

Влияние модификаторов на реологические свойства и термостабильность расплавов наполненного мелом ПЭНД

Influence of modifiers on rheological properties and thermal stability of chalk-filled HDPE melts

О.И. АБРАМУШКИНА¹, А.А. ЗАЙТЕЛЛО², Е.А. РОМАХОВА³

O.I. ABRAMUSHKINA¹, A.A. ZAITELLO², E.A. ROMAkhOVA³

¹ Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», Москва, Россия

¹ Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO "Plastic", Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

³ Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Moscow Polytechnic University", Moscow, Russia

abramushkina@mail.ru

Проведено исследование реологических свойств композиций на основе ПЭВП с добавкой мелового концентрата и линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), а также термостабильности исследованных композиций методами капиллярной вискозиметрии и ДСК. Показано, что введение в ПЭВП мелового концентрата с содержанием мела 80 масс.% резко снижало термостабильность композиций и меняло характер течения композиций. Добавление ЛПЭНП в наполненный меловым концентратом ПЭВП приводило к снижению эффективной вязкости и повышению термостабильности композиций.

Ключевые слова: ПЭВП, концентрат мела, наполненный мелом ПЭВП, реологические свойства, термостабильность расплавов

The rheological properties of compositions based on HDPE with the addition of chalk concentrate and linear low-density polyethylene (LLDPE), as well as the thermal stability of the investigated compositions, were studied by capillary viscometry and DSC. It is shown that the introduction of chalk concentrate with chalk content of 80 wt.% into HDPE sharply reduced the compositions thermal stability and changed the compositions flow character. The addition of LLDPE to chalk-filled HDPE resulted in a decrease in the effective viscosity and an increase in the thermal stability of the compositions.

Keywords: HDPE, chalk concentrate, chalk-filled HDPE, rheological properties, thermal stability of melts

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-22-25

Модификация полимерных материалов позволяет расширить ассортимент изделий из них за счет регулирования механических и реологических свойств композитов, повысить морозостойкость за счет введения низкомолекулярных полимеров, снизить материалоемкость и стоимость сырья. Обычно задачей модификации является изменение определенных свойств полимерного материала за счет введения различного рода добавок. В обзоре [1] подробно рассмотрены пути модификации полимерных материалов различными добавками. Широко известно применение минеральных наполнителей в качестве модификаторов, позволяющих экономить полимерное сырьё и дорогие пигменты, повышать жесткость и теплоустойчивость полимерного материала. В частности, при производстве экструзионных изделий (пленок, труб) широко применяются мелонаполненные концентраты, причина их применения, прежде всего, – дешевизна мела и мелонаполненных концентратов. Для удешевления экструзионной продукции в базовый полимер вводят от 3 до 40% масс. концентратов мела, однако при этом увеличивается плотность материала и вес погонного метра продукции, что выгодно при продаже изделий на вес. В некоторых случаях минеральный наполнитель позволяет повысить технологичность производства – снизить усадку и коробление, улучшить однородность пленки или листа и повысить формоустойчивость расплава, а также снизить горючесть полимерного материала.

Применение мелового концентрата в пленочных изделиях, подвергаемых термической или ультразвуковой сварке, позволяет снизить температуру и длительность сварки, однако предпочтительно

использовать меловой концентрат для многослойных изделий во внутренних слоях. Подробно вопросы состава меловых концентратов и выбора их для модификации полимерных материалов рассмотрены в статье [2].

В настоящее время для производства полимерных пленок из ПЭНП и ПЭВП применяют их смеси с ЛПЭНП. Присутствие последнего позволяет повышать прочность пленок при раздире, улучшать деформационные характеристики. Так, в публикации [3] показано, что введение ЛПЭНП в смеси с ПЭВП или ПЭНП приводит к повышению стойкости к раздиру, а также улучшает оптические свойства и деформационные свойства пленочных материалов. Исследования зависимости механических свойств пленок от состава смесей ЛПЭНП в ПЭВП показали, что прочность и модуль упругости при растяжении, а также ударная вязкость снижаются уже при увеличении содержания ЛПЭНП до 10 масс.%, однако возрастает ПТР, относительное удлинение при разрыве и сопротивление раздиру.

Рядом авторов были проведены исследования влияния модификации ПЭНП путем введения ЛПЭНП. Показано, что при повышении содержания ЛПЭНП немонотонно в зависимости от температуры испытывания увеличивается ПТР композиций [4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния модификаторов на реологические характеристики материалов на основе ПЭНД, из которых в дальнейшем получали плоскощелевой экструзией пленки, а также на термическую стабильность расплавов полученных композиций, оцениваемую различными методами. В

качестве модификаторов были использованы меловой концентрат и ЛПЭНП. Введение ЛПЭНП способствует улучшению эластичности материалов на основе ПЭВП.

Объектами исследования выбрана марка ПЭ 2НТ76-17 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (далее – ПНД), меловой концентрат SV-PE-8320 (концентрат мела) производства ООО «СВ Полимер», ЛПЭНП марки 5118Q производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ЛПЭ). Кроме того, в качестве модификатора, улучшающего распределение мела, использован универсальный модификатор POLYMOD HF производства Группы компаний «РусКемикал», г. Санкт-Петербург (добавка).

Композиции получали путем смешения на одношнековом экструдере фирмы GOETTTFERT с последующей стренговой грануляцией, диаметр шнека 30 мм, длина 25D. Режим экструзии: температура по зонам составляла 155, 178, 210, 215 и 220°C, скорость вращения шнека – 35 об/мин.

Определение ПТР проводили на приборе ИИРТ при стандартных условиях по ГОСТ 11645-2021. Для исследования термостабильности расплавов полимерного материала в присутствии мелового концентрата применяли два метода: метод капиллярной вискозиметрии (реологический способ) и метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Определение термостабильности реологическим способом проводили на приборе ИИРТ на стандартном капилляре 2×8 мм при температуре 220°C и нагрузке 5 кг. Сопоставляли скорость истечения постоянного объема через капилляр при разном времени выдержки расплава при заданной температуре и определяли условную вязкость материалов. За время термостабильности принимали время выдержки расплава при заданной температуре по достижению коэффициента относительной вязкости 1,15 (изменение вязкости на 15% от исходной величины).

Испытание термостабильности методом ДСК проводили на приборе DSC 214 Polyma фирмы Netzsch, скорость нагрева 10°C в минуту. По достижении заданной температуры выдерживали расплав и определяли время окислительной индукции расплавов полимерных композиций.

Применение способа определения термостабильности методом капиллярной вискозиметрии важно для регулирования технологических параметров экструзии в случае пребывания расплава в экструдере длительное время (реологический способ), поскольку в результате процессов термодеструкции изменяется эффективная вязкость расплава. Второй способ важен для анализа стойкости материала к термоокислительной деструкции при повышенной температуре.

Реологические характеристики исходных компонентов и их смесей определяли на микровискозиметре МВ-3 при температуре 220°C и капилляре диаметром 2 мм, длиной 30 мм.

Характеристики исследуемых полимеров и добавок представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики компонентов смесевых композиций.

№ п/п	Наименование показателя	ПНД 2НТ76-17	ЛПЭНП 5118Q	POLYMOD HF
1	Плотность при 20°C, г/см ³	959,0	0,916 – 0,920	0,9
2	Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,7 (5 кг, 190°C)	2,5–3,5 (2,16 кг, 190°C)	70–80 (2,16 кг, 190°C)
3	Коэффициент соотношения ПТР (ПТР 21,6 кг/ ПТР 2,16 кг)	–	не более 30	–
4	Модуль упругости, МПа (MD/TD)*	–	115/120	–
5	Прочность при разрыве, МПа (MD/TD)*	36	53/30	–
6	Относительное удлинение при разрыве, % (MD/TD)*	900	500/900	–

* Через дробь даны характеристики пленки из ЛПЭНП в продольном и поперечном направлении

Концентрат мела SV-PE-8320 содержит 80 масс.% CaCO₃, 17 масс.% ПЭ, полимерные добавки. Плотность составляет 1,59 г/см³, ПТР – 1,5 г/10 мин. (190°C, 2,16 кг).

Перед получением композиций определяли эффективную вязкость компонентов исследуемых композиций в условиях смешения. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига представлена на рис. 1.

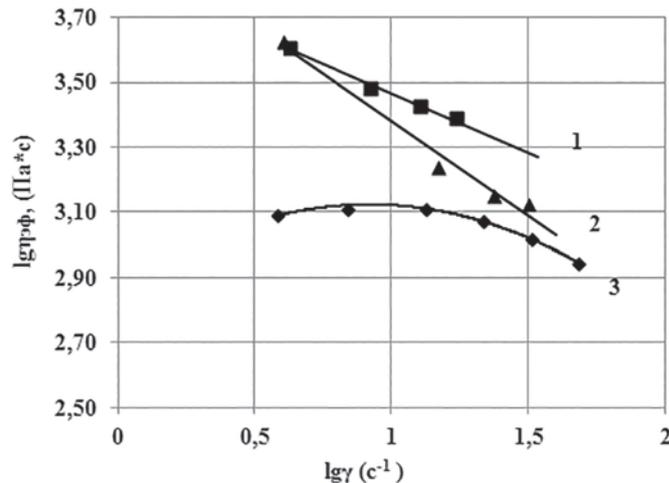


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига на стенке капилляра для ПЭВП (1), мелового концентрата (2) и ЛПЭ (3).

Из рисунка видно, что эффективная вязкость основного компонента ПЭВП при экструзионных скоростях сдвига в диапазоне 101–102 с⁻¹ выше, чем применяемых добавок, что способствует лучшему диспергированию последних в расплаве.

Для исследования влияния модифицирующих добавок на свойства ПЭВП были выбраны композиции следующего состава (табл. 2).

Таблица 2. Состав исследованных композиций.

№ п/п	Состав композиции, масс. %	Содержание, масс. %			
		ПЭВП	концентрат мела	ЛПЭНП	добавка
0	ПЭВП	100	–	–	–
1	ПЭВП + 10% конц. мела	90	10	–	–
2	ПЭВП + 20% конц. мела	80	20	–	–
3	ПЭВП + 30% конц. мела	70	30	–	–
4	ПЭВП + 20% конц. мела + 5% ЛПЭ	75	20	5	–
5	ПЭВП + 20% конц. мела + 10% ЛПЭ	70	20	10	–
6	ПЭВП + 20% конц. мела + 10% ЛПЭ + 5% доб.	65	20	10	5
7	ПЭВП + 30% конц. мела + 10% ЛПЭ	60	30	10	–
8	ПЭВП + 10% ЛПЭ	90	–	10	–

Таблица 3. ПТР композиций ПЭВП с ЛПЭ и концентратом мела.

№ композиции	ПТР, г/10 мин.
0	2,55
1	2,63
2	2,76
3	2,95
4	2,96
5	3,17
6	3,29
7	3,56

Для сравнения текучести композиций определяли ПТР их расплавов. Показано, что введение концентрата мела способствует

повышению ПТР композиций. Аналогично на ПТР композиций влияет введение ЛПЭНП в ПЭВП. В табл. 3 представлены значения ПТР ряда композиций.

Из таблицы видно, что добавление в ПЭВП как концентрата мела, так и ЛПЭ, способствует повышению ПТР композиций, определенных в идентичных условиях. Это может положительно сказаться на технологичности переработки композиций.

Была проведена оценка эффективной вязкости некоторых композиций в широком диапазоне скоростей сдвига при температуре экструзии 220°C. Результаты представлены на рис. 2.

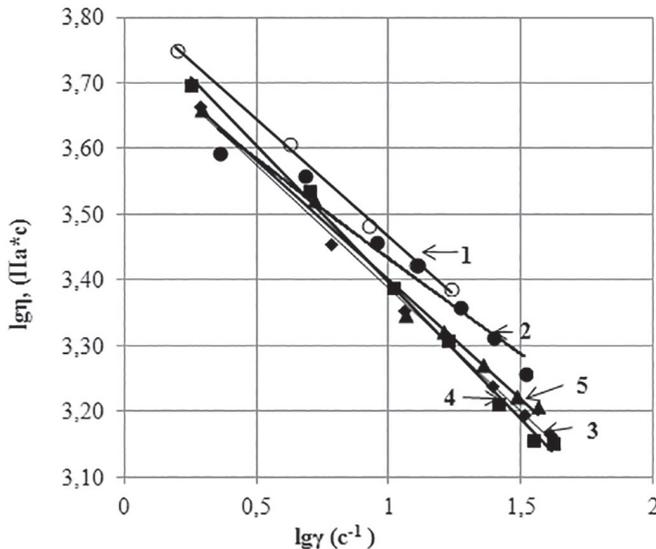


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для композиций: 1 – №0, 2 – №2, 3 – №5, 4 – №6, 5 – №7 (номера композиций из табл. 2).

Из рисунка следует, что эффективная вязкость наполненных мелом композиций ниже, чем исходного ПЭВП. Введение мелового концентрата меняет характер течения расплава композиции. Для всех композиций, содержащих в составе ЛПЭ, кривые $lg\eta - lgy$ практически совпадают между собой; эффективная вязкость композиций с ЛПЭ ниже, чем для исходного ПЭВП, а также ниже наполненного мелом ПЭВП. Отсюда следует, что ЛПЭ способствует снижению вязкости композиций в силу его меньшей эффективной вязкости и, вероятно, обеспечивает скользящий эффект при экструзии.

Кроме того, анализ кривых течения композиций показал, что значение индекса течения n менялось в зависимости от состава композиций. Если значение n для меловой добавки составляло 0,42, для ЛПЭ – 0,87, а для ПЭВП – 0,67 в исследуемом диапазоне скоростей сдвига, то для композиций – от 0,58 до 0,7 в зависимости от содержания концентрата мела и ЛПЭ в композиции, т.е. изменялись в диапазоне значений между значением для концентрата мела до значения для ПЭВП. Наличие ЛПЭ в количестве до 10 масс.% не оказывало существенного влияния на характер течения расплава композиций.

Для стабильности процесса переработки композита в изделие очень важна реологическая термостабильность композиций. Обнаружено, что добавки оказывают существенное влияние на термическую деструкцию полимерных материалов, в частности, оцениваемую по времени термостабильности расплава. Вероятно, это влияние может распространяться и на срок эксплуатации модифицированных материалов.

Коэффициент изменения вязкости от времени выдержки расплава при определенной температуре представлен на рис. 3.

Показано, что при температуре 220°C с увеличением времени выдержки расплава в камере прибора происходили процессы термодеструкции, т.е. вязкость композиций снижалась. В большей степени снижение вязкости происходило при введении концентрата мела в ПЭВП (кривая 2). Введение ЛПЭ в композицию ПЭВП с мелом приводила к резкому снижению деструктивных процессов в композиции.

За время реологической термостабильности принято достижение K значения 1,15. В соответствии с этим критерием время

термостабильности для композиций можно представить диаграммой (рис. 4).

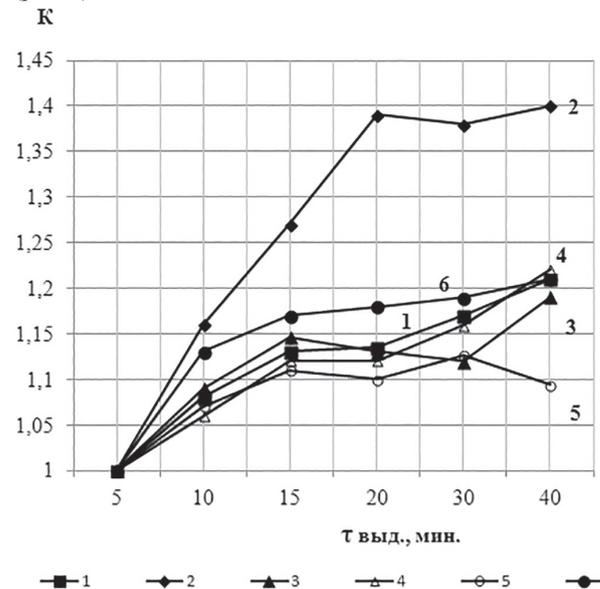


Рис. 3. Изменение коэффициента K от времени выдержки композиций при температуре 220°C для композиций: 1 – №0, 2 – №2, 3 – №8, 4 – №5, 5 – №6, 6 – №4 (номера композиций из табл. 2).

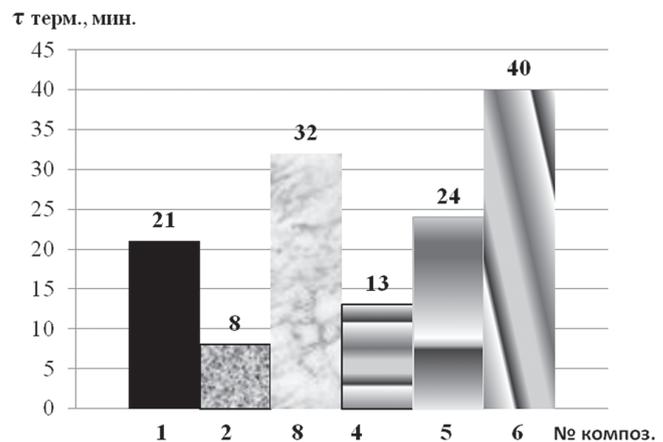


Рис. 4. Время термостабильности расплава композиций при температуре 220°C. Номера композиций указаны в таблице 2.

Обнаружено, что при введении концентрата мела в ПЭВП термостабильность композиции резко снижается (№2). В то же время, за счет введения ЛПЭ в ПЭВП в количестве 10 масс.% термостабильность смеси увеличивается до 32 минут (композиция №8). Кроме того, модификация наполненного мелом ПЭВП путем введения ЛПЭ способствует повышению времени термостабильности. Так, при введении в композицию ПЭВП с 20 масс.% мелового концентрата ЛПЭ в количестве 5 масс.% термостабильность композиции повышается с 8 до 13 минут, 10 масс.% – до 23 минут (№5). Обнаружено также, что существенное влияние на термостабильность композиции оказывает дополнительное введение добавки POLYMOD HF в количестве 5 масс.%: время термостабильности повышается с 24 (№5) до 40 минут (№6). Поскольку вязкость этой добавки существенно ниже, чем входящих в состав композиции компонентов, она может способствовать снижению термомеханодеструкции полимера.

Влияние модификации ПЭВП путем введения ЛПЭ также существенно повышает термостабильность расплава. Вероятно, ЛПЭ, оказываясь менее вязким в композиции, экранирует воздействие температуры и сдвиговых деформаций на менее стойкие к термо- и механодеструкции компоненты композиции в целом.

Было проведено сравнение стойкости образцов к термоокислительной деструкции методом ДСК. Результаты представлены на рис. 5.

В результате исследования термостабильности методом ДСК установлено, что введение 20 масс.% концентрата мела в ПЭВП приводит к некоторому увеличению времени окислительной индукции – с 21,4 мин. до 23,8 минут, а добавление ЛПЭ в количестве

10 масс.% в композицию с 20 масс.% мела приводит к некоторому снижению времени окислительной индукции композиции – до 23,1 мин. В исследовании влияния мела на деструкцию пленок из ПЭВП [5] показано, что наличие мела способствует повышению времени окислительной индукции в композиции с ПЭВП.

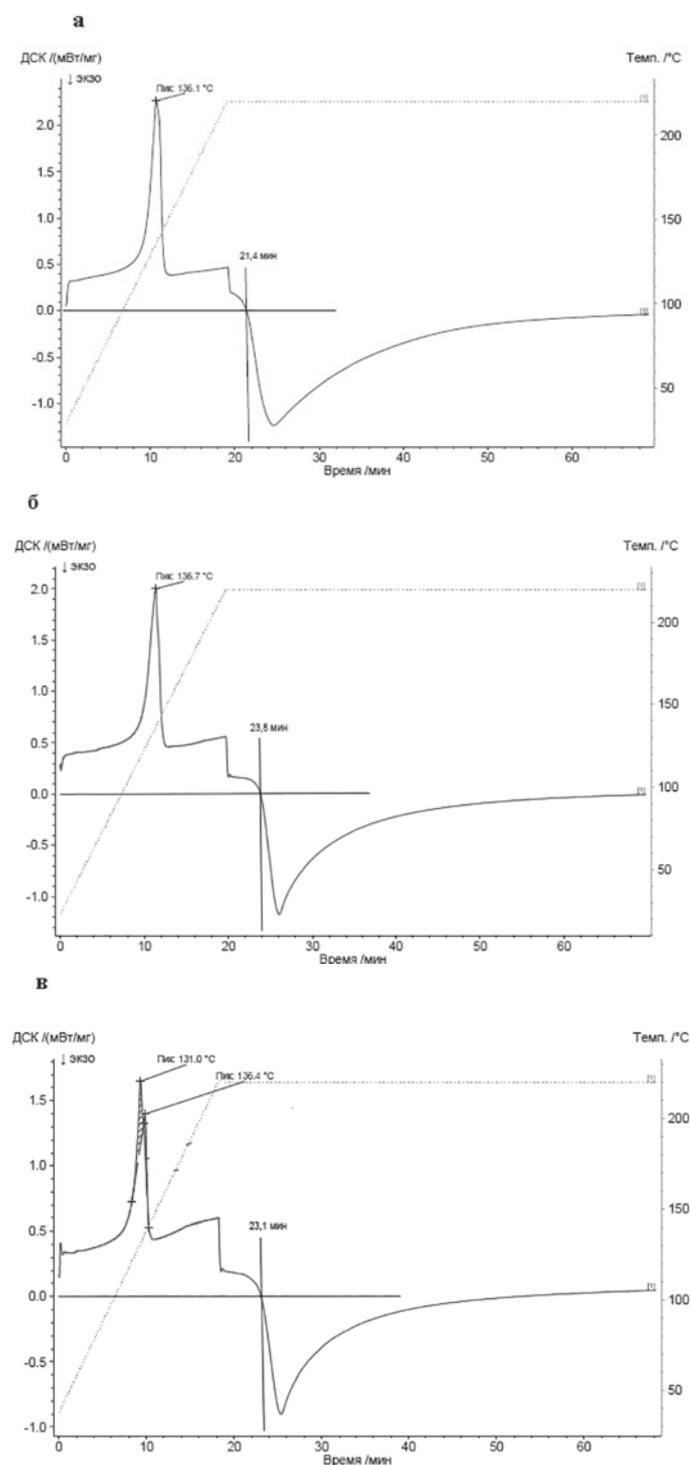


Рис. 5. Результаты определения термостабильности методом ДСК для номера композиции: а – №0, б – №8, в – №5 (номера композиций из таблицы 2).

Таким образом, исследование реологических свойств наполненной мелом композиции на основе ПЭВП показало, что введение мела снижает эффективную вязкость и меняет характер течения композиции. Введение в наполненную мелом композицию ЛПЭНП приводит к большему снижению вязкости, при этом увеличение содержания мела и присутствие низковязкой добавки POLYMOD HF практически не влияет на эффективную вязкость композиции при температуре экструзии 220°C в интервале экструзионных скоростей сдвига. Однако термостабильность композиций при этой же температуре существенно зависит от присутствия модификаторов. Введение концентрата мела существенно снижает термостабильность расплава, а присутствие ЛПЭНП способствует повышению времени термостабильности, что важно не только при переработке, но и при эксплуатации изделий из исследованных композиций. На основе полученных данных при использовании мелового концентрата в изделиях из ПЭВП следует учитывать, что старение таких изделий может протекать быстрее, чем немодифицированных, особенно при переработке вторичных материалов на их основе. При производстве пленочных изделий меловой концентрат предпочтительно использовать во внутренних слоях многослойного изделия.

Литература

1. Калинин Э.Л. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов / Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Кавокин Е.И., Сакович Д.А. // Полимерные материалы, 2008. – №3. – с. 4–14.
2. Коваленко А.Н. Вся правда о меловых добавках / Коваленко А.Н., Гурова А.В. // Полимерные материалы, 2015 – №10. – с. 42–46.
3. Ogah, A.O. The effects of linear low-density polyethylene (LLDPE) on the mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE) film blends. / Ogah A.O., Afiukwa J.N. // URL: https://www.researchgate.net/publication/291103086_The_effects_of_linear_low-density_polyethylene_LLDPE_on_the_mechanical_properties_of_high-density_polyethylene_HDPE_film_blends.
4. Иманаев И.Р. Влияние линейного полиэтилена низкой плотности на свойства смесевых полиэтиленовых композиций. / Иманаев И.Р., Жуков В.В., Спиридонова Р.Р., Перухин Ю.В. // Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции «Бутлеровские чтения». – URL: <https://butlerov.com/files/reports/2017/vol51/9/103/17-51-9-103~.pdf>.
5. Pham Thu Trang. Effect of CaCO₃ filler on the degradation of high density polyethylene (HDPE) film containing prooxidants. / Pham Thu Trang, Nguyen Van Khoi, Nguyen Thanh Tung, Nguyen Trung Duc, Pham Thi Thu Ha // Vietnam Journal of Science and Technology 56 (3B) (2018) – С. 79–86. URL: https://www.researchgate.net/publication/327632885_Effect_of_CaCO3_filler_on_the_degradation_of_high_density_polyethylene_HDPE_film_containing_prooxidants.