

Разработка технологичных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Development of processable materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene

О.И. КЛАДОВЩИКОВА, Н.Н. ТИХОНОВ, Е.А. КОМАРОВА, В.В. ОСИПЧИК
O.I. KLADOVSHCHIKOVA, N.N. TIKHONOV, E.A. KOMAROVA, V.V. OSIPCHIK

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
kladovshchikova.o.i@muctr.ru

Исследованы свойства полимер-полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и этиленпропиленового сополимера Vistamaxx 6202. Изучена структура полимер-полимерных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Показана возможность получения принципиально нового технологичного полимерного материала с уникальным комплексом свойств.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, этиленпропиленовый сополимер Vistamaxx 6202, полимер-полимерная композиция, модификация, интерферограмма, реология, пластометрия, физико-механические свойства

The properties of polymer-polymer composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and ethylene-propylene copolymer Vistamaxx 6202 have been investigated. The structure of polymer-polymer materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene has been studied. The possibility of obtaining a fundamentally new technological polymer material with a unique set of properties is shown.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, ethylene propylene copolymer Vistamaxx 6202, polymer-polymer composition, modification, interferogram, rheology, plastometry. physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-34-36

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), благодаря своей молекулярной массе, обладает уникальным комплексом свойств – высокой морозостойкостью, отличными трибологическими характеристиками. Изделия из СВМПЭ могут эксплуатироваться в широком интервале температур практически без потери своих свойств – все это делает его незаменимым в ряде отраслей техники и промышленности. Однако неспособность этого полимера переходить в вязкотекучее состояние до процесса деструкции серьезно влияет на его технологичность, делая невозможной его переработку традиционными методами, такими как шнековая экструзия или литье под давлением. Это значительно ограничивает возможные области применения СВМПЭ. Поэтому поиск путей и разработка методов получения на его основе технологичных материалов, максимально сохраняющих его уникальные свойства, является сегодня крайне необходимым и актуальным направлением в создании инновационных специальных материалов целевого назначения с возможностью их использования в различных областях современной техники и промышленности.

Одним из перспективных путей создания экструзионных материалов на основе СВМПЭ является метод получения смесевых материалов, представляющий собой комбинирование компонентов со сверхвысокой и низкой молекулярными массами. Подобные исследования проведены учеными Jaggi H.S., Eagan J.M. [1–2]. Стоит отметить, что при смешении СВМПЭ с низковязкими полимер-аналогами возникают серьезные технологические проблемы, которые могут быть частично решены при использовании современного компаундирующего оборудования [3]. Целью данной работы является изучение проблемы получения на основе СВМПЭ материалов с улучшенной технологичностью и создания композиционных материалов на основе СВМПЭ и низковязких полимеров.

Методическая часть

В качестве модификатора СВМПЭ GUR 4120 (Celanese, Германия, молекулярная масса $4,5 \cdot 10^6$ г/моль, ПТР (190°C/21,6 кг) менее 0,10 г/10 мин., плотность 0,930 г/см³) в настоящей работе

был использован этиленпропиленовый сополимер Vistamaxx 6202 (ExxonMobil Chemical, Техас, США, плотность 0,862 г/см³, ПТР (190°C /2,16 кг) 9,1 г/10 мин). Vistamaxx 6202 вводили в СВМПЭ в концентрациях от 10 до 25 масс. %.

Из литературы известно [4–8], что существует возможность сополимеризации СВМПЭ с низкомолекулярными сополимерами полиолефинов. Однако данный способ получения материалов является достаточно сложным и низкопроизводительным, поэтому в работе был выбран метод механического получения смесей на основе СВМПЭ. Компоненты смеси были смешаны в расплаве с использованием двухшнекового экструдера Labtech LTE 16-36 FAC/00 (Labtech Engineering, Тайланд). Диаметр шнеков 16 мм, $l/d = 32$. Температура экструзионной головки составляла 220°C, скорость вращения шнеков – 100 об/мин. Грануляция стреновая.

Взаимную совместимость компонентов в системе СВМПЭ GUR 4120 – Vistamaxx 6202 исследовали методом оптической интерферометрии при использовании оптического интерферометра на базе ультрафиолетового микроскопа МБИ-15У4.2 (ОАО «ЛМО», Россия) в диапазоне температур от 22°C до 180°C.

Структуру полимерных композиционных материалов СВМПЭ + Vistamaxx в работе изучали методом ДСК. Исследования проводили на приборе DSC 214 Polyma (NETZSCH, Германия), скорость нагрева и охлаждения составляла 10 градусов в минуту, навеска образца от 10 мг до 15 мг (в среднем 12,5 мг), температурный диапазон испытания варьировали от 30°C до 250°C. Образец был сначала нагрет до 250 градусов, затем охлажден до 30 градусов и снова нагрет. По уравнению (1) была рассчитана степень кристалличности полученных полимерных смесей:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0_m * W_x} 100\% \quad (1)$$

где X_c – степень кристалличности, ΔH_m – удельная теплота плавления, полученная методом ДСК, ΔH^0_m – удельная теплота плавления полностью закристаллизованного сверхвысокомолекулярного полиэтилена, в данной работе она принята равной 291 Дж/г [7], W_x – массовая доля СВМПЭ в смеси.

Полученные композиции были исследованы методом динамического механического анализа на приборе DMA EPLEXOR 25N

(фирма NETZSCH GABO Instruments GmbH, Германия) с номинальной частотой 1 Гц при нагреве со скоростью 2°C/мин в диапазоне температур от минус 160°C до минус 230°C.

Измерение ПТР смесей проводили на приборе ИИРТ (JJ-TEST, Китай) с использованием капилляра длиной 8,000±0,025 мм (диаметр отверстия капилляра 2,090 мм), при температуре 220°C и массе груза 21,6 кг.

Реологические свойства исследуемых смесей полимеров СВМПЭ – Vistamaxx были изучены в работе методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре постоянных расходов с использованием капиллярного реометра переменных напряжений сдвига Rosand RN7 (Malvern, США).

Технологические характеристики полученных композиций были определены методом пластометрии на приборе Plastograph EC (Brabender, Германия) при температуре 220°C в течение 30 минут при скорости вращения роторов 100 об./мин, объем камеры 80 см³.

Для изучения физико-механических свойств композиций из отпрессованных пластин вырубали лопатки типа 1, соответствующие ГОСТ 11262–2017. Для прессования пластин использовали лабораторный гидравлический пресс, форму нагревали до температуры 220°C, затем помещали материал в пресс-форму и выдерживали 8 минут при заданной температуре и давлении прессования 140 МПа. После чего начинали процесс охлаждения под давлением с использованием водопроводной воды до температуры 20°C со скоростью 3°C/мин.

Влияние введения в СВМПЭ Vistamaxx на деформационно-прочностные характеристики полимерных композиций оценивали по изменению предела текучести при растяжении по ГОСТ 11262–2017 на разрывной машине Tinius Olsen 50ST (Tinius Olsen, США). Скорость раздвижения зажимов 50 мм/мин.

Экспериментальная часть

На рис. 1 представлены интерферограммы зон взаимодиффузии системы порошкообразного СВМПЭ GUR 4120 и гранулированного Vistamaxx 6202 при указанных температурах и временах термостатирования не менее 30 минут, полученные в режиме ступенчатого нагрева – охлаждения (СВМПЭ GUR 4120 слева). Подготовку ячейки проводили следующим образом: между полупрозрачными стеклами помещали порошок СВМПЭ и гранулы Vistamaxx, стекла закрепляли металлическими зажимами. Собранную таким образом ячейку нагревали при 250°C для размягчения пленки и плотного заполнения зазора.

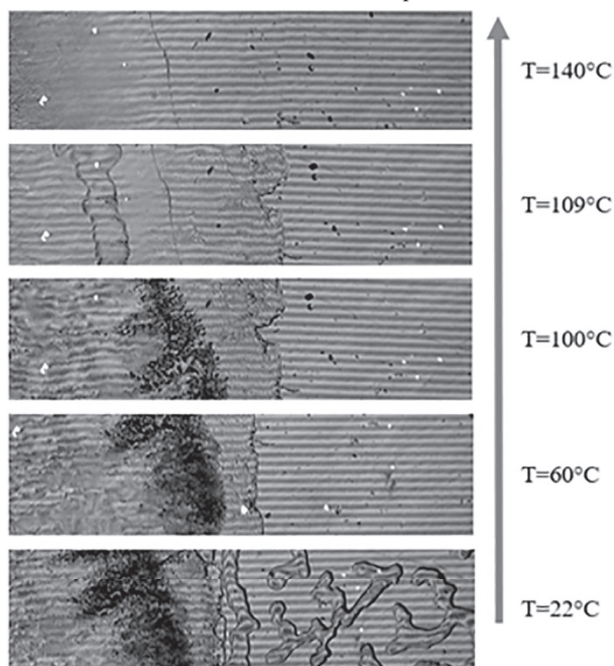


Рис. 1. Интерферограммы диффузионных зон системы СВМПЭ – Vistamaxx при разных температурах.

Установлено, что при температурах выше температуры плавления СВМПЭ в диффузионной зоне отсутствует фазовая граница, что соответствует взаимной сегментальной растворимости компонентов при данных условиях во всем концентрационном диапазоне.

Поскольку показатели преломления компонентов системы близки по своим значениям [8], определить распределение концентраций в диффузионной зоне не представлялось возможным.

При понижении температуры ниже температуры кристаллизации СВМПЭ в системе возникает фазовая граница, разделяющая области растворения СВМПЭ в полипропилене (ПП) и ПП в полиэтилене (ПЭ). Дальнейшее снижение температуры сопровождается кристаллизацией СВМПЭ, растворенного в ПП-составляющей сополимера.

Структуру полимерных композиционных материалов СВМПЭ – Vistamaxx в работе изучали методом ДСК, результаты которой представлены на рис. 2 и в таблице 1.

Таблица 1. Значения температур и тепловых эффектов кристаллизации исследуемых материалов.

Композиция	Температура, °C			ΔH_m , Дж/г	X_c , %
	начала плавления	плавления	конца плавления		
СВМПЭ 100%	121,8	130,0	133,8	161,7	55,6
СВМПЭ 90% + Vistamaxx 10%	100,6	110,5	119,6	142,5	49,0
СВМПЭ 85% + Vistamaxx 15%	100,3	110,9	119,2	128,8	44,3
СВМПЭ 80% + Vistamaxx 20%	102,2	112,1	119,5	124,4	42,7
СВМПЭ 75% + Vistamaxx 25%	101,8	120,5	119,3	120,5	41,4

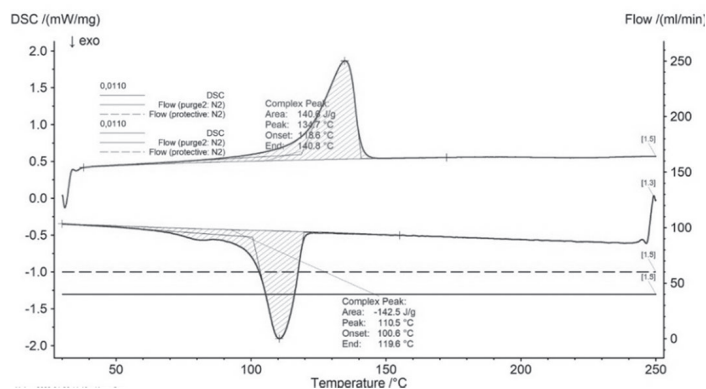


Рис. 2. Кривая ДСК композиционного материала СВМПЭ 90% + Vistamaxx 10%.

Сравнительный анализ диаграмм ДСК композиций показывает, что совмещение СВМПЭ с эластичным сополимером Vistamaxx приводит к образованию однофазной системы, дополнительные пики на термограммах образцов с различным составом не наблюдаются. При увеличении содержания СВМПЭ в смеси происходит рост доли упорядоченных кристаллических областей, наиболее значительное повышение наблюдается при введении СВМПЭ более 85 масс.%.

При анализе результатов, полученных методом ДМА, установлено (рис. 3), что с увеличением содержания СВМПЭ растет отношение модуля накопления к модулю упругости, т.е. tgδ. При этом температура стеклования изменяется незначительно, в пределах погрешности (от минус 21,7°C до минус 21,18°C).

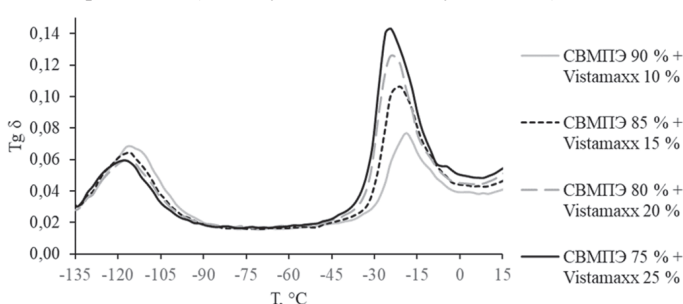


Рис. 3. Зависимость tgδ композиционных материалов СВМПЭ + Vistamaxx от температуры.

Результаты измерения показателя текучести расплава представлены на рис. 4. Сравнительный анализ показывает, что с увеличе-

нием количества Vistamaxx в смеси показатель текучести расплава (ПТР) композиционного материала резко возрастает за счет увеличения низкомолекулярной высокотекучей фазы смесового материала.

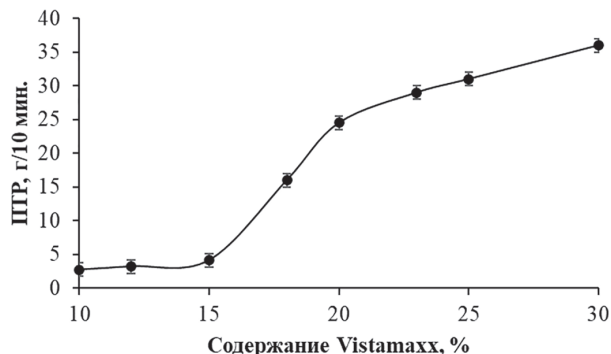


Рис. 4. Зависимость ПТР композиций от содержания Vistamaxx в смеси СВМПЭ + Vistamaxx при температуре 220°C и массе груза 21,6 кг.

Исследования реологических свойств проводили в интервале скоростей от 0 до 2,6 с⁻¹. Предварительный анализ результатов показал (рис. 5), что с увеличением содержания Vistamaxx снижается вязкость расплава материалов в исследуемом интервале напряжений сдвига, при этом полученные результаты справедливы во всем интервале изученных температур (от 200°C до 230°C).

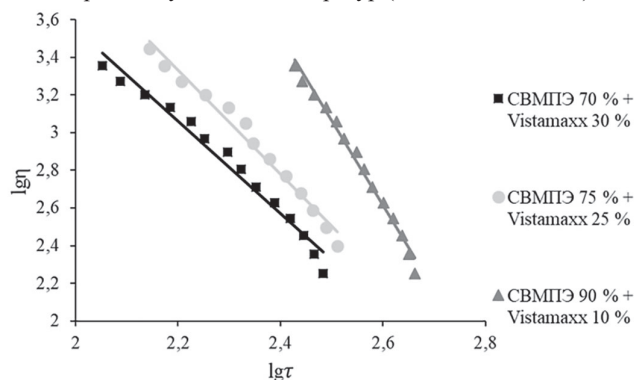


Рис. 5. Кривые течения композиций при температуре 220°C.

Однако реологические исследования на вискозиметре не позволяют оценить однозначно особенности поведения полимеров при переработке в экструдере, поэтому для исследования технологических свойств был использован метод пластометрии. Полученные результаты (рис. 6) показали, что модификация СВМПЭ сополимером Vistamaxx позволяет значительно уменьшить величину установившегося крутящего момента на роторах пластографа. Это хорошо коррелирует с данными по ПТР, полученными на капиллярном вискозиметре.

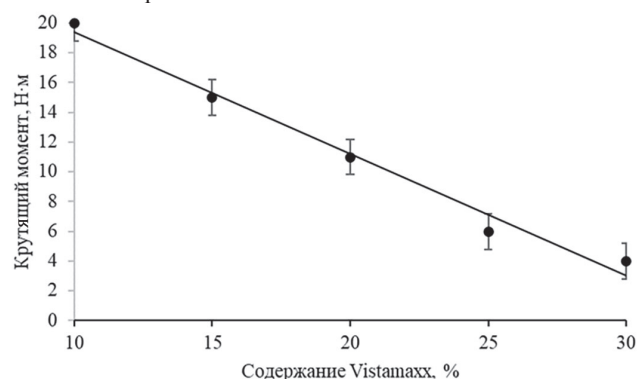


Рис. 6. Зависимость величины установившегося крутящего момента при пластикации полимерной смеси от содержания Vistamaxx (при температуре 220°C и 20 мин. пластикации).

Результаты определения предела текучести при растяжении показали, что увеличение содержания Vistamaxx в смеси приводит к некоторому его снижению.

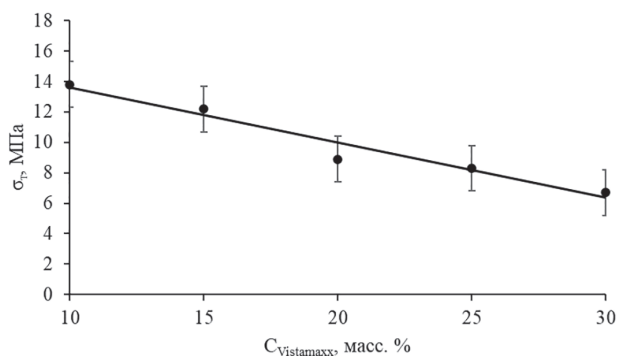


Рис. 7. Зависимость предела текучести при растяжении образцов исследуемых материалов от содержания Vistamaxx.

Влияние сополимера на деформационно-прочностные характеристики полимерных композиций можно объяснить тем, что сверхвысокомолекулярный полиэтилен имеет большое количество зацеплений макромолекул в своей структуре [9] и меньшую подвижность по сравнению с Vistamaxx. При увеличении содержания фракции с меньшей молекулярной массой, чем у СВМПЭ, число этих зацеплений уменьшается, что, по-видимому, является одной из причин снижения прочности полимерного материала. Таким образом, в работе изучены свойства смесей СВМПЭ + Vistamaxx в интервале концентраций от 10 до 25 масс.% Vistamaxx. Установлено, что совмещение с сополимером Vistamaxx позволяет значительно улучшить технологические свойства СВМПЭ и получить на его основе технологичные материалы, способные перерабатываться высокоэффективным методом шнековой экструзии.

Литература

- Eagan, J.M., Xu, J., Di Girolamo, R., Thurber, C.M., Macosko, C.W., LaPointe, A.M., Coates, G.W. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/i PP multiblock polymers // *Science*. 2017. V. 355, N6327. P. 814–816. DOI:10.1126/science.aah5744.
- Jaggi, H.S., Satapathy, B.K., Ray, A.R. Viscoelastic properties correlations to morphological and mechanical response of HDPE/UHMWPE blends // *Journal of Polymer Research*. 2014. V. 21, N8. С. 1–13. DOI:10.1007/s10965-014-0482-8.
- Колгрюбер К. Двухшнековые сонаправленные экструдеры. Основы, технология, применение. СПб.: ЦОП Профессия. 2016. 362 с.
- Патент №2609029С2 Российская Федерация, МПК C08L 23/06 (2006.01), C08L 23/08 (2006.01), F16L 9/12 (2006.01). Способ: N 2014117926: заявл. 24.10.2012: опублик. 30.01.2017 / Цоф Э., Ареллано П.И.А., Тяги С., Тюнюс А., Браун Ю., Лю Й., Галайтнер М., Хейрандиш С., Христов В., Камински Г.
- Patent N EP 2743305 B1 European Patent Office, C1 C08L 23/04 (2006.01), C08L 23/10 (2006.01), F16L 9/12 (2006.01), F16L 1/00 (2006.01). Process for the preparation of a high density polyethylene blend: N 12197601.3: register 17.12.2012: published 22.07.2015 / Velichko H., Yi L., Sandeep T.
- Lucas A.D.A., Ambrósio J.D., Otaguro H., Costa L.C., Agnelli J.A. AbrasivewearofHDPE/UHMWPEblends//*Wear*.2011.V.270.N9–10. P. 576–583. DOI: 10.1016/j.wear.2011.01.011.
- Kurtz S.M. The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Elsevier. 2004. 379 p.
- Серова В.Н. Химическая структура и показатель преломления полимеров // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, №7. С. 91–94. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17680922>.
- Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. A review. // *Materials*. 2017. V.10. N7. P. 791. DOI: 10.3390/ma10070791.