически всех отраслей человеческой деятельности.

При этом необходимо учитывать, что все материалы на основе полимеров, в том числе и наполненные композиты, под воздействием факторов окружающей среды подвергаются старению, то есть постепенно и необратимо ухудшают свои свойства. Ухудшение свойств полимеров под воздействием высоких температур в состоянии расплава возможно и при переработке их в изделия за счет процессов термоокисления и термодеструкции, ухудшающих

качество готовой продукции. Поэтому при разработке полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов актуальными остаются задачи, связанные не только с достижением высокого уровня потребительских свойств, но и с обеспечением их стабильности в процессах переработки и эксплуатации [1–6].

В настоящее время в литературе имеются данные об успешном применении новых природных комплексных наполнителей в резиновых смесях [7–12]. Эти комплексные наполнители представляют собой разные по происхождению, но имеющие в своем составе большое количество углерода, оксида кремния и незначительное количество оксидов других элементов, дисперсные системы. Углерод-кремниевый наполнитель (УКН) – карбонизированные отходы сельского хозяйства низкой ценности (рисовой шелухи) [13]. Углерод-минеральный наполнитель (УМН) – побочный продукт добычи углистых сланцев [14]. Поскольку данные наполнители показали возможность их успешного использования в различных резиновых смесях, то представляет несомненный интерес изучение их применения и в других полимерах, в частности, в полиолефинах.

Известно, что неорганические наполнители способны повышать термостабильность полиолефинов [15–19]. Поскольку в состав УКН и УМН помимо оксида кремния входят углерод и оксиды металлов, то представляло интерес исследовать влияние данных комплексных наполнителей на процессы теплового старения полиэтилена высокого давления.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337–77, изм. 1–3). Характеристики полиэтилена приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полиэтилена.

Полимер	Показатель текучести расплава, г/10 мин $T = 190^{\circ}\text{C}$	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Предел текучести, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
15313-003	0,35	106	10,8	14,0	450

Наполнители УМН и УКН предоставлены сотрудниками Казахского национального университета им. аль-Фараби. УМН – черный порошок с удельной адсорбционной поверхностью 79,9 м²/г, средней дисперсностью 30 мкм, насыпной плотностью 450 кг/м³. Химический состав наполнителя УМН представлен в таблице 2. УКН – черный порошок с адсорбцией дибутилфталата 90 см³/100 г, средней дисперсностью 25 мкм, насыпной плотностью 420 кг/м³. Химический состав наполнителя УКН представлен в таблице 3.

Таблица 2. Химический состав углерод-минерального наполнителя.

Химический состав	Содержание, масс. %
Углерод	64,31
SiO ₂	29,73
Al ₂ O ₃	1,41
SO ₃	1,55
K ₂ O	0,23
TiO ₂	0,45
FeO	1,22
CuO	0,77
ZnO	0,33

Таблица 3. Химический состав углерод-кремнистого наполнителя.

Химический состав	Содержание, масс. %
Углерод	47,26
SiO ₂	50,38
Na ₂ O	0,04
MgO	0,16
Al ₂ O ₃	0,01
P ₂ O ₅	0,11
K ₂ O	1,72
CaO	0,28
TiO ₂	0,01
MnO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,01

Смеси полиэтилена с наполнителем готовили в смесителе Brabender при температуре 150 $^{\circ}\text{C}$ и скорости вращения роторов 150 об/мин в течение 10 минут после загрузки всех компонентов.

Для физико-механических испытаний образцы получали при температуре 160 $^{\circ}\text{C}$ прессованием в ограничительных рамках (ГОСТ 12019–2021). После изготовления все образцы кондиционировали при комнатной температуре в течение суток (ГОСТ 12423–2013).

Старение образцов проводили при температуре 170 $^{\circ}\text{C}$ в течение 1, 2 и 3 ч.

Определение деформационно-прочностных характеристик образцов проводили на разрывной машине TestP 108 с автоматической регистрацией результатов при скорости 500 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262–2017.

Термогравиметрический анализ проводили при скорости нагрева 10 град/мин с использованием термогравиметрического анализатора TGA Q500 TA Instruments (США).

Результаты и их обсуждение

В состав полиэтиленовых композиций часто вводят технический углерод (ТУ) в количестве до 3 масс.%, препятствующий процессам фотоокислительного старения. Наполнители УКН и УМН, содержащие углерод в своем составе, являются более дешевыми, поэтому замена ТУ на данные наполнители представляет значительный интерес. По данным исследователей из Белорусского государственного технологического университета, при введении УМН и УКН в ПЭВД происходит снижение скорости фотодеструкции материала. Кроме того, известно, что введение оксида кремния в полипропилен [14] повышает его термостойкость, сдвигая температуры начала разложения и температуры потери массы в более высокотемпературную область по сравнению с ненаполненным. Введение небольших количеств ультрадисперсного оксида кремния повышает и устойчивость полипропилена к фотоокислительной деструкции.

Поэтому исследование влияния комплексных наполнителей УМН и УКН, содержащих в своем составе оксид кремния, углерод и оксиды металлов, на свойства полиэтилена после воздействия повышенных температур имеет существенное значение при разработке наполненных полимерных композитов с углеродсодержащими добавками.

Проведенный термогравиметрический анализ полиэтилена высокого давления, наполненного различными количествами комплексных наполнителей, показал, что их введение действительно смещает кривые ТГА наполненных образцов по сравнению с ненаполненным ПЭВД в область более высоких температур (рис. 1). При этом для ПЭВД, наполненного УКН (рис. 1а), кривые ТГА разделяются в зависимости от количества введенного наполнителя на 2 группы. В первой группе (содержание УКН от 2 до 5 масс.%) потеря 10% массы образца происходит при температуре 485 $^{\circ}\text{C}$; при увеличении концентрации УКН до 7,5 и 10 масс.% – при 497 $^{\circ}\text{C}$. Для ПЭВД, наполненного минеральным наполнителем УМН (рис. 1б), также наблюдаются две группы кривых ТГА: температура потери 10% массы для композитов с 2 и 2,5 масс.% наполнителя составляет 470–475 $^{\circ}\text{C}$, а для образцов с более высоким содержанием наполнителя – 490–500 $^{\circ}\text{C}$. Таким образом введение наполнителя УКН, полученного карбонизацией растительных остатков, тормозит процесс деструкции полиэтилена эффективнее, чем минеральный наполнитель УМН.

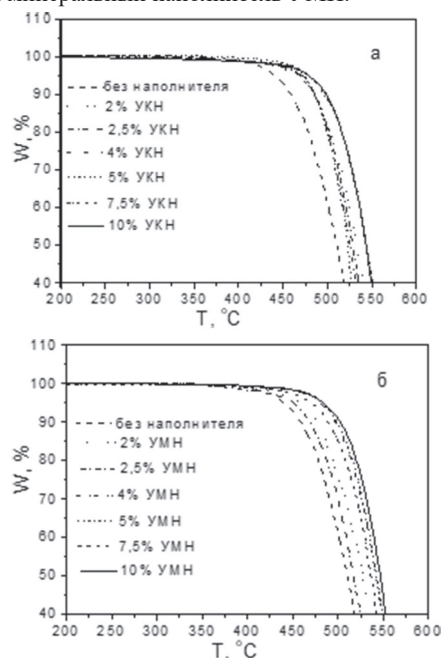


Рис. 1. Кривые потери массы ПЭВД, наполненного УКН (а) и УМН (б).

При этом не следует забывать, что температура начала потери массы композиций, то есть начало самого процесса деструкции материала, является не менее важным показателем, определяющим термостабильность полимерного материала. Анализ показал, что начало процесса деструкции материала, оцениваемое по температуре начала потери массы, для ПЭВД, наполненного минеральным наполнителем, наступает при более высоких (для 10 масс.%

наполнителя – выше на 45°C) температурах (рис. 2). Наполнитель, полученный из растительного сырья (УКН), несмотря на общее смещение кривых ТГА в сторону более высоких температур, практически не влияет на начальную температуру деструкции полимера, составляющую 320–327°C. Это различие, возможно, обусловлено разницей в составе функциональных групп на поверхности частиц наполнителей, полученных из разных источников. А также тем, что эти добавки имеют различную термическую предысторию, существенным образом влияющую на химическую природу их поверхности. Таким образом, можно считать установленным, что наполнитель УМН обладает более высоким термостабилизирующим эффектом для ПЭВД, чем наполнитель УКН.

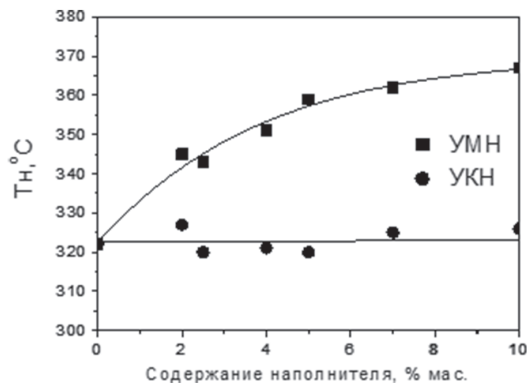


Рис. 2. Зависимость температуры начала потери массы от содержания и типа наполнителя.

Эффективность действия термостабилизирующих добавок определяется не только по данным термогравиметрического анализа материалов. Во многом оно определяется их способностью сохранять на определенном уровне деформационно-прочностные характеристики полимерных композиций в процессе их термического старения, что важно для определения срока службы изделий.

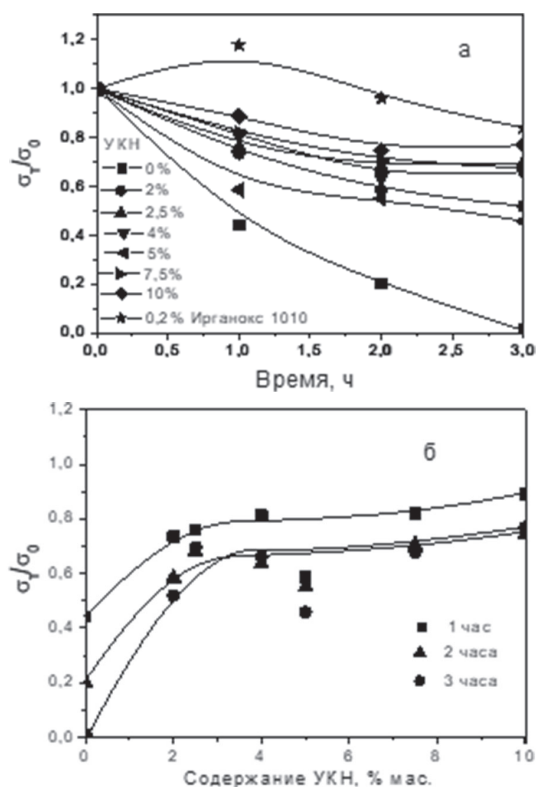


Рис. 3. Скорость снижения предела текучести ПЭВД, наполненного УКН, в процессе термического старения.

Проведенные исследования изменения характеристик наполненного полиэтилена после выдержки материала при 170°C в течение различного времени показали, что при использовании УКН предел текучести композиций снижается значительно меньше, чем предел текучести ненаполненного материала (рис. 3а). Как видно из данных, представленных на рисунке 3б, введение уже 2 масс.% наполнителя позволяет сохранить σ_T композиций на

уровне 50–70% от первоначального значения в зависимости от времени экспозиции образцов при температуре 170°C. При этом изменения предела текучести ПЭВД, наполненного УМН, при его термостарении в течение трех часов практически не наблюдается (рис. 4). Сравнение скоростей снижения предела текучести композиций, наполненных УКН и УМН, показало, что данный показатель для ПЭВД, наполненного УМН, в 1,2–1,5 раза выше, чем при использовании УКН.

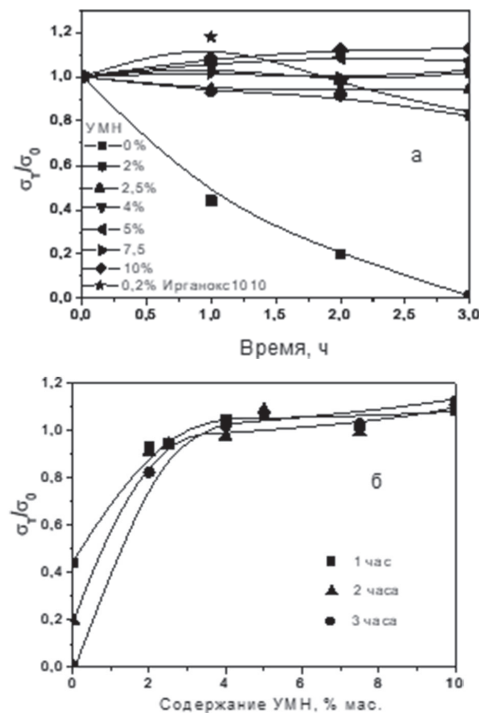


Рис. 4. Скорость снижения предела текучести ПЭВД, наполненного УМН, в процессе термического старения.

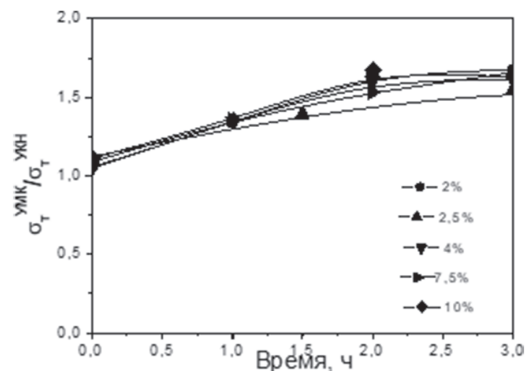


Рис. 5. Изменение соотношения пределов текучести образцов наполненных композиций в процессе термического старения.

Разрушающее напряжение образцов наполненного полиэтилена также снижается существенно медленнее, чем ненаполненного не стабилизированного полимера (рис. 6, 7). При этом следует отметить, что прочность ПЭВД в процессе старения за счет процессов пероксидного сшивания, протекающих при старении полиолефинов в атмосфере воздуха, может возрастать, что и наблюдалось при исследовании наполненных образцов.

Это, вероятно, связано с особенностями процессов термоокислительной деструкции полиолефинов: образованием и разрушением гидроперекисных групп, образующихся в процессе экспозиции полиолефинов в воздушной среде при высокой температуре. В дальнейшем эти реакционноспособные группы приводят к образованию гидроксильных и карбоксильных групп в полимере, образованию макрорадикалов и сшиванию макромолекул. Кроме того, возможно взаимодействие образовавшихся кислородсодержащих групп полиэтилена с функциональными группами, имеющимися на поверхности наполнителя. Учитывая, что в составе исследованных наполнителей имеется некоторое количество оксидов, возможно химическое взаимодействие между окисленным полимером и наполнителем, что приводит к увеличению прочностных показателей материала.

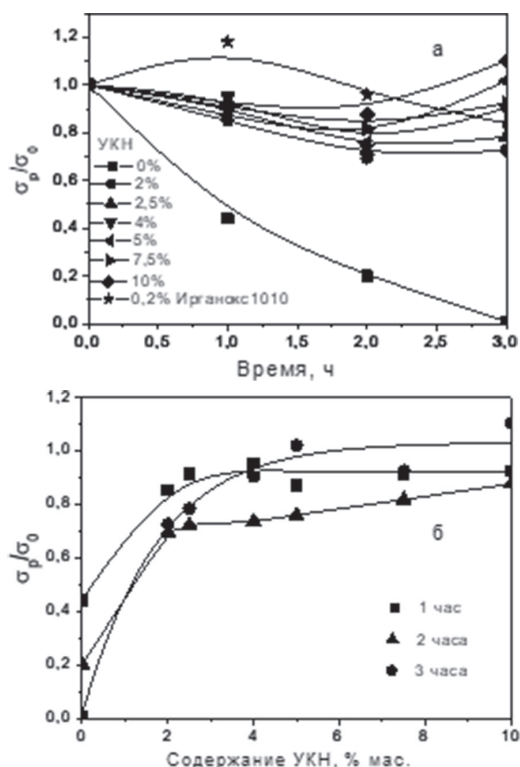


Рис. 6. Скорость снижения разрушающего напряжения образцов ПЭВД, наполненного УКН, в процессе термического старения.

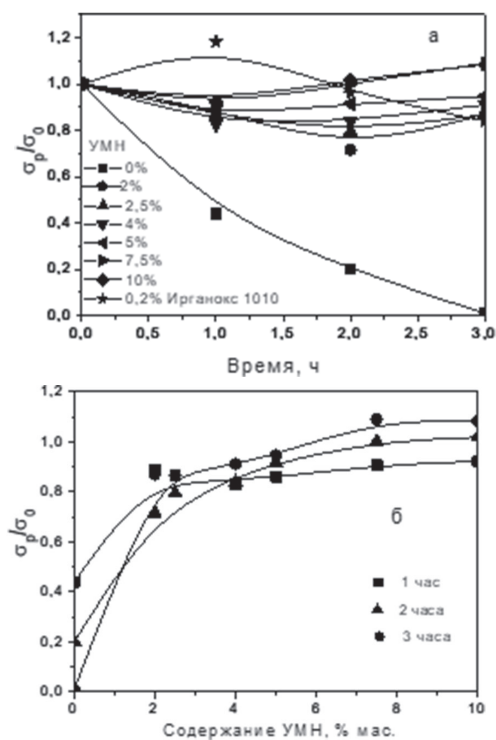


Рис. 7. Скорость снижения разрушающего напряжения ПЭВД, наполненного УМН, в процессе термического старения.

Это позволяет предположить, что использование УКН и УМН будет весьма эффективно при введении их в состав композиций, полученных на основе вторичных полиолефинов, в качестве усиливающих наполнителей, повышающих прочность материала. При этом использование УМН по сравнению с УКН (рис. 8) представляется предпочтительным, так как он позволяет сохранить прочность материала на несколько более высоком уровне.

Как известно, наполнение полиолефинов закономерно приводит к снижению их эластичности пропорционально концентрации введенных наполнителей за счет сокращения доли полимера в смеси и уменьшения толщины слоя термопласта между частицами наполнителя. Поэтому при анализе результатов влияния экспозиции при высокой температуре наполненных полимеров на деформационные показатели композиций необходимо учитывать этот фактор.

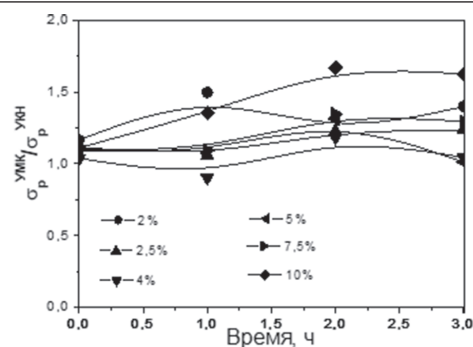


Рис. 8. Сравнение изменения разрушающего напряжения наполненных композиций в процессе термического старения.

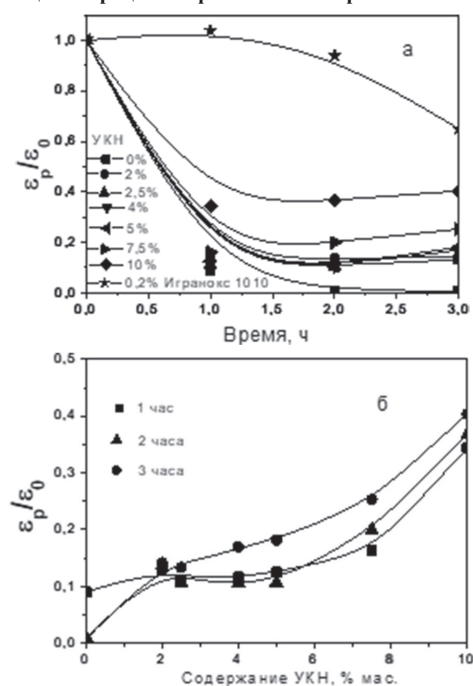


Рис. 9. Скорость снижения относительного удлинения при разрыве ПЭВД, наполненного УКН, в процессе термического старения.

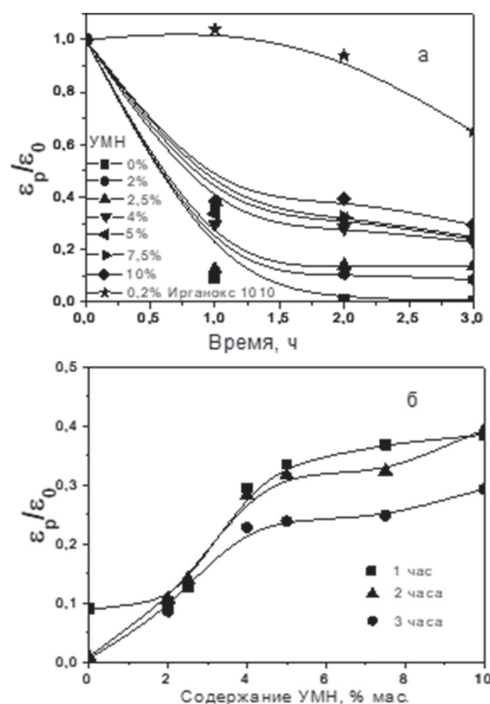


Рис. 10. Скорость снижения относительного удлинения при разрыве ПЭВД, наполненного УМН, в процессе термического старения.

Как видно из данных, представленных на рисунках 9 и 10, относительное удлинение при разрыве для ПЭВД, наполненного комплексными наполнителями УКН и УМН, в процессе старения снижаются в меньшей степени, чем для образцов ненаполненного полиэтилена.

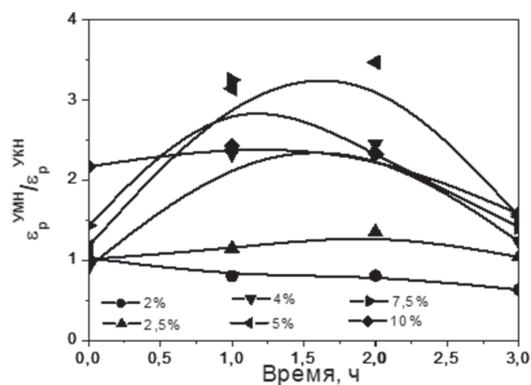


Рис. 11. Сравнение изменения относительного удлинения при разрыве образцов наполненных композиций в процессе термического старения.

Торможение процесса окисления и деструкции полиэтилена при введении исследованных наполнителей, вероятно, связано с присутствием в их составе оксидов металлов, которые способны к взаимодействию с карбоксильными группами, образующимися при термоокислении полимера. При этом УМН, вероятно, за счет более сложного элементного состава и присутствия большего количества различных оксидов щелочной природы проявляет более выраженные термостабилизирующие свойства (рис. 11).

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование исследованных комплексных наполнителей природного происхождения в полиэтиленовых композициях оказывает положительное влияние на сохранение деформационно-прочностных свойств материала в процессе термостарения. Стабилизирующее действие наполнителей обусловлено присутствием в их составе оксидов металлов, способных к химическому взаимодействию с кислородсодержащими группами в окисленном полиэтилене. Установлено, что минеральный наполнитель УМН обладает более высоким термостабилизирующим действием, чем наполнитель из карбонизированной рисовой шелухи УКН, повышая температуру начала процесса потери массы и сохраняя на более высоком уровне деформационно-прочностные показатели материала в процессе термического старения. Проведенные исследования позволяют предположить возможность эффективного использования наполнителей УКН и УМН в составе композиций, полученных на основе вторичных полиолефинов, в качестве усиливающих наполнителей, повышающих прочность материала.

Литература

1. Бабкина О.В., Светличный В.А., Абулхайрова М.А., Мониева М.М. Изучение процессов термодеструкции наполненных композиционных материалов на основе полиэтилена // Известия высших учебных заведений. Физика. 2009. Т. 52, №12/2. С. 12–15.
2. Трифионов С.А., Малыгин А.А., Дьякова А.К., Лоиес-Квеста Ж.М., Синозеро Н. Термостабильность полимерных композиций с модифицированным оксидом алюминия // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, №1. С. 42–48.
3. Ленартович Л.А., Прокопчук Н.Р., Шкодич В.Ф. Тепловое старение наполненных стабилизированных композиций (обзор) // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18, №9. С. 41–48.
4. Ленартович Л.А., Мануленко А.Ф., Прокопчук Н.Р. Влияние суперконцентратов наполнителей и стабилизаторов на термостабильность полиэтилена // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2016. №4 (186). С. 106–113.
5. Попова Л.А., Прокопчук Н.Р., Яценко В.В. Влияние наполнителей на стабилизационную устойчивость композиций полиэтилена // Труды БГТУ. Серия 4. Химия и технология органических веществ. 2009. №4. С. 109–112.
6. Козлов Г.В., Языев С.Б., Долбин И.В. Термостабильность нанокомпозитов полимер/органоглина: структурный анализ // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59, №2. С. 313–315. DOI: 10.31857/S004036442102006X.

7. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В. Свойства эластомерных композиций, наполненных углерод-кремнистым композитом // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. №2 (259). С. 156–164.
8. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Стоянов О.В. Влияние углерод-кремнистого наполнителя на свойства эластомерных композиций // Вестник Технологического университета. 2022. Т. 25, №6. С. 86–90. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.
9. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Стоянов О.В. Эластомерные композиции, наполненные продуктом переработки риса // Вестник Технологического университета. 2023. Т. 26, №2. С. 60–63. DOI 10.55421/1998-7072_2023_26_2_60.
10. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Стоянов О.В. Влияние наполнителя на основе продуктов переработки риса на долю связанного полимера в эластомерных композициях // Вестник Технологического университета. 2023. Т. 26, №3. С. 50–52. DOI 10.55421/1998-7072_2023_26_3_50.
11. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В. Реологические свойства резиновых смесей с углерод-кремнистым наполнителем растительного происхождения // Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9, №1. С. 23–27. DOI: 10.32864/polymmattech-2022-9-1-23-27.
12. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В. Применение углерод-кремнистого наполнителя в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков. // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2023. №1(265). С. 95–103. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.
13. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций. // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. №1(253). С. 89–95. DOI:10.52065/2520-2669-2022-253-1-89-95.
14. Касперович А.В. Углерод-минеральный наполнитель для эластомерных композиций // Технология органических веществ: материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (Минск, 31 января - 17 февраля 2023 г.). Минск: БГТУ. 2023. С. 146–149.
15. Базунова М.В., Султанов Э.Р., Базунов А.А., Глазывин А.Б. Эксплуатационные и технологические свойства полимерных композитов на основе полипропилена и диоксида кремния // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 2, №3. С. 674–681. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.25.
16. Базунова М.В., Псянчин А.А., Захарова Е.М., Садритдинов А.Р., Хуснуллин А.Г., Захаров В.П. Термо- и фотоокислительная деструкция вторичного полипропилена, наполненного алумосиликатными микросферами // Бутиловские сообщения. 2020. Т. 61, №3. С. 28–35. DOI 10.37952/ROI-jbc-01/20-61-2-3-28.
17. Трофимчук Е.С., Полянская В.В., Москвина М.А., Гроховская Т.Е., Никонорова Н.И., Стрембицкая А.Л., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Влияние диоксидов титана и кремния на термостабильность изотактического полипропилена, деформированного по механизму крейзинга. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57, №1. С. 15. DOI: 10.7868/S2308112015010113.
18. Шостак Т.С., Будащ Ю.А., Пахаренко В.В., Шашкевич И.А., Федорив У.Ф., Пахаренко В.А. Композиции на основе полиэтилена, наполненные алумосиликатом // Пластические массы. 2011. №4. С.39–43.
19. Попова Л.А., Прокопчук Н.Р., Яценко В.В. Особенности теплового старения наполненных композиций полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23, №5(98). С. 64–68.