

# Исследование реологических свойств экструдированных композитов на основе СВМПЭ

## Investigation of rheological properties of extruded composites based on UHMWPE

*М.Н. КОНДАКОВ, О.В. ГОГОЛЕВА, П.Н. ПЕТРОВА, Е.С. КОЛЕСОВА*

*M.N. KONDAKOV, O.V. GOGOLEVA, P.N. PETROVA, E.S. KOLESOVA*

Институт проблем нефти и газа СО РАН – обособленное подразделения ФГБУН Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН», Якутск, Россия  
Institute of Oil and Gas Problems SB RAS – a separate subdivision of the FSBI Federal Research Center “Yakut Scientific Center SB RAS”, Yakutsk, Russia  
kondakovmix@mail.ru

Проведено исследование влияния стабилизатора СО-4 на реологические свойства полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ. Показано, что добавление в полимерные матрицы стабилизатора СО-4 существенно влияет на реологию материалов и их экструдированность. Наблюдается изменение конформации макромолекулярных цепей, отсутствие зависимости вязкой составляющей от процесса релаксации дисперсной системы, повышение комплексной вязкости, что привело к ухудшению технологичности материала. Исходя из кривых Хана показано, что добавление стабилизатора СО-4 приводит к ухудшению смешиваемости смесей, т.е. усиливается фазовое разделение компонентов полученных образцов.

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, экструзия, полиэтилен низкого давления, стеариновая кислота, реологические параметры, модуль накопления, модуль потерь, вязкость

The influence of the CO-4 stabilizer on the rheological properties of polymer composite materials based on UHMWPE has been studied. It has been shown that the addition of a CO-4 stabilizer to polymer matrices significantly affects the rheological properties of materials and their extrudability. There is a change in the conformations of macromolecular chains, the absence of dependence of the viscous component on the relaxation process of the dispersed system, an increase in the complex viscosity, which led to a deterioration in the processability of the material. Based on the Han curves, it is shown that the addition of a CO-4 stabilizer leads to a deterioration in the miscibility of mixtures, i.e., the phase separation of the components of the obtained samples increases.

**Keywords:** ultrahigh molecular weight polyethylene, extrusion, low-pressure polyethylene, stearic acid, rheological properties, storage modulus, loss modulus, viscosity

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-15-18

### *Введение*

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и полимерные композиционные материалы (ПКМ) на его основе, благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам, являются перспективными материалами с широкой областью применения. Однако существует ряд технологических проблем, обусловленных сверхбольшой молекулярной массой и высокой вязкостью СВМПЭ, усложняющих использование эффективных методов переработки термопластов, одним из которых является экструзия.

В настоящее время существует множество работ и исследований, целью которых был поиск методов снижения вязкости СВМПЭ [1–4]. Наиболее широко в качестве пластифицирующего компонента используются полиэтиленгликоль, полипропилен, привитый полиэтилен и альфа-токоферола ацетат (витамин Е). Однако данный метод имеет ряд существенных недостатков, связанных с ухудшением физико-механических и триботехнических характеристик. В связи с этим улучшение технологичности композитов на основе СВМПЭ без снижения эксплуатационных показателей является одной из актуальных задач на сегодняшний день. Решение данной проблемы позволит расширить область применения ПКМ на основе СВМПЭ, в частности, в аддитивной производственной технологии [5].

Технологичность полимерного композита определяет основные параметры экструзии, при этом решающее значение при оценке полимерного материала имеет вязкость и величина высокоэластической составляющей деформации расплава. При разработке полимерных композитов необходимо учитывать совместимость компонентов, т.к. некоторые из них, например, стабилизаторы, могут нивелировать пластифицирующую способ-

ность технологической добавки [6]. В связи с этим, прежде чем приступить к переработке таких композитов, становится необходимым изучение их реологических свойств.

### *Объекты и методы исследования*

В качестве исходной полимерной матрицы выбран СВМПЭ производства Ticona (Германия) марки GUR-4113 с молекулярной массой  $3,9 \cdot 10^6$  г/моль. Для снижения вязкости использованы полиэтилен низкого давления (ПЭНД) производства ОАО «Казаньоргсинтез» (Россия) марки 273-83 и техническая стеариновая кислота (СК) с содержанием основного вещества не менее 99,30 масс.% производства «Компонент-реактив» (Россия). В качестве стабилизатора была выбрана марка СО-4 производства НИОХ СО РАН (Россия).

Было изготовлено четыре вида ПКМ с различным содержанием ПЭНД и стабилизатора СО-4:

ПКМ 1: СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК;  
ПКМ 2: СВМПЭ + 10 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК;  
ПКМ 3: СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК + 0,5 масс.% СО-4;  
ПКМ 4: СВМПЭ + 10 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК + 0,5 масс.% СО-4.

Вариации температуры (170, 180 и 190°C) и состава, в данном случае массового содержания ПЭНД, являются необходимым требованием для реологических исследований смешиваемости смесей на основе кривых Хана – зависимостей модуля накопления  $G'$  от модуля потерь  $G''$  в логарифмических координатах [7, 8]. Для гомогенной полимерной системы кривая Хана не зависит от состава и температуры и обычно является линейной.

Исследуемые в настоящей работе полимерные смеси состоят из 3–4 компонентов, следовательно, будут наблюдаться кривые Хана,

характерные для гетерогенных полимерных систем. Однако, исходя из поведения этих кривых, можно оценить степень однородности смеси в расплаве.

Компоненты композита смешивали в роторном смесителе пластикордера PL 2200-3 фирмы Brabender (Германия) при температуре 180°C и скорости вращения валков 20 об/мин в течение 10 мин. Полученную смесь механически измельчали, далее при температуре 180°C и скорости вращения шнеков экструзионной насадки пластикордера 8 об/мин экструдировали в ленты шириной 2–3 см и толщиной 2–2,5 мм.

Ускоренное старение образцов проводили в лабораторной испытательной камере с металлическими стенками. В качестве источника излучения использовали лампу дуговую ртутную трубчатую ДРТ-1000 высокого давления ультрафиолетового излучения (лучистый поток в спектральном интервале 240–320 нм – 128 Вт), вокруг которой вывешивали образцы. Температура окружающей среды вне камеры варьировалась от 0 до 10°C, внутри камеры во время излучения устанавливали температуру 60–80°C.

Исследование реологических параметров ПКМ было проведено на безроторном анализаторе перерабатываемости резин RPA-2000 фирмы Alpha Technologies (США). Для определения линейного предела вязкоупругости сначала проводили развертку деформации при температуре 180°C и частоте 1 рад/с в диапазоне от 0,1 до 30%. Затем выбирали значение деформации, лежащее в области линейной вязкоупругости. При этой деформации далее исследовали частотные зависимости (от 0,1 до 100 рад/с) реологических параметров ПКМ при температурах 170, 180 и 190°C.

Показатель текучести расплава (ПТР) образцов был определен при температуре 190°C и нагрузке 5 кг на экструзионном пластомере XNB-400B по ГОСТ 11645.

#### Обсуждение результатов

В ранее проведенной работе [9] показана возможность переработки СВМПЭ методом экструзии путем добавления низковязкой марки ПЭ и стеариновой кислоты. Установлено, что наилучшие показатели физико-механических свойств и показателя текучести расплава достигаются для ПКМ на основе СВМПЭ при введении 5 масс.% полиэтилена и 5 масс.% стеариновой кислоты.

В работе [10] выявлено, что в условиях г. Якутска под действием света, кислорода, влажности, перепада температур СВМПЭ и композит на его основе подвергаются в основном световому старению – фотохимической деструкции полимерных цепей или их нежелательному, неконтролируемому сшиванию, в результате чего они становятся хрупкими и жесткими. В связи с этим проведены ускоренные лабораторные исследования экструдированной матрицы (СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК) на стойкость к УФ-излучению. Установлено, что после 8 часов интенсивного облучения УФ-лучами образцы становятся хрупкими и жесткими вследствие светового старения (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики экструдированной матрицы до и после испытания на стойкость к УФ-излучению.

Время облучения	$\epsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$E_m$ , МПа
До облучения	726	36,5	882
После 8 час. облучения	12,7	21,8	685

где  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %,  $\sigma_p$  – прочность при разрыве, МПа,  $E_m$  – модуль упругости при растяжении, МПа.

В работах [6, 10] показано, что применение стабилизатора марки СО-4 приводит к замедлению окислительно-деструктивных процессов композитов на основе ПЭ и СВМПЭ на открытом воздухе, что положительно сказывается на сохранении физико-механических показателей при воздействии климатических факторов Якутии. В связи с этим для предотвращения старения композит состава СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД + 5 масс.% СК был дополнительно модифицирован стабилизатором марки СО-4 в количестве 0,5 масс.%. Однако выявлено, что при добавлении данного стабилизатора заметно ухудшается технологичность ПКМ. Вязкость полимерной системы резко увеличивается и утрачивается способность к течению и, соответственно, переработке на пластикордере PL 2200-3. В таблице 2 приведены значения ПТР образцов.

Таблица 2. Значения ПТР в зависимости от состава ПКМ.

№	Образец	ПТР, г/10 мин
1	СВМПЭ + 5 масс.% ПЭНД	–
2	ПКМ 1	0,16
3	ПКМ 2	0,21
4	ПКМ 3	–
5	ПКМ 4	–

Как видно из таблицы, ПКМ на основе СВМПЭ и 5 масс.% ПЭНД после добавления СК стал более текучим, и его значение ПТР составило 0,16 г/10 мин. При увеличении содержания ПЭНД до 10 масс.% ПТР образца немного повысился – до 0,21 г/10 мин. Дальнейшее добавление к этим полимерным матрицам стабилизатора СО-4 привело к ухудшению их текучести до такой степени, что измерение ПТР стало невозможным. Стоит отметить, что одним из наиболее важных факторов, определяющих фазовое разделение в полимерных смесях, является совместимость между их компонентами [11–15].

Исходя из этого, на данном этапе выполнения работы необходимо исследование реологических свойств данных ПКМ, чтобы понять динамику изменения вязкоупругих свойств и оценить степень смешиваемости компонентов для облегчения в дальнейшем разработки составов экструдированных материалов на основе СВМПЭ.

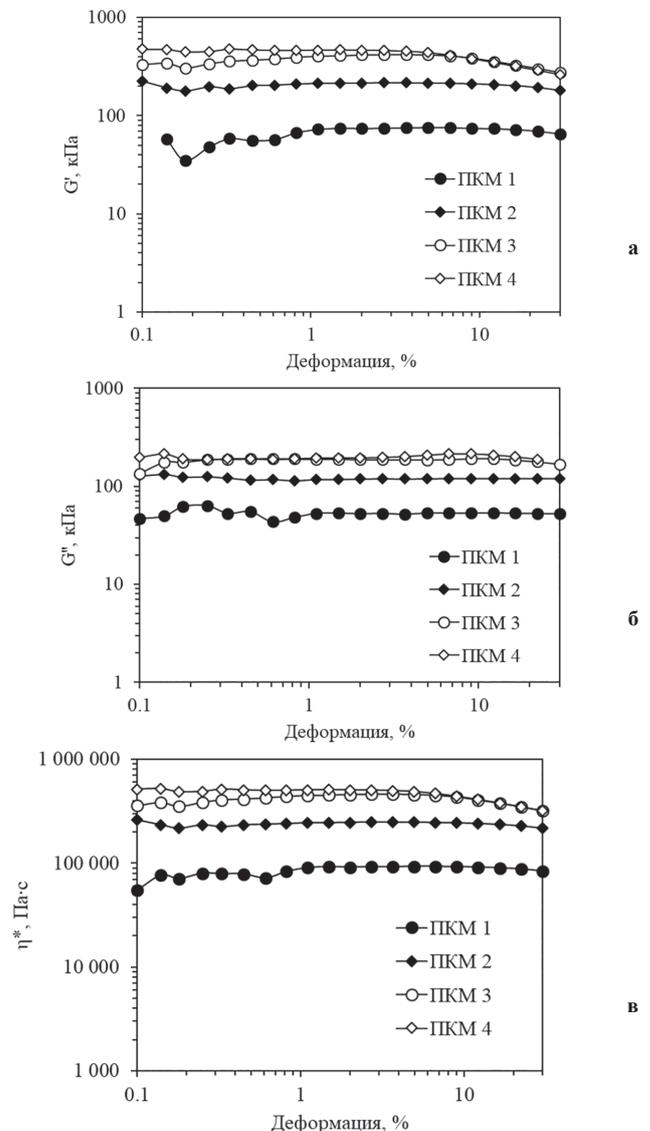


Рис. 1. Зависимость модуля накопления  $G'$  (а), модуля потерь  $G''$  (б) и комплексной вязкости  $\eta^*$  (в) от деформации.

#### Выбор оптимальной деформации

При деформациях ниже её критического значения полимерные материалы обычно проявляют линейное вязкоупругое поведение. При более высоких значениях деформации модули накопления и потерь начинают убывать. В связи с этим наиболее важным

при исследовании реологии материалов является определение интервала линейной вязкоупругости.

На рис. 1 представлены графики зависимости модуля накопления  $G'$ , модуля потерь  $G''$  и комплексной вязкости  $\eta^*$  от деформации в диапазоне от 0,1 до 30%, полученные при 180°C. Видно, что для всех образцов во всем исследуемом диапазоне деформаций значения  $G'$ ,  $G''$  и  $\eta^*$  практически не изменяются. Исходя из этого, в качестве оптимального выбирается значение деформации 1%.

#### Частотные зависимости модуля накопления $G'$ и модуля потерь $G''$

Частотные зависимости реологических параметров исследуемых образцов в зависимости от температуры демонстрируют схожее поведение, поэтому для удобства рассмотрены зависимости, полученные при 180°C.

На рис. 2 представлены частотные зависимости модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$ . В колебательном сдвиговом потоке динамический модуль накопления  $G'$  может рассматриваться как количество запасенной энергии, а модуль потерь  $G''$  – как количество рассеянной энергии в вязкоупругой жидкости. Модуль накопления  $G'$  также отражает упругое поведение материала и может быть рассмотрен как мера энтропийной упругости полимерных цепей. Модуль потерь  $G''$  отражает вязкое поведение материала [13].

Модуль накопления для всех образцов возрастает с частотой. Повышение  $G'$  с увеличением частоты связано с тем, что при более высоких частотах полимер не получает достаточно времени для релаксации. Между тем, следует отметить, что после добавления стабилизатора СО-4 во всем диапазоне частот значение  $G'$  стало выше. Это свидетельствует об изменении конформации макромолекулярных цепей.

Модуль потерь  $G''$  образцов без СО-4 также возрастает с увеличением частоты. Следовательно, время релаксации дисперсной системы относительно сокращается по мере увеличения частоты. При этом материалы выделяют больше энергии, что приводит к увеличению модуля потерь. Для образцов с добавлением СО-4 значение  $G''$  демонстрирует слабое изменение в используемом диапазоне частот, что говорит об отсутствии зависимости вязкой составляющей материала от процесса релаксации дисперсной системы.

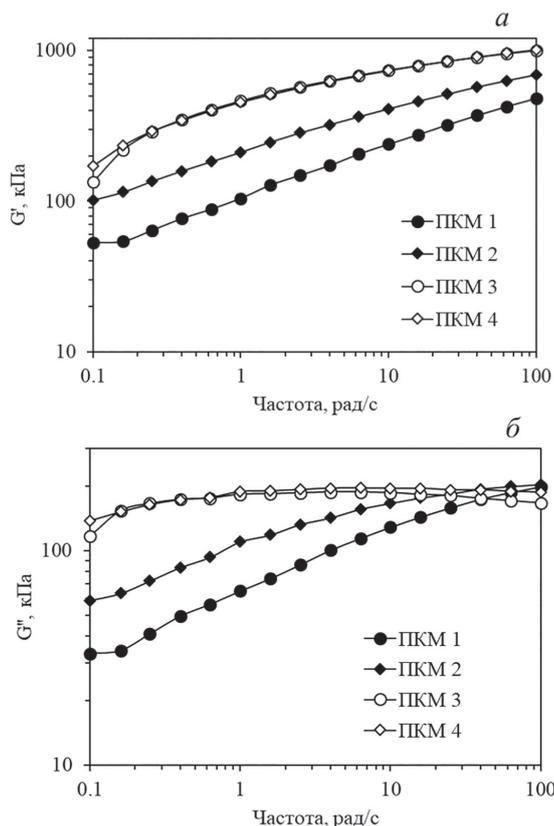


Рис. 2. Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (а) и модуля потерь  $G''$  (б) при 180°C.

#### Частотные зависимости комплексной вязкости $\eta^*$

На рис. 3 представлены частотные зависимости комплексной вязкости  $\eta^*$  при 180°C. Видно, что для всех образцов с увеличением частоты  $\eta^*$  уменьшается. Это является типичной характеристикой жидкости, «разжижающейся» при сдвиге (неньютоновский отклик). Ньютоновский отклик означает неизменность вязкости при изменении частоты, чего здесь не наблюдается. Образцы с добавлением СО-4 демонстрируют большие значения вязкости во всем диапазоне частот, что говорит об ухудшении технологичности материала, следовательно, и их экструзируемости.

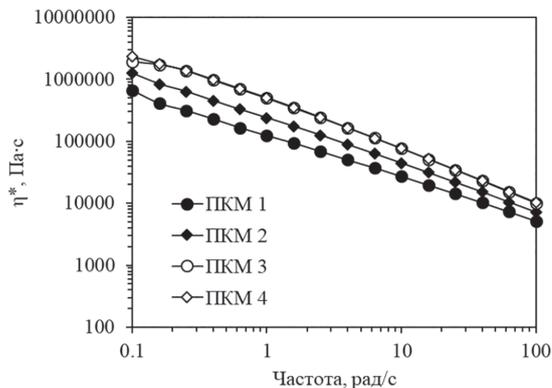


Рис. 3. Частотные зависимости комплексной вязкости  $\eta^*$  при 180°C.

#### Частотные зависимости тангенса угла потерь $\tan(\delta)$

На рис. 4 представлены частотные зависимости тангенса угла потерь  $\tan(\delta)$  при 180°C. Для начала стоит отметить, что все образцы во всем диапазоне частот демонстрируют значение  $\tan(\delta)$  меньше 1, а так как  $\tan(\delta) = G''/G'$ , то в материалах преобладают упругие свойства. При низких частотах до 1 рад/с значение  $\tan(\delta)$  для образцов с добавлением СО-4 уменьшается очень резко, и при частотах больше 0,2 рад/с становится ниже, чем для образцов без СО-4. Это указывает на то, что ПКМ с добавлением СО-4 быстрее теряет свою вязкость, тогда как для ПКМ без СО-4 это происходит относительно плавно.

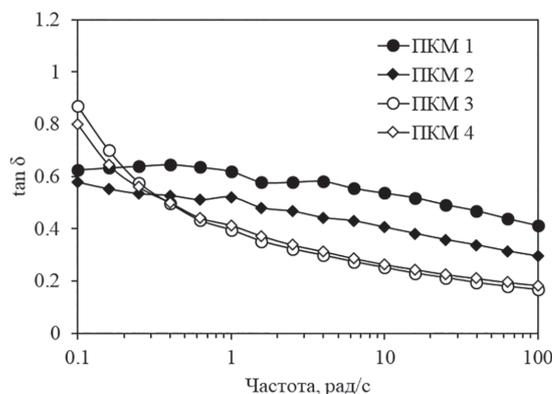


Рис. 4. Частотные зависимости тангенса угла потерь  $\tan(\delta)$  при 180°C.

#### Кривые Хана в зависимости от температуры

В ходе эксперимента кривые Хана были построены при трех разных температурах: 170°C, 180°C и 190°C при изменении массового содержания ПЭНД. Как показано на рис. 5 и 6, наклоны кривых Хана для всех образцов при всех температурах больше 1 (наклон 1 в графике указан черной пунктирной линией), поэтому упругие свойства занимают доминирующее положение в смесях. Стоит отметить, что кривые Хана также являются частотной характеристикой, так как строятся на основе зависимостей  $G'$  и  $G''$  от частоты сдвига.

Для образцов без добавления СО-4 кривые Хана являются линейными при низких частотах, при этом зависимости от температуры и состава не сильно расходятся. При высоких частотах кривые Хана начинают демонстрировать небольшую нелинейность. Исходя из этого, можно предположить, что данные ПКМ являются в большей степени гомогенными.

Кривые Хана для образцов с добавлением СО-4 являются нелинейными, причем наблюдается заметное различие в зависимостях

от температуры и от состава. Это означает, что в материале присутствует сильное фазовое разделение и компоненты реологически не совмещаются.

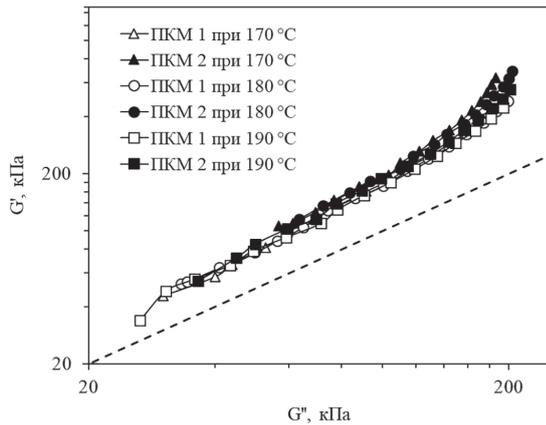


Рис. 5. Кривые Хана при температурах 170°C, 180°C и 190°C для ПКМ 1 и ПКМ 2.

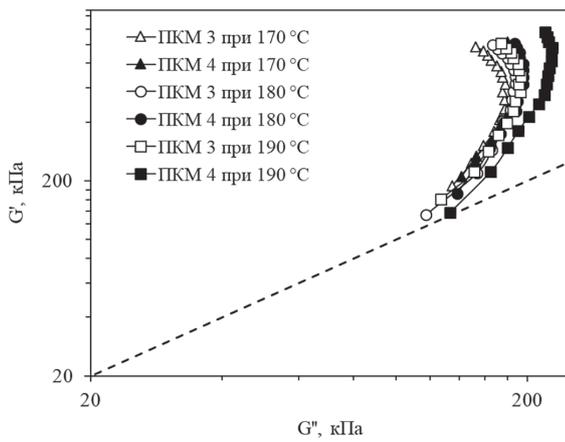


Рис. 6. Кривые Хана при температурах 170°C, 180°C и 190°C для ПКМ 3 и ПКМ 4.

#### Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований ПКМ на основе СВМПЭ установлено, что добавление к исходным смесям 0,5 масс.% стабилизатора СО-4 сильно влияет на их реологическое поведение и, соответственно, экструзируемость. Для образцов с добавлением СО-4 во всем диапазоне частот значение  $G'$  выше, что свидетельствует об изменении конформации макромолекулярных цепей.

ПКМ с добавлением СО-4 демонстрируют большие значения комплексной вязкости  $\eta^*$  во всем диапазоне частот, следовательно, происходит ухудшение их технологичности. При этом для всех исследованных образцов во всем диапазоне частот значение тангенса угла потерь  $\tan(\delta)$  меньше 1, т.е. в материалах преобладают упругие напряжения.

Исходя из кривых Хана было показано, что после добавления к образцам СВМПЭ+ПЭНД+СК стабилизатора СО-4 проявляется сильное фазовое разделение и компоненты реологически не совмещаются. Это приводит к потере способности перерабатываться методом экструзии.

Исследование ПТР показало, что образцы СВМПЭ+ПЭНД+СК после добавления СО-4 теряют свою текучесть, что, в свою очередь, хорошо согласуется с результатами реологических исследований, полученных с использованием RPA 2000.

Таким образом установлено, что стабилизатор СО-4 не подходит для рассмотренной полимерной композиции на основе СВМПЭ, содержащей ПЭ и стеариновую кислоту, т.к. повышает вязкость и упругость системы. В связи с этим необходимо продолжение исследований по подбору совместимых компонентов с целью разработки климатически стойких экструзируемых материалов на основе СВМПЭ.

#### Литература

- Chen X., Wang X., Cao C., Yuan Z., Yu D., Li F., Chen X. Elongational Flow Field Processed Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Polypropylene Blends with Distinct Interlayer Phase for Enhanced Tribological Properties // *Polymers*. 2021. V. 13. №12. – P. 1933. doi.org/10.3390/polym13121933.
- He S., He H., Li Y., Wang D. Effects of maleic anhydride grafted polyethylene on rheological, thermal, and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene/poly (ethylene glycol) blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. №43. DOI:10.1002/app.42701.
- Li Y., He H., Ma Y., Geng Y., Tan J. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2019. V. 2. №1. – P. 51. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.08.004.
- Gamna F., Spriano S. Vitamin E: A review of its application and methods of detection when combined with implant biomaterials // *Materials*. 2021. V. 14. №13. – P. 3691. https://doi.org/10.3390/ma14133691.
- Панин С.В., Корниенко Л.А., Буслевич Д.Г., Донцов Ю.В., Бочкарева С.А., Алексенко В.О. Разработка составов экструзируемых полимер-полимерных СВМПЭ-композиций для технологий аддитивного производства // *Современные наноматериалы*. 2020. – С. 82–106.
- Petukhova E.S., Fedorov A.L. Investigation of the climate resistance of stabilized polyethylene composite materials // *Procedia Structural Integrity*. 2019. V. 20. – P. 75.
- Han C.D., Kim J. Rheological technique for determining the order-disorder transition of block copolymers // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1987. V. 25. №8. – P. 1741. doi.org/10.1002/polb.1987.090250815.
- Han C.D., Chuang H.K. Criteria for rheological compatibility of polymer blends // *Journal of applied polymer science*. 1985. V. 30. №11. – P. 4431. doi.org/10.1002/app.1985.070301118.
- Гоголева О.В., Петрова П.Н., Федоров А.Л., Кондаков М.Н., Колесова Е.С. Разработка экструзируемых композиций на основе СВМПЭ // *Вопросы материаловедения*. 2022. №4 (112). – С. 77–82. doi.org/10.22349/1994-6716-2022-112-4-77-82.
- Колесова Е.С., Гоголева О.В., Петрова П.Н. Разработка ПКМ на основе СВМПЭ с высокой стабильностью свойств в условиях резко-континентального климата // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2021. Т. 26. №4. – С. 122–131.
- Liu L., Zhao H., Wang F., Xue P., Tian J. Rheological behavior and flow instability in capillary extrusion of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/high-density polyethylene/nano-SiO<sub>2</sub> blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. V. 136. №26. – P. 47713. doi.org/10.1002/app.47713.
- Bhusari S.A., Sharma V., Bose S., Basu B. HDPE/UHMWPE hybrid nanocomposites with surface functionalized graphene oxide towards improved strength and cytocompatibility // *Journal of the Royal Society Interface*. 2019. V. 16. №150. – P. 20180273. doi.org/10.1098/rsif.2018.0273.
- Li Y., He H., Ma Y., Geng Y., Tan J. Rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high density polyethylene/polyethylene glycol blends // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2019. V. 2. №1. – P. 51. doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.08.004.
- Chen X., Wang X., Feng Y., Qu J., Yu D., Cao C., Chen X. Enhancing Chain Mobility of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene by Regulating Residence Time under a Consecutive Elongational Flow for Improved Processability // *Polymers*. 2021. V. 13. №13. – P. 2192. doi.org/10.3390/polym13132192.
- Zhang X., Tan Y., Li Y., Zhang G. Effect of OMMT on microstructure, crystallisation and rheological behaviour of UHMWPE/PP nanocomposites under elongation flow // *Plastics, Rubber and Composites*. 2018. V. 47. №7. – P. 315. doi.org/10.1080/14658011.2018.1491718.