

ПРИМЕНЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА

Т.И. Игуменова¹, Н.Л. Клейменова², Е.С. Акатов², Г.В. Попов²

Кафедры: «Технология переработки полимеров» (1); «Управление качеством и машиностроительные технологии» (2), ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж; regant7@rambler.ru

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: показатель текучести расплава; полиэтилен; предел растяжения; толщина оболочки; труба полимерная; фуллерены; фуллеренсодержащий технический углерод.

Аннотация: Показано улучшение качества полимерных изделий модификацией свойств полиэтилена фуллеренсодержащим наполнителем. Установлено, что предварительное введение фуллеренсодержащего технического углерода в расплав полиэтилена обеспечивает лучшее распределение наполнителя в полимере, соответствующее повышение прочностных характеристик при последующей переработке, а также сохранение эксплуатационных свойств оболочки при изменении конструкционных параметров.

Актуальной задачей, определенной стратегическими направлениями развития химической промышленности РФ, является достижение уровня мировых стандартов качества продукции. Поиск новых способов улучшения свойств полимерных изделий создает необходимость разработки составов полимерных композиций с применением наполнителей или модификаторов, усиливающих свойства основной матрицы [1]. Как показано ранее [2, 3], введение в полимерную матрицу аллотропных форм углерода позволяет получить улучшенные физико-механические показатели ряда полимеров [4], таких как полиэтилен и поливинилхлорид.

Исследованы возможности применения фуллеренсодержащего технического углерода (ФТУ) для повышения эксплуатационных характеристик изделий из полиэтилена, изучение влияния малых добавок ФТУ на технологию производства полимерных оболочек (труб) и стабильность процесса экструзии модифицированной композиции.

Проведены исследования влияния ФТУ на свойства полиэтиленов различного ряда. Фуллеренсодержащий технический углерод был получен по методу Кретчмера на ООО НФП «ЭСТИУМ» (Энергосберегающие технологии и углеродные материалы, Санкт-Петербург) с удельной поверхностью по БЭТ порядка 350 м²/г. Комплексный анализ смеси фуллеренов группы C₅₀—C₉₂, количество которых в ФТУ составляет 10 % масс., показал, что, по данным масс-спектрометрии на приборе МХ-1320 [5], смесь состоит из фракций в следующем соотношении: C₅₀—C₅₈ (14,69 %); C₆₀ (63,12 %); C₆₂—C₆₈ (5,88 %); C₇₀ (13,25 %); C₇₂—C₉₂ (3,06 %).

На первом этапе была экспериментально проведена проверка влияния способа ввода ФТУ в полиэтилен. Ввод наполнителя в полиэтилен осуществлялся разными способами. В первом случае происходило механическое перемешивание гранул полимера с ФТУ и последующая переработка литьем под давлением при температуре 190 °С. Во втором – непосредственный ввод ФТУ в расплав полиэтилена, его перемешивание в расплаве с последующей переработкой в дисковом экструдере. При первом способе получены неориентированные образцы, а при втором – образцы с продольной ориентацией.

Полученные смеси полимера с варьированием концентрации ФТУ в интервале 0,01...1,5 масс. ч. на полимер были проанализированы по основным физико-механическим показателям. Результаты по прочности при разрыве представлены на рис. 1.

Таким образом, при втором способе введения ФТУ в полимер прочность при разрыве возрастает почти в 1,5 раза (20...35 МПа), следовательно, смешение в расплаве более эффективно, а выбор метода переработки будет зависеть от показателя текучести расплава композиции.

При анализе зависимости показателя текучести расплава (ПТР) от концентрации ФТУ показано, что он уменьшается при повышении концентрации, то есть материал теряет способность течь. Анализ данных показал, что при увеличении концентрации ФТУ в полиэтилене ПТР уменьшается практически в 3 раза при достижении концентрации 1,0 % масс. ч. (рис. 2).

Таким образом, чтобы обеспечить необходимое повышение прочности полимера и сохранить технологические свойства композиции необходимо провести оптимизацию концентрации ФТУ по уровням прочность – текучесть расплава. В результате проведения полного факторного эксперимента 2^3 определена необходимая минимальная концентрация вносимого наполнителя, которая составила 0,603 % по массе к исходному полиэтилену. В качестве критерия оптимизации принято минимальное содержание ФТУ в связи с его высокой стоимостью.

Произведен расчет обобщенного показателя качества по формулам (1) – (3):

$$K = \frac{(Y_n - Y(x_1, x_2))^2}{Y_n^2}, \quad (1)$$

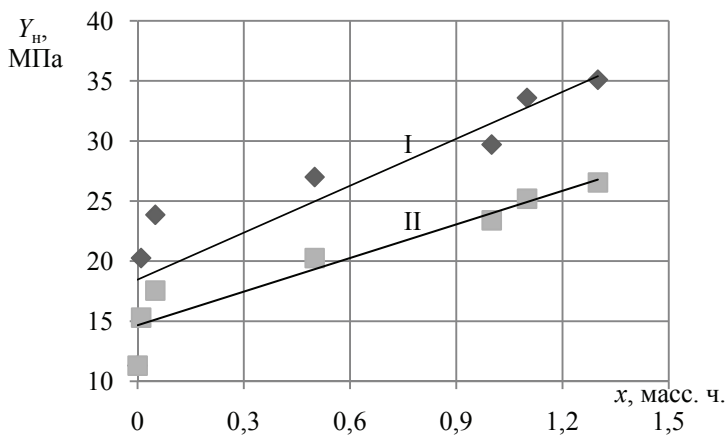


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве образцов полиэтилена, полученных смешением с ФТУ разными способами, от концентрации ФТУ:
I – механическое перемешивание с гранулами; II – перемешивание в расплаве

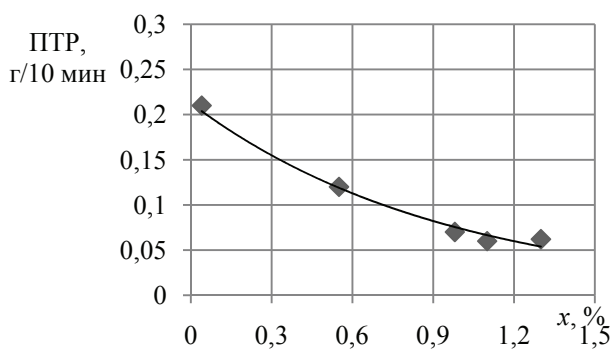


Рис. 2. Изменение ПТР в зависимости от концентрации ФТУ:

$$y = 0,212e^{-1,05x}; \quad R^2 = 0,968$$

где Y_H – нормативная прочность при разрыве; $Y_H = 15,5$ МПа; $Y(x_1, x_2)$ – расчетная прочность при разрыве $Y(x_1, x_2) = 38,67$ МПа,

$$\frac{\partial K}{\partial x_1} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial K}{\partial x_2} = 0. \quad (3)$$

Установлено, что для достижения прочности при разрыве 38,67 МПа оптимальные дозировки компонентов должны составлять: x_1 – концентрация смеси фуллеренов, в количестве 0,603 %; x_2 – концентрация аморфного тегулерода в полиэтилене, в количестве 6,553 %.

В производственных условиях были проведены испытания, в ходе которых изучено распределение величины показателя текучести расплава по кольцевому периметру полимерной оболочки при варьировании концентрации ФТУ. При этом кольцевой периметр разбивался на 16 секторов. В каждом из этих секторов проводили определение показателя текучести расплава по методике ИСО 1133–76 при 190 °С. На рис. 3 показан характер распределения ПТР в различных секторах периметра трубы.

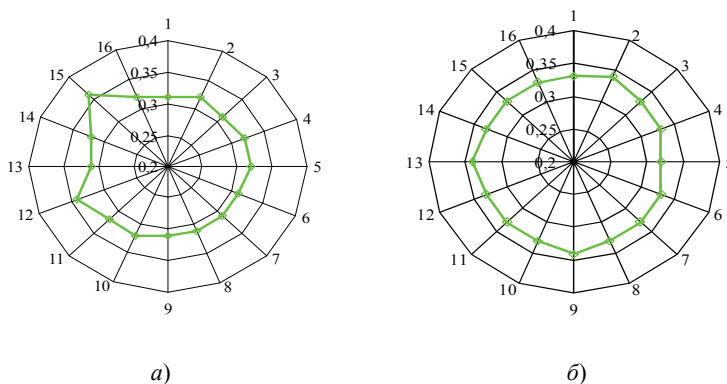


Рис. 3. Изменение показателя текучести расплава по периметру трубы:

а – чистый ПЭ; б – ПЭ с ФТУ

На основе проведенных испытаний установлено, что при добавлении ФТУ в полиэтилен показатель текучести расплава по периметру трубы более стабилен, чем в образце без ФТУ (см. рис. 3). Это явление можно объяснить упорядочением структуры полимера по массе. Также показано, что ПТР равномерно снижается по всему диаметру оболочки по следующим зависимостям (рис. 4), что можно использовать для корректировки технологических параметров экструзии. Исходя из величины ПТР, в случае с наполненным полиэтиленом можно рекомендовать использовать для изготовления оболочек двухшнековый экструдер, который обеспечит не только параметры переработки, но и дополнительную гомогенизацию ФТУ в расплаве.

При испытании опытных образцов на растяжение наряду с повышением прочности полиэтилена на 50–80 % наблюдается и значительное увеличение относительного удлинения в отличие от образца без добавки ФТУ. На основании анализа полученных реологических характеристик полиэтилена различных марок, модифицированных ФТУ, можно предположить, что фуллерены образуют своеобразные физические структуры – «узлы», которые упорядочивают кристаллическую структуру полимера. Вокруг «узлов» формируются вторичные образования – «пачки» – кластеры с определенным уровнем функциональности, которые при приложении нагрузок способствуют быстрому «разворачиванию» фибриллярных структур полиэтилена. Подобные кластеры являются многофункциональными узлами сетки физических связей полимерной матрицы. Функциональность такого узла F , то есть количество выходящих из него полимерных цепей, можно оценить

$$F = \frac{2G_{\infty}}{kTV_{\text{кл}}} + 2, \quad (4)$$

где G_{∞} – равновесный модуль сдвига; k – постоянная Больцмана; $V_{\text{кл}}$ – объем кластера, 10^{-27} м^{-3} .

При растяжении полимера «пачки» разворачиваются, и по числу развернувшихся складок $f \geq 2$ можно оценить модифицирующее действие добавки. Для расчета числа складок, сформированных в узле, применили следующее известное [2] соотношение:

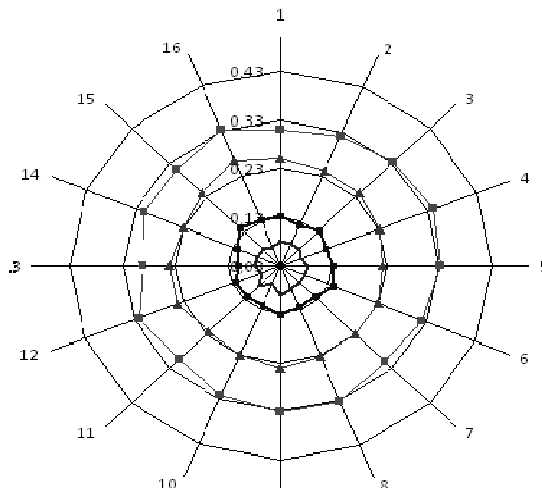


Рис. 4. Изменение ПТР в зависимости от концентрации ФТУ, %:
 —■— 0,01; —▲— 0,05; —●— 0,5; — 1

$$\frac{1}{\lambda_{\text{пр}}} = \frac{K}{f} + \frac{(1-K)^{0,5}}{n_{\text{ст}}^{0,5}}, \quad (5)$$

где $\lambda_{\text{пр}}$ – предел растяжения (относительное удлинение при разрыве); $n_{\text{ст}}$ – величина статистического сегмента полиэтилена, принята как константа, равная 225; K – степень кристалличности полимера.

При расчетах числа разворотов складок f по описанной модели с учетом экспериментальных значений $\lambda_{\text{пр}}$ показано, что увеличение предела растяжения при введении смеси фуллеренов обусловлено появлением степенной зависимости f от степени кристалличности полимера, в отличие от линейного характера этой же зависимости для полиэтилена без фуллеренов. Также показано, что степенная зависимость сохраняется в очень узком интервале концентраций фуллеренов, при этом их максимальная концентрация практически не влияет на f , чем можно объяснить упрочняющее (легирующее) влияние фуллеренов на свойства полимеров.

Таким образом, показана возможность получения полимерных материалов с улучшенными прочностными свойствами с применением ФТУ. Выявлена необходимость корректировки режимов переработки наполненного полиэтилена в связи с изменением показателя текучести расплава. С учетом увеличения прочности смеси полиэтилена с ФТУ возможен пересчет конструкционных параметров полимерных оболочек с уменьшением толщины на 15–20 % с сохранением эксплуатационных характеристик.

Список литературы

1. Козлов, Г.В. Структурный выбор наполнителей для нанокompозитов с полимерной матрицей [Электронный ресурс] / Г.В. Козлов, Г.Б. Шустов, Ю.Г. Яновский // Электрон. науч. журн. Исследовано в России. – 2005. – Режим доступа : <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articlars/2005/129.pdf>. – Загл. с экрана.
2. Окатова, Г.П. Изменение кристаллической структуры и свойств полимерных материалов при микролегировании фуллереном C_{60} / Г.П. Окатова, Н.А. Свидинович // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. L, № 1. – С. 68–70.

Application Fullerene Containing Technical Carbon for Modification of Polyethylene Properties

T.I. Igumenova¹, N.L. Kleimenova², E.S. Akatov², G.V. Popov²

Departments: “Technology of Polymer Processing” (1); “Quality Management and Engineering Technologies” (2), Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh; regant7@rambler.ru

Key words and phrases: fullerenes; fullerene-containing carbon black; limit stretching; melt flow rate; polyethylene; thickness of the shell polymer tube.

Abstract: The paper shows the improvement of the quality of polymer products through the modification of the properties of fullerene-filled polyethylene. It is established that preliminary administration of fullerene carbon in the melt of polyethylene provides a better distribution of filler in the polymer, a corresponding increase in the strength characteristics during further processing, and preservation of operational properties of the shell when you change the design parameters.

Anwendung des fullerenerhaltenen technischen Kohlenstoffes für die Modifizierung der Polyäthyleneigenschaften

Zusammenfassung: Es ist die Verbesserung der Qualität der Polymererzeugnissen durch die Modifizierung der Polyäthyleneigenschaften mit Hilfe des fullerenerhaltenen Füllstoffes gezeigt. Es ist festgestellt, daß die Voreinführung des fullerenerhaltenen technischen Kohlenstoffes in die Polyäthylenschmelze die bessere Verteilung des Füllstoffes im Polymere, die entsprechende Erhöhung der Festigkeitscharakteristiken bei der Nachverarbeitung und auch die Erhaltung der Betriebseigenschaften der Hülle bei der Veränderung der Konstruktionsparameter gewährleistet.

Application du carbon technique contenant de fullerene pour la modification des propriétés du polyéthylène

Résumé: Est montrée l'amélioration des qualités des articles polymères par la modification des propriétés du polyéthylène par une charge contenant de fullerene. Est établi que l'application préalable du carbon technique contenant de fullerene dans la fonte du polyéthylène assure la meilleure répartition de la charge dans le polymère et l'augmentation des caractéristiques secondaires lors du traitement ultérieur ainsi que la conservation des propriétés d'exploitation de l'enveloppe lors du changement des paramètres de construction.

Авторы: *Игуменова Татьяна Ивановна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология переработки полимеров»; *Клейменова Наталья Леонидовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Управление качеством и машиностроительные технологии»; *Акатов Евгений Сергеевич* – аспирант кафедры «Управление качеством и машиностроительные технологии»; *Попов Геннадий Васильевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Управление качеством и машиностроительные технологии», ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж.

Рецензент: *Ткаченко Юрий Сергеевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Автоматизированное оборудование», ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», г. Воронеж.
