

**Исследование механических свойств пленок
из смеси ПЭВП с ЛПЭНП с добавлением концентрата мела**
**Investigation of the mechanical properties of films
from a mixture of HDPE with LLDPE with the addition of chalk concentrate**

О.И. АБРАМУШКИНА¹, Е.А. РОМАХОВА², И.Н. ЦАПЕНКО³

O.I. ABRAMUSHKINA¹, E.A. ROMAkhOVA², I.N. TSAPENKO³

¹ МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Московский политехнический университет», Москва, Россия

³ АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

² Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Moscow Polytechnic University”, Moscow, Russia

³ JSC “Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO “Plastic”, Moscow, Russia

abramushkina@mail.ru

Исследованы деформационно-прочностные характеристики пленок из смеси ПЭВП и ЛПЭНП, модифицированных мелом. Показано, что введение концентрата мела более 16 масс.% (содержание концентрата мела 20 масс.%) оказывает негативное действие на прочность и относительное удлинение при разрыве композиции ПЭВП с ЛПЭНП, а также на прочность сварного шва полимерных пленок. Прочность пленок в продольном и поперечном направлении существенно зависит от состава композиции. Прочность сварного шва, полученного УЗ-сваркой, резко снижается при содержании мела в системе более 16 масс.%. Введение более 10 масс.% ЛПЭНП в наполненную мелом композицию на основе ПЭВП является нецелесообразным.

Ключевые слова: смеси ПЭВП с ЛПЭНП, наполненный мелом ПЭВП, деформационно-прочностные показатели при растяжении, прочность сварного шва

The deformation-strength characteristics of films made from a mixture of HDPE and LLDPE modified with chalk were studied. It is shown that the introduction of a chalk concentrate of more than 16 wt.% (the content of chalk concentrate is 20 wt.%) has a negative effect on the strength and relative elongation at break of the composition of HDPE with LLDPE, as well as on the strength of the welded joint of polymer films. The strength of the films in the longitudinal and transverse directions significantly depends on the composition of the composition. The strength of the weld, obtained by ultrasonic welding, decreases sharply when the chalk content in the system is more than 16 wt.%. The introduction of more than 10 wt.% LLDPE into a HDPE-based chalk-filled composition is inadvisable.

Keywords: mixtures of HDPE with LLDPE, filled with HDPE chalk, tensile strength-strain characteristics, weld strength.

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-35-38

Широкое применение меловых добавок при производстве изделий из пластмасс хорошо известно. В мире в композиционных материалах на основе термопластов более 75 масс.% приходится на карбонат кальция или мел [1]. При этом около 40% составляют компаунды на основе полиолефинов и ПВХ. Композиции жесткого ПВХ, содержащие до 20 масс.ч. мела на 100 масс.ч. смолы ПВХ [2], применяются с 70-х годов прошлого века. Содержание мела в профилях из ПВХ не должно превышать 40 масс.% из-за резкого снижения ударной вязкости композиций [2]. В последние годы концентраты мела применяются в пленочных и листовых материалах, профильных изделиях, покрытиях и т.п. Содержание мела в композициях достигает 40–50 масс.%. Показано, что при содержании мела более 60 масс.% в композиции с ПЭНП резко снижаются механические характеристики композиции [3]. Содержание мела в покрытиях при экструзионном ламинировании бумаги оптимально в количестве 15–20 масс. частей [4].

Применение мела в экструзионных изделиях имеет ряд преимуществ: повышается скорость экструзии из-за более быстрого охлаждения изделия, содержащего мел. Кроме того, наполнение мелом позволяет экономить полимерное сырье. Использование мела в пленочных изделиях, в дальнейшем подвергаемых термической или ультразвуковой сварке, позволяет снизить температуру и длитель-

ность сварки. Однако увеличение содержания мела в пленках может негативно сказаться на прочности сварного шва. Рядом авторов [5] проведено исследование влияния минерального наполнителя на качество сварки материалов на основе полиэтилена, в котором показано, что максимальное содержание минеральных наполнителей составляет 0,5–1,2 масс.%, при этом при увеличении содержания их в материале свариваемость слоев ухудшается и снижается прочность сварки. Немаловажно, что с увеличением содержания мела в полиэтилене прочность пленки при растяжении вдоль экструзии существенно выше, чем в поперечном направлении [6].

В данном исследовании поставлена задача выявления влияния содержания ЛПЭНП в композиции с ПЭВП, наполненного меловой добавкой, на деформационно-прочностные свойства пленок на основе ПЭВП. Кроме того, внимание акцентировалось на достоверности результатов, разбросе показателей, а также определяли качество сварного шва пленок ряда составов.

Объектом исследования являлись смеси ПЭВП марки 2НТ76-17 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (ПНД) с ЛПЭНП марки 5118Q производства ПАО «Нижекамскнефтехим» (ЛПЭ). Мел вводился в композицию в виде мелового концентрата SV-PE – 8320, содержащего 80 масс.% мела (концентрат мела) производства ООО «СВ Полимер». Для улучшения распределения мела

применяли универсальный модификатор POLYMOD HF (добавка) производства Группы компаний «РусКемикалс», Санкт-Петербург.

Композиции получали на экструдере фирмы GÖTTFERT-Feinwerk-Technik GmbH (Германия) с последующей стренговой грануляцией, диаметр шнека 30 мм, длина 25D. Образцы пленок толщиной 75–100 мкм и шириной 170–180 мм получали на экструзиометре фирмы Brabender®, диаметр шнека 20 мм, $L/D = 25$, оснащенный плоскощелевой головкой, при следующем режиме: температуры по зонам: 160–175–220–210°C, частота вращения шнека 30 об/мин.

Оценка влияния состава композиций на механические характеристики пленок при растяжении проводилась на разрывной машине модели Р-5М на образцах пленок шириной 10 мм при скорости испытаний 100 мм/мин по ГОСТ 14236-81 с обработкой результатов испытаний по ГОСТ 14359-60. Определяли прочность и относительное удлинение при разрыве образцов вдоль и поперек экструзии.

Сварку пленок производили на ультразвуковой установке ROTOSONIC DX1 фирмы NUCLEUS, мощность сварки 39 Вт, частота 35 кГц. Оценку прочности сварного шва осуществляли по ГОСТ 12302-2013 при скорости испытания 100 мм/мин.

Состав композиций для исследования влияния содержания концентрата мела на свойства композиций ПЭВП с 5 и 10 масс.% ЛПЭНП приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав исследованных композиций.

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

Прежде всего, необходимо было выявить влияние содержания мела на механические свойства пленок при их испытании на растяжение.

На рис. 1 представлен график изменения прочности и относительного удлинения при разрыве в зависимости от содержания концентрата мела в ПЭВП.

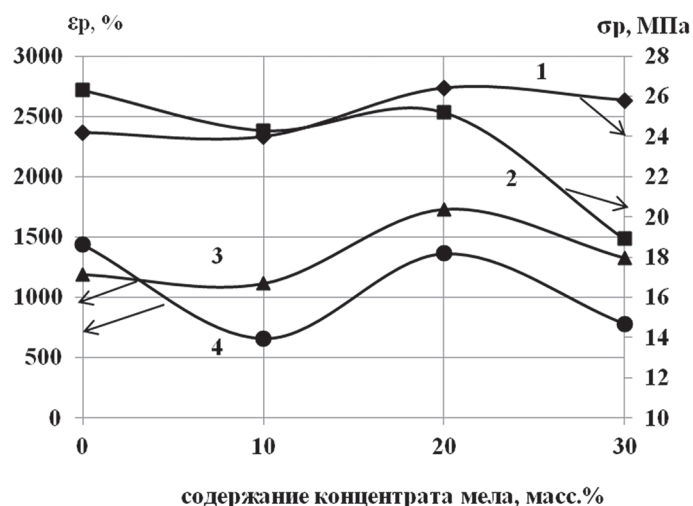


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве (1, 2) и относительного удлинения при разрыве (4, 5) вдоль (1, 3) и поперек (2, 4) экструзии наполненных пленок из ПЭВП от содержания концентрата мела в композиции.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что оптимальным является содержание концентрата мела в полиэтилене 20 масс.%, что соответствует 16 масс.% мела в композиции. Показано, что при введении концентрата мела прочность композиций незначительно снижается, но при 20 масс.% проходит через максимум. Некоторое снижение прочности при введении 10 масс.% концентрата мела может быть связано с недостаточно равномерным распределением мела в пленке, что приводит к повышению дефектности, также это подтверждается высоким разбросом показателей при растяжении вдоль и поперек экструзии. При увеличении содержания концентрата мела выше 30 масс.% наблюдается снижение как прочности, так и относительного удлинения при разрыве полученных пленок, кроме того, увеличивается разница показателей пленок в продольном и поперечном направлении. Такая тенденция изменения механических характеристик наполненного мелом ПЭВП показана в [7]: при содержании мела в ПЭВП более 20 масс.% при снижении прочности при разрыве наблюдалось резкое падение относительного удлинения.

На основании полученных результатов была выбрана композиция, содержащая 20 масс.% концентрата мела. В выбранную композицию вводили ЛПЭ. При увеличении содержания ЛПЭ снижается модуль упругости ПЭВП, повышается гибкость пленок. Кроме того, возможно влияние ЛПЭ на сварку пленочных материалов. Максимальное содержание ЛПЭ в композиции составляло 10 масс.%. На рис. 2 представлено изменение показателей пленок при растяжении в продольном и поперечном направлениях.

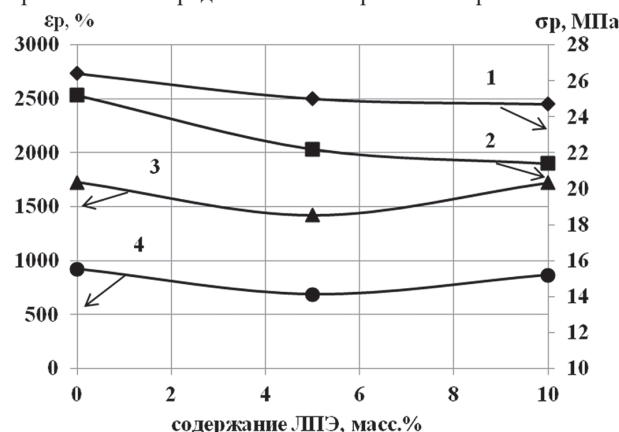


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве (1, 2) и относительного удлинения при разрыве (4, 5) вдоль (1, 3) и поперек (2, 4) экструзии пленок из ПВД, содержащих 20 масс.% концентрата мела, от содержания ЛПЭ в композиции.

Из полученных зависимостей видно, что при введении ЛПЭ в композицию ПЭВП с 20 масс.% концентрата мела незначительно снижается прочность при разрыве пленок, однако разница показателей в продольном и поперечном направлении с увеличением содержания ЛПЭ в композиции становится существенной. Видимо, это связано с повышенной ориентацией пленок вдоль экструзии за счет повышенной способности к ориентации самого ЛПЭ. Этим же можно объяснить разницу значений ϵ_r вдоль и поперек экструзии. Поэтому добавление ЛПЭ более 10 масс.% вряд ли целесообразно ввиду увеличения разницы показателей пленок в продольном и поперечном направлении при повышении содержания ЛПЭ в композиции. При этом сравнение механических характеристик пленок из ПЭВП и ПЭВП с 10 масс.% ЛПЭ показало, что прочность пленок и относительное удлинение повышаются при введении ЛПЭ по сравнению с пленкой из исходного ПЭВП, причем в большей степени в продольном направлении. Вероятно, ЛПЭ способствует облегчению ориентации макромолекулярных цепей ПЭВП в его присутствии. Введение концентрата мела существенно снижает деформационно-прочностные показатели пленки из ПЭВП с 10 масс. ЛПЭ.

Из приведенных данных следует, что добавление ЛПЭ в ПЭВП повышает деформационно-прочностные характеристики композиции, но увеличение содержания мела приводит к достаточно резкому снижению относительного удлинения при разрыве, причем резкое падение наблюдается при содержании мела более 16 масс.% (20 масс.% концентрата).

Таблица 2. Деформационно-прочностные показатели пленок из композиции ПНД с 10 масс.% ЛПЭ и концентратом мела.

№№ п/п	Состав композиции	Продольное направление		Поперечное направление	
		σ_p , Па	ε_p , %	σ_p , МПа	ε_p , %
11	ПЭВП	<u>24,2</u> 1,6	<u>1190</u> 80	<u>26,3</u> 1,0	<u>1440</u> 80
22	ПЭВП + 10 масс.% ЛПЭ	<u>29,5</u> 3,3	<u>2040</u> 70	<u>26,8</u> 0,4	<u>1730</u> 290
33	ПЭВП + 20% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	<u>24,8</u> 2,8	<u>1720</u> 130	<u>21,8</u> 1,0	<u>670</u> 160
34	ПЭВП + 30% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	<u>24,5</u> 0,8	<u>690</u> 30	<u>23,0</u> 1,6	<u>580</u> 190

Примечание: в числителе – значение параметра, в знаменателе – стандартное отклонение.

Наглядно изменение деформационно-прочностных характеристик при растяжении композиций ПЭВП, наполненных 20 масс. % концентрата мела, за счет введения ЛПЭ и добавки представлено на диаграмме на рис. 3.

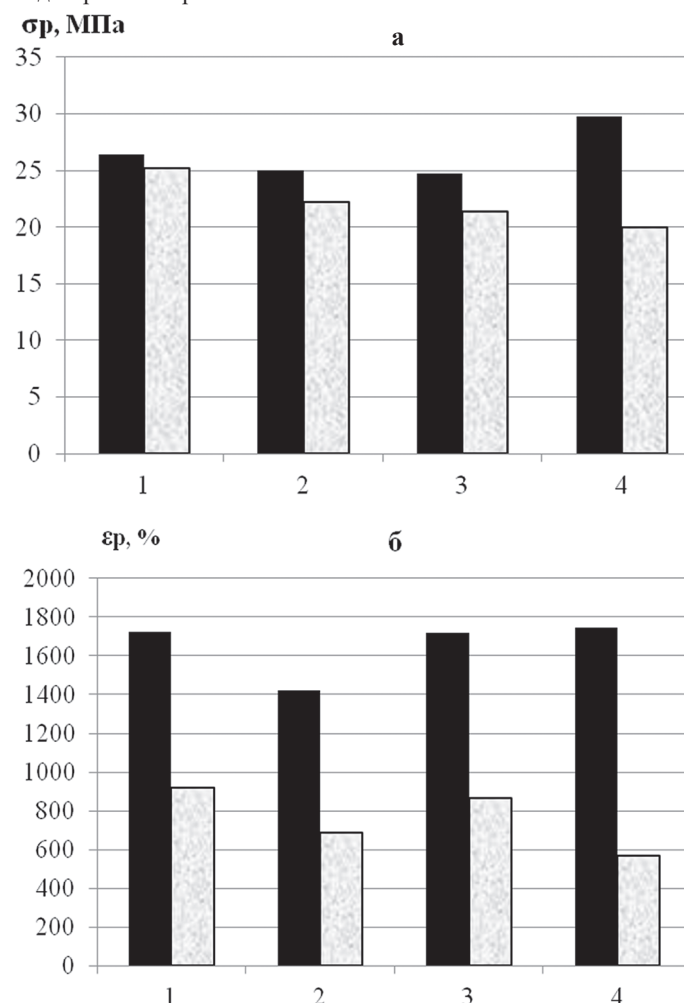


Рис. 3. Прочность при разрыве (а) и относительное удлинение при разрыве (б) композиций ПНД с ЛПЭ 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 10 масс.% ЛПЭ и 5 масс.% добавки (4), наполненных 20 масс.% концентрата мела: черный цвет – продольное направление, серый цвет – поперечное.

Из диаграммы видно, что при незначительном повышении прочности и относительного удлинения пленок в продольном направлении при введении в наполненную композицию ЛПЭ, в поперечном направлении прочность и относительное удлинение при разрыве существенно снижаются.

Линейное строение ЛЭНП способствует повышенной ориентации его в композиции, что приводит к снижению межмолекулярного взаимодействия в поперечном к линии экструзии направлении. Эффект ориентации макромолекул полимеров линейного строения вдоль направления вытяжки хорошо известен для пленок из ПЭВП, это приводит к легкому расслоению пленок в поперечном направлении при повышенной вытяжке в продольном направлении.

Следует отметить, что разброс механических показателей материалов имеет немаловажное значение. Именно величина разброса показывает качество распределения компонентов в композиции. Показано, что введение добавки для улучшения распределения мела в композиции с ПЭВП снижает разброс механических показателей пленки, в частности, относительного удлинения при разрыве. Этот показатель очень чувствителен к дефектности структуры композиции.

Анализ разброса значений параметров при растяжении показал, что введение в композицию добавки улучшает распределение мела в композиции, и наблюдается тенденция снижения разброса механических показателей в продольном направлении. Особенно чувствительным к неоднородности композиции является показатель относительного удлинения при разрыве. В табл. 3 представлены значения механических показателей с величиной стандартного отклонения. Значения отклонения не превышают $\pm 10\%$ от средней величины.

Таблица 3. Деформационно-прочностные показатели композиции ПНД с концентратом мела и модифицирующими добавками.

№ п/п	Состав композиции	Продольное направление		Поперечное направление	
		σ_p , МПа	ε_p , %	σ_p , МПа	ε_p , %
11	ПЭВП + 20% конц. мела	<u>26,4</u> 3,1	<u>1730</u> 60	<u>25,2</u> 1,1	<u>1360</u> 80
22	ПЭВП + 20% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	<u>24,7</u> 2,8	<u>1720</u> 130	<u>21,4</u> 1,3	<u>870</u> 190
33	ПЭВП + 20% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ + 5% добавки	<u>26,8</u> 1,1	<u>1740</u> 30	<u>20,0</u> 1,3	<u>610</u> 130

Примечание: в числителе – значение параметра, в знаменателе – стандартное отклонение.

Из таблицы видно, что введение добавки, улучшающее распределение концентрата мела в композиции, приводит к снижению разброса относительного удлинения при разрыве в обоих направлениях.

Немаловажно, как поведет себя пленка из полученных наполненных мелом композиций при термической или ультразвуковой сварке в присутствии ЛПЭНП.

Исследовали два вида сварного шва пленок: стыковой односторонний и внахлест.

Результаты испытания прочности сварного шва пленок путем УЗ-сварки представлены в табл. 4.

Таблица 4. Оценка прочности сварного стыкового шва встык и шва внахлест.

№ п/п	Состав композиции	Прочность сварного шва			
		стыковой односторонний		внахлест	
		σ_p , Н/см	K_{σ} , %	σ_p , Н/см	K_{σ} , %
1	ПЭВП	21,9	90	20,0	83
2	ПЭВП + 20 масс.% конц. мела	25,2	95	21,7	93
3	ПЭВП + 20 масс.% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	19,8	80	20,9	82
4	ПЭВП + 30 масс.% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	18,6	76	17,9	73

Коэффициент прочности сварного шва K_{σ} , оцениваемый по ГОСТ 12302-2013, должен составлять не менее 70% от прочности исходного материала. Коэффициент K_{σ} определяли путем сравнения с прочностными показателями пленок вдоль экструзии из соответствующих композиций.

На основании данных таблицы можно сделать вывод, что прочность сварного шва для всех образцов была удовлетворительной, при испытании шва внахлест показатели сварного шва были несколько ниже прочности стыкового шва. Повышение содержания мела в композиции более 16 масс.% (20 масс.% концентрата мела) приводит к резкому снижению прочности шва. С учетом разброса значений прочностных показателей, гарантирующих прочность шва пленок, содержание в композиции более 20 масс.% концентрата мела не гарантирует требуемой прочности сварного соединения.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что введение концентрата мела в композицию с ПЭВП марки ПЭ2НТ76-17 способствует относительному снижению деформационно-прочностных показателей при растяжении пленок из композиции с мелом при повышении содержания концентрата мела и ЛПЭНП в композиции. значительном снижении термостабильности расплава. Поскольку пленочные материалы часто для получения конечных изделий подвергают тепловой или УЗ сварке, испытания прочности сварного шва показали высокую прочность шва в присутствии мелового концентрата, однако оптимальным является содержание мела около 16 масс.% в композиции.

Ранее было проведено исследование термостабильности и стойкости к термоокислительному воздействию композиций на основе ПЭВП, содержащих меловую добавку, и ЛПЭНП в качестве модификатора деформационных свойств пленок. Было показано, что введение ЛПЭНП в наполненный мелом ПЭВП существенно повышает термостабильность расплавов композиций по сравнению с наполненным мелом ПЭВП без добавления ЛПЭНП. Однако введение ЛПЭНП несколько снижает стойкость к термоокислению расплава наполненных мелом композиций из ПЭВП. Поэтому при использовании концентрата мела для производства различных изделий необходимо оптимизировать состав композиции, исходя из требований к конкретной продукции.

Литература

1. Колгрюбер К. Двухшнековые сонаправленные экструдеры. Основы, технология, применение/Колгрюбер К., под ред. Узденского В.Б./С-Пб.: ЦОП Профессия, 2016.
2. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение/Шиллер М. под ред. Тихонова Н.Н. // С-Пб.: ЦОП Профессия. – 2017. – 400 с., с. 72–73, с. 149.
3. Дудочкина Е.А. Канд. дисс. Закономерности формирования структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций – М. – 2019 – URL: https://diss.muctr.ru/media/dissertations/2019/03/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F_%D0%98%D0%A2%D0%9E%D0%93.pdf.
4. Абзальдинов Х.С. Адгезионные свойства композиций на основе низкомолекулярных полиолефинов / Абзальдинов Х.С., Садова А.Н., Яруллин Р.С.// Вестник Казанского технологического университета, т.16, №23, 2013 – с. 87-89 URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/adgezionnye-svoystva-kompozitsiy-na-osnove-nizkomolekulyarnyh-poliolefinov>.
5. Волков С.С. Влияние наполнителей и красителей на качество сварных соединений при ультразвуковой сварке / Волков С.С., Коновалов А.В., Ремизов А.Л.// Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2020. – №1. – С. 13–20. URL: http://izvuzmash.ru/catalog/weld_rel/1725.html.
6. Мясенко Д.М., Михайленко П.Г. Исследования изменения физико-механических характеристик полимерных пленочных материалов на основе полиэтилена, наполненных CaCO₃, при воздействии ультрафиолетового излучения. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovaniya-izmeneniya-fiziko-mekhanicheskikh-harakteristik-polimernyh-plenochnyh-materialov-na-osnove-polietilena-napolnennyh>.
7. Милевски Дж. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справ. пособие / Милевски Дж., Кац Г., Ферригно Т.Х. и др. ; под ред. П.Г. Бабаевского // М.: Химия. – 1981. – С. 138–139.