

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТРУБНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ¹

Семенова Е.С., Саввинова М.Е., Давыдова М.Л.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск
email: evgspar@rambler.ru*

Гайнуллин Н.С., Бобрешова Е.Е., Валиева Н.Н.

ОАО «Казаньоргсинтез»

В данной статье исследовано влияние углеродных волокон различной химической природы при небольших степенях наполнения на технологические свойства трубных марок полиэтиленов. Показано, что при небольших степенях наполнения полиэтиленов марок ПЭ80Б и ПЭ2НТ11 углеродными волокнами различных типов переработку композитов можно осуществлять на экструзионном оборудовании, так как введение выбранных наполнителей не оказывает существенного влияния на реологические характеристики полимера. Установлено, что химическая природа волокна оказывает существенное влияние на структуру полимера в композите.

Ключевые слова: углеродное волокно, трубная марка полиэтилена, вальцевание, экструзия, текучесть расплава, температура плавления, степень кристалличности

В настоящее время основным направлением расширения ассортимента полимерных материалов является разработка методов модифицирования полимеров на различных стадиях их получения и переработки. Полиэтилен (ПЭ) высокой плотности, являясь одним из основных материалов для изготовления трубопроводов различного назначения, занимает и одно из ведущих мест среди термопластов по разнообразию получаемых на его основе материалов.

Большое значение имеет возможность использования полиэтиленовых труб для строительства трубопроводных систем различного назначения – водоснабжения, мелиорации, канализации и газораспределения в условиях Севера. Применение металлических труб для этих целей в мировой практике уже давно признано неэффективным. Кроме того, в отличие от металлических труб, полиэтиленовые трубы могут противостоять таким негативным факторам, которые обусловлены климатическими особенностями и наличием многолетней мерзлоты – низкие температуры, большие амплитуды суточных перепадов температур, возможность замерзания воды в трубах, воздействия пучений грунтов и морозобой-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-98503).

ных трещин. Однако, существующие трубные марки полиэтиленов (ПЭ) отечественного и зарубежного производства имеют существенный недостаток – низкие показатели механической прочности, тогда как к трубным материалам, эксплуатирующимся в таких экстремальных условиях, наиболее жесткие требования предъявляются именно к их механическим характеристикам.

Одним из возможных способов повышения механической прочности, трещиностойкости и ударной вязкости полимерных материалов является их модификация углеродными волокнами. Благодаря уникальным прочностным свойствам, стойкости к атмосферным воздействиям и химическим реагентам волокнистые наполнители используются для комплексного улучшения физико-механических свойств композиционных конструкционных материалов.

Выбор углеродного волокна для армирования трубных марок полиэтилена представляется перспективным, так как именно в этих изделиях желательно проявление анизотропных свойств, когда в продольном сечении необходима повышенная гибкость, а в поперечном – высокая прочность материала. Однако следует учитывать, что механизм действия на полимерную матрицу в первую очередь будет определяться химической природой волокна. Введение углеродных волокон в трубных технологиях представляет сложную технологическую проблему. Объемная доля армирующих волокон обычно не превышает 65 % [1]. Крупнотоннажный выпуск полимерных труб на экструзионном оборудовании с высокой степенью наполнения представляется невозможным. Это служит предпосылкой для возможности получения материалов только при небольших степенях наполнения полимерной матрицы углеродными волокнами.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияние углеродных волокон различной химической природы при небольших степенях наполнения на технологические свойства трубных марок полиэтиленов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись 2 марки трубного полиэтилена – ПЭ80Б и ПЭ2НТ11, модифицированные углеродными волокнами 2-х типов (рис. 1) – УВИС АК-П (волокнистый материал на основе гидратцеллюлозных волокон) и УКН-М (волокнистый материал на основе полиакрилнитрильного волокна), производства ООО «НПЦ» УВИКОМ.



Рисунок 1. Углеродные волокна (x50): а) УВИС АК-П; б) УКН-М

В расплав базового полимера также вводился термостабилизатор Irganox B225FF, который представляет собой бинарную стабилизирующую систему Irganox 1010 (пентаэритрил-тетраakis [3-(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)-пропионат]) и Irgafos 168 (трис[(2,4-ди-трет.бутил-фенил)-фосфит]) в соотношении 1:1.

Композиции были получены на лабораторных вальцах путем последовательного введения в расплав базового ПЭ термостабилизатора (0,25 %) и модифицирующих добавок в количестве 0,05, 0,1, 0,5 и 1 %. Для проведения сравнительных исследований в аналогичных условиях были изготовлены образцы из ПЭ80Б и ПЭ2НТ11, с термостабилизатором и без него. Для выявления возможности использования вводимых наполнителей в качестве термостабилизатора изготавливались композиции, не содержащие в своем составе Irganox B225FF.

Переработка материалов производилась при следующих условиях:

Условия вальцевания ПЭ80Б:

- температура переднего валка – 170 °С,
- температура заднего валка – 164 °С,
- время смешения – 10 мин.

Условия вальцевания ПЭ2НТ11:

- температура переднего валка – 176 °С,
- температура заднего валка – 166 °С,
- время смешения – 10 мин.

В работе было исследовано влияние модифицирующих волокнистых добавок на температуру плавления и степень кристалличности полимерного связующего методом DSC на приборе фирмы «NETZCH» DSC 204 F1 Phoenix.

Показатель текучести расплава (ПТР) при различных нагрузках измеряли на пластометре ИИРТ-А. Плотность определяли флотационным методом по ГОСТ 15139-69.

Смешение, прессование, исследования ПТР и плотности образцов полиэтиленов с волокнами проведены в центральной лаборатории объединения (ЦЛЮ) ОАО «Казаньоргсинтез».

Обсуждение результатов

В первую очередь исследовано влияние углеродных волокон различной химической природы на температуру плавления полиэтиленов. ДСК-исследования композитов на основе ПЭ80Б и ПЭ2НТ11, содержащих 0,5 мас. % волокон представлены на рисунках 2 и 3. Установлено, что введение углеродных волокон практически не влияет на температуру плавления базовых марок полиэтилена.

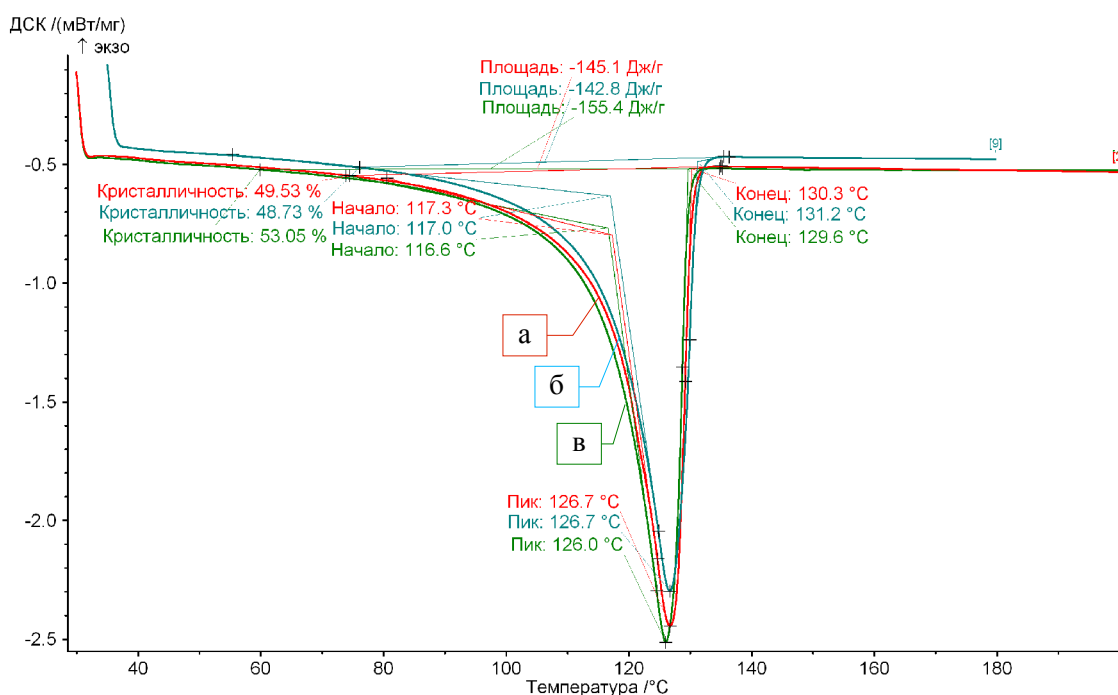


Рисунок 2. ДСК-кривые:

- а) базовый ПЭ 80Б+ Irganox B225FF (0,25 %);
- б) ПЭ80Б+ Irganox B225FF+УВИС (0,5 %);
- в) ПЭ80Б+ Irganox B225FF+УКН (0,5 %).

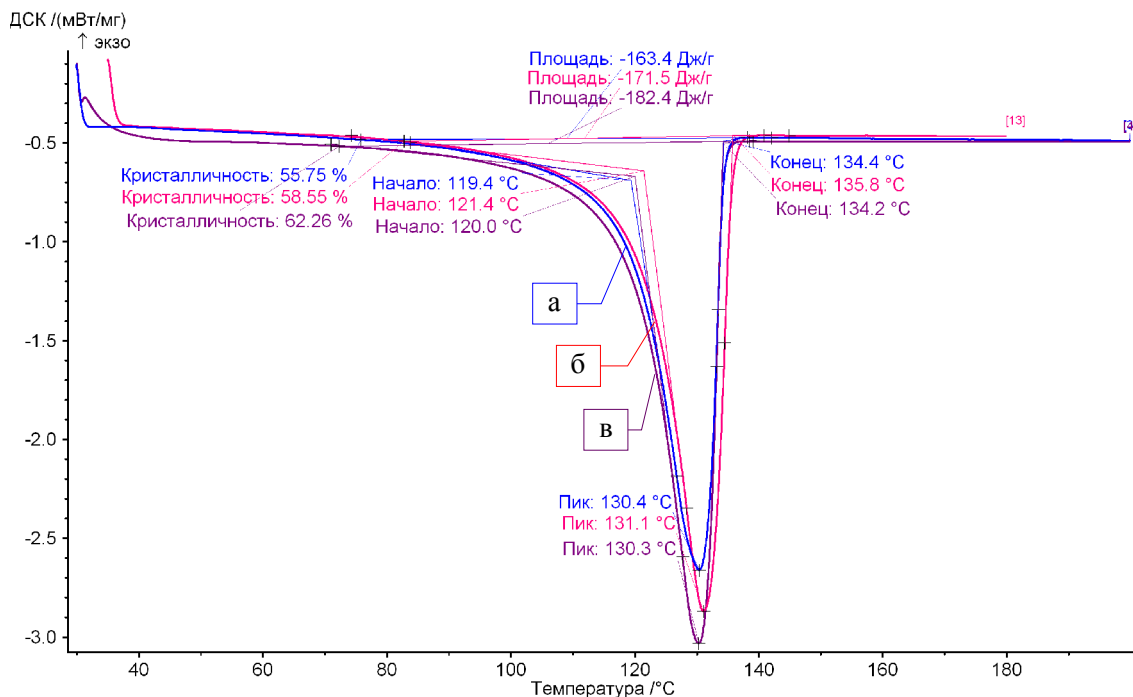


Рисунок 3. ДСК-кривые:

- а) базовый ПЭ2НТ11+ Irganox B225FF (0,25 %);
- б) ПЭ2НТ11+ Irganox B225FF+УВИС (0,5 %);
- в) ПЭ2НТ11+ Irganox B225FF+УКН (0,5 %).

В технологической практике для оценки вязкости расплава полимера применяют показатель текучести расплава (ПТР). ПТР характеризует реологические свойства полимера, в том числе границы рекомендуемых технологических параметров процесса переработки. Известно [2], что для достижения наилучшего сочетания свойств с оптимальной перерабатываемостью ПНД должен иметь такие низкие показатели текучести расплава (ПТР) и высокие значения $\text{ПТР}_{21,6}/\text{ПТР}_5$, как это возможно.

Результаты исследования (ПТР) при нагрузках 5 и 21,6 кг, а также соотношение $\text{ПТР}_{21,6}/\text{ПТР}_5$ приведены в таблице 1.

Анализ данных, показал, что концентрация добавок не оказывает существенного влияния на ПТР полиэтилена марки ПЭ80Б, содержащего термостабилизатор.

При переработке модифицированного ПЭ80Б в отсутствие термостабилизатора, снижение значений ПТР при нагрузке 5 кг составляет от 8 до 27 % в зависимости от типа волокна по сравнению с образцами, содержащими стабилизатор. В высокомолекулярной части полимера эти изменения не так значительны, при

этом в присутствии добавки УВИС АК-П, ΔПТР при нагрузке 21,6 кг составляет 11 %, что соответственно в 2,5 раза ниже, чем у стандартного образца. В случае УКН-М данный показатель на 6 % выше, чем у стандартного образца.

Анализ ПТР композиций, полученных на базе ПЭ2НТ11, показал, что изменение ПТР при переработке с добавками и термостабилизатором также в основном находится на уровне стандартного образца. Можно отметить лучшие показатели ΔПТР при нагрузке 5 кг в композициях с добавлением 0,1 % УКН-М.

Таблица 1

Реологические характеристики и плотность базовых марок ПЭ и композитов на их основе, содержащих волокнистые наполнители

Наполнитель	Состав композиции	Концентрация наполнителя, %	ПТР, г/10 мин /ΔПТР, % при нагрузке		ПТР _{21,6} /ПТР ₅	ρ, г/см ³
			5 кг	21,6 кг		
ПЭ80Б			0,75	10,9	14,5	-
ПЭ80Б+ Irganox B225FF			0,45/40	7,9/27	17,5	0,9375
УВИС АК-П	ПЭ80Б+Irganox B225FF-0,25 %+ наполнитель	0,05	0,46/39	8,1/26	17,6	0,9373
		0,1	0,47/39	8,1/26	17,2	0,9374
		0,5	0,47/37	8,1/26	17,2	0,9380
		1,0	0,47/37	8,0/27	17,0	0,9388
	ПЭ80Б+ наполнитель	0,5	0,39/48	9,7/11	24,9	0,9383
УКН-М	ПЭ80Б+Irganox B225FF-0,25 %+ наполнитель	0,05	0,45/40	8,0/27	17,8	0,9380
		0,1	0,44/41	8,0/27	18,2	0,9388
		0,5	0,46/39	8,2/25	17,8	0,9394
		1,0	0,43/43	7,8/28	18,1	0,9420
	ПЭ80Б+ наполнитель	0,5	0,25/67	7,3/33	29,2	0,9404
ПЭ2НТ11			0,20	7,2	36,0	-
ПЭ2НТ11+ Irganox B225FF			0,18/10	6,7/7	37,2	0,9474
УВИС АК-П	ПЭ2НТ11+Irganox B225FF-0,25 %+ наполнитель	0,05	0,17/15	6,4/11	37,6	0,9487
		0,1	0,18/10	6,4/11	35,5	0,9491
		0,5	0,17/15	6,5/10	38,2	0,9511
		1,0	0,17/15	6,4/11	37,6	0,9516
	ПЭ2НТ11+ наполнитель	0,5	0,19/5	8,5/-18	44,7	0,9514
УКН-М	ПЭ2НТ11+Irganox B225FF-0,25 %+ наполнитель	0,05	0,17/15	6,5/10	38,2	0,9488
		0,1	0,19/5	6,4/11	33,7	0,9490
		0,5	0,18/10	6,4/11	35,5	0,9504
		1,0	0,17/15	6,5/10	38,2	0,9520
	ПЭ2НТ11+ наполнитель	0,5	0,16/20	7,5/-4	46,9	0,905

Переработка ПЭ2НТ11 с выбранными наполнителями в отсутствие термостабилизатора, как видно из таблицы 1, сопровождается процессом деструкции в области высоких молекулярных масс, так как ПТР при нагрузке 21,6 кг при переработке увеличивается на 18,4 %, соответственно.

Таким образом, установлено, что введение добавок при переработке базового ПЭ80Б и ПЭ2НТ11 в присутствии термостабилизатора не оказывает существенного влияния на реологические характеристики полимера, а изменение показателя текучести расплава при этом находится на уровне стандартных композиций.

В отсутствие термостабилизатора при переработке ПЭ80Б и ПЭ2НТ11 с обеими добавками наблюдается более интенсивный процесс сшивки полимера, что свидетельствует о низких термостабилизирующих возможностях добавок в составе ПЭ80Б и ПЭ2НТ11.

Косвенной характеристикой сил межмолекулярного и адгезионного взаимодействия в системе полимер – наполнитель является плотность. В таблице 1 приведены значения плотности полученных композитов. Видно, что даже при небольших степенях наполнения полимерной матрицы углеродными волокнами значения плотности возрастают. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в полученных композитах формируется более плотная структура, т.е. углеродные волокна, по-видимому, изменяют морфологию полиэтиленов.

Исследования влияния волокнистых наполнителей на соотношение между кристаллической и аморфной фазами полиэтиленов в композите производилось методом ДСК. Установлено (рис. 2, 3), что выбранные волокнистые материалы действительно оказывают влияние на фазовое соотношение полиэтиленов. Причем волокно УКН-М повышает степень кристалличности только полиэтилена марки ПЭ2НТ11, а волокно УВИС АК-П повышает степень кристалличности обоих исследованных марок полиэтилена. В случае ПЭ80Б, его введение в полимерную матрицу приводит к повышению степени кристалличности на 3,5 %, а в случае ПЭ2НТ11 на 6,5 % по сравнению с исходными материалами. Увеличение исследуемого показателя свидетельствует о формировании в переходных областях граничного слоя полимера в композитах развитой кристаллической структуры, при этом структурирующая активность наполнителей проявляется, вероятно, в улучшении термодинамических условий кристаллизации молекулярных цепей в граничном слое полимер – углеродное волокно.

Заключение

Таким образом, показано, что при небольших степенях наполнения полиэтиленов марок ПЭ80Б и ПЭ2НТ11 углеродными волокнами различных типов переработку композитов можно осуществлять на экструзионном оборудовании, так как введение выбранных наполнителей не оказывает существенного влияния на реологические характеристики полимера. Однако необходимым условием получения композитов с заданным комплексом свойств является введение в их состав термостабилизатора Irganox-B225FF, так как показано, что при переработке как ПЭ80Б, так и ПЭ2НТ11 с выбранными углеродными волокнами без стабилизатора наблюдается более интенсивный процесс сшивки полимеров, что свидетельствует о низких термостабилизирующих способностях волокон.

Установлено, что химическая природа волокна оказывает существенное влияние на структуру полимера в композите. Так гидратцеллюлозное волокно марки УВИС АК-П приводит к повышению степени кристалличности обеих полимерных матриц, в то время как полиакрилонитрильное волокно марки УКН-М приводит лишь к небольшому увеличению степени кристалличности полиэтилена марки ПЭ2НТ11.

Литература

1. Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин и др. Углеродные волокна и углекомпозиты: Пер. с англ. / Под ред. Э. Фитцера. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
2. Ярулин Р.С., Сабиров Р.К., Вольфсон С.И., Кимельблат В.И. Полиэтилен: производство, рынок и перспективные направления переработки. – Казань, «Экс-пресс», 2003. – 192 с.