

УДК 678.7

DOI: 10.15372/KhUR20170612

Влияние молекулярной массы на строение и свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Т. Н. ТЕРЯЕВА¹, О. В. КОСТЕНКО¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{2,3}, М. О. ПИЛИН¹, Г. С. КОЗЛОВА², Л. М. ХИЦОВА²

¹Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,
Кемерово, Россия

E-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

E-mail: iccms@iccms.sbras.ru

³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: bic@catalysis.ru

(Поступила 25.08.17; после доработки 01.10.17)

Аннотация

Представлены результаты исследования влияния молекулярной массы на строение, свойства и поведение сверхвысокомолекулярного полиэтилена при термическом воздействии. Показано, что различие в физических и термических свойствах обусловлено различием в структуре полимера.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, молекулярная масса, структура, свойства, термическое поведение

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилен – многотоннажный полимер, который находит применение в различных отраслях промышленности благодаря относительной малотоксичности, высокой химической стойкости, достаточно широкому интервалу температур эксплуатации и хорошим технологическим свойствам, что позволяет получать из него обширный ассортимент продуктов различного назначения [1]. К существенным недостаткам полиэтилена относятся низкие показатели прочностных свойств, что, с одной стороны, приводит к образованию большого объема отходов при изготовлении изделий, а с другой стороны, – к быстрому износу изделий и переходу их в разряд отходов.

Один из путей решения проблемы повышения экологичности полиэтилена связан с увеличением молекулярной массы (ММ) полимера, что способствует увеличению прочностных показателей [2, 3]. Полимер с ММ до 500 000 относится к так называемому высокомолекулярному полиэтилену (ВМПЭ, или HMWPE – high-molecular-weight polyethylene), а начиная с ММ 500 000 а.е.м. и больше материал классифицируется уже как сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ, или UHMWPE – ultra-high-molecular-weight polyethylene). Сверхвысокая молекулярная масса и структура этого инженерного термопласта определяют его высокую прочность, твердость, низкий коэффициент трения, отсутствие перехода в вязкотекущее

состояние и др. [2, 4–7]. Благодаря этому из него можно получать изделия не только с высокими эксплуатационными свойствами, но и повышенным сроком эксплуатации, что уменьшает количество образующихся отходов потребления СВМПЭ и делает этот материал более экологичным по сравнению с полиэтиленами низкой, высокой и средней плотности.

С другой стороны, встает вопрос об экологической чистоте отходов изделий из СВМПЭ и методах их утилизации, в связи с чем требуется исследование химического строения и поведения полимера при термическом воздействии.

Из-за отсутствия перехода в вязкотекущее состояние переработка СВМПЭ в изделия проводится по специальной технологии “холодного” прессования с последующей термической обработкой. Наличие на рынке СВМПЭ с ММ, различающейся в несколько раз, а также скучные данные о свойствах этих материалов определяют актуальность изучения строения и структуры, определяющих как технологические параметры переработки, так и свойства формуемых изделий.

Цель данной работы – исследование влияния молекулярной массы на строение, свойства и поведение СВМПЭ при термическом воздействии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служили СВМПЭ с ММ 610 000 и 3 000 000 а.е.м., представляющие собой порошкообразные материалы белого цвета (производства ООО “Томскнефтехим”).

Насыпную плотность порошков полиэтилена определяли по ГОСТ 11035.1–93 “Пластmassы. Определение насыпной плотности формовочного материала, который просыпается через специальную воронку”, плотность по ГОСТ 15139–69 “Пластmassы. Методы опреде-

ления плотности (объемной массы)”; содержание влаги и летучих веществ – высушиванием.

Микроскопическое исследование формы и размеров частиц, наличия пустот в образцах проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA с энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения JED 2300. Образцы частиц наносились на двусторонний углеродный скотч, который закреплялся на алюминиевом предметном столике. Для контрастирования изображения поверхности на образцы производили напыление золотом. Микрофотографии поверхности образцов получены при помощи детектора вторичных электронов (SEI) и детектора отраженных электронов (BEC) при ускоряющем напряжении 5–30 кВ в формате JPEG с разрешением 1280×960 и 2560×1920 пикселей.

Термический анализ образцов проводился в открытых платиновых тиглях с использованием прибора SNA-409 PG. Масса образца 2.2 мг. Нагревание проводилось со скоростью 10 К/мин в потоке газовой смеси He (50 мл/мин)/O₂ (15 мл/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения технологических показателей СВМПЭ приведены в табл. 1. Видно, что исследуемые партии СВМПЭ представляют собой преимущественно крупнодисперсные порошки, причем СВМПЭ с ММ 610 000 а.е.м. содержит фракции средней дисперсности (размер частиц 10–40 мкм). Объемные характеристики СВМПЭ сопоставимы с аналогичными характеристиками полиэтилена высокой плотности. Различие в плотности исследуемых партий составляет 3.5 %, причем большую плотность имеет образец с меньшей молекулярной массой.

Особенностью полимерных материалов является способность к образованию надмоле-

ТАБЛИЦА 1

Технологические свойства СВМПЭ

ММ СВМПЭ, а.е.м.	Размеры частиц, мкм	$\rho_{\text{нас}}$, кг/м ³	$V_{\text{уд}}$, 10 ³ м ³ /кг	$\rho_{\text{ист}}$, кг/м ³
610 000	20–400	498±8	2.01	9598±21
3 000 000	40–600	472±2	2.12	9321±35

Примечание. $\rho_{\text{нас}}$, $\rho_{\text{ист}}$ – насыпная и истинная плотность СВМПЭ соответственно, кг/м³; $V_{\text{уд}}$ – удельный объем, м³/кг.

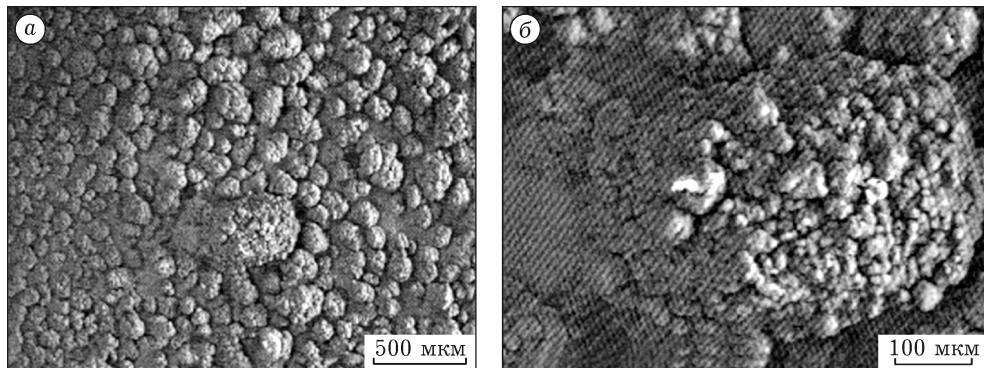


Рис. 1. Микрофотографии СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м.: а – общий вид; б – одиночная частица без напыления золота.

кулярных структур, строение которых обусловлено химическим строением макромолекулы, взаимодействием макромолекул между собой, а также процессами, протекающими при получении полимерных изделий, таких как кристаллизация, ориентация и др.

Структура вкупе с химическим строением и ММ определяет технологические и эксплуатационные характеристики полимера и изделий, получаемых из него. К прямым методам изучения структуры полимеров относится электронная и световая микроскопия, электронная, рентгеновская и световая дифрактометрия [3].

При исследовании структуры СВМПЭ с помощью сканирующего электронного микроскопа для СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м. получены микрофотографии общего вида полимера и одиночной частицы (рис. 1), а также поверхности частиц (рис. 2, 3) при различном увеличении. Для СВМПЭ с ММ 610 000 а.е.м. получены микрофотографии общего вида полимера и составляющих его частиц (рис. 4), а

также поверхности частиц полимера при различном увеличении (рис. 5).

Анализ полученных изображений показывает, что исследованные СВМПЭ с различной ММ состоят из частиц округлой формы, объединенных в агломераты. Размер частиц для СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м. находится в пределах 40–600 мкм, для ВСМПЭ с ММ 610 000 а.е.м. – 20–400 мкм (см. рис. 1, 4). Вид отдельных частиц (см. рис. 2, 5) указывает на глобулярную структуру полимера.

Глобулы представляют собой шаровидные частицы, которые состоят из агрегатов макромолекул и образуются в результате совместного скручивания нескольких макромолекул или “составляются” из отдельных скрученных макромолекул, присоединенных друг к другу. Свертывание цепных макромолекул в глобулы происходит при синтезе полимера в среде, не растворяющей образующийся продукт [3].

Анализ поверхности глобул СВМПЭ (см. рис. 3, 5) показывает наличие связи между

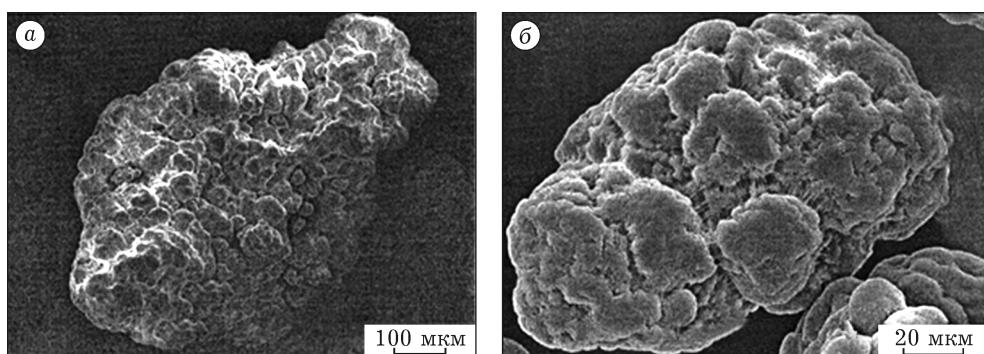


Рис. 2. Поверхность частиц СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м. с напылением золота при ув. 130 (а) и 750 (б).

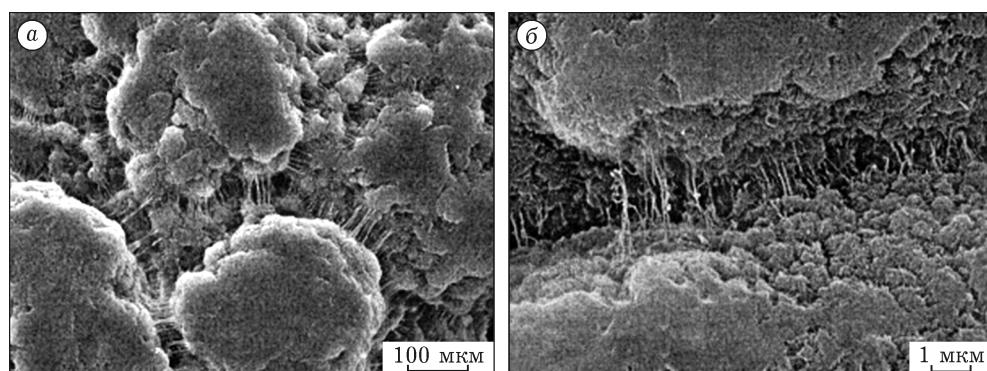


Рис. 3. Поверхность частиц СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м. при ув. 1500 (а) и 10 000 (б).

ними в виде “мостиков”, т. е. частицы имеют пространственную структуру, причем наиболее выражено наличие пространственных связей для СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м. имеет частицы больших размеров, в которых глобулы связаны между собой химическими связями в большей степени, чем СВМПЭ с ММ 610 000 а.е.м.

СВМПЭ относится к термопластичным полимерам, которые при термическом воздействии плавятся, а при дальнейшем повышении температуры начинают разлагаться с выделением продуктов деструкции (в нашем случае – термоокислительной), в результате чего ММ полимера снижается. Особенность поведения СВМПЭ при термическом воздействии состоит в том, что из-за высокой ММ полимер не плавится и не переходит в вязко-

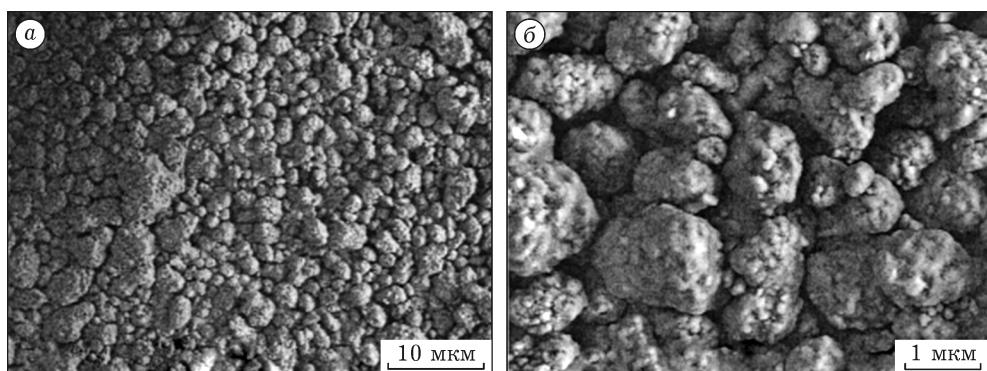


Рис. 4. Микрофотографии частиц СВМПЭ с ММ 610 000 а.е.м.: а – общий вид; б – отдельные частицы.

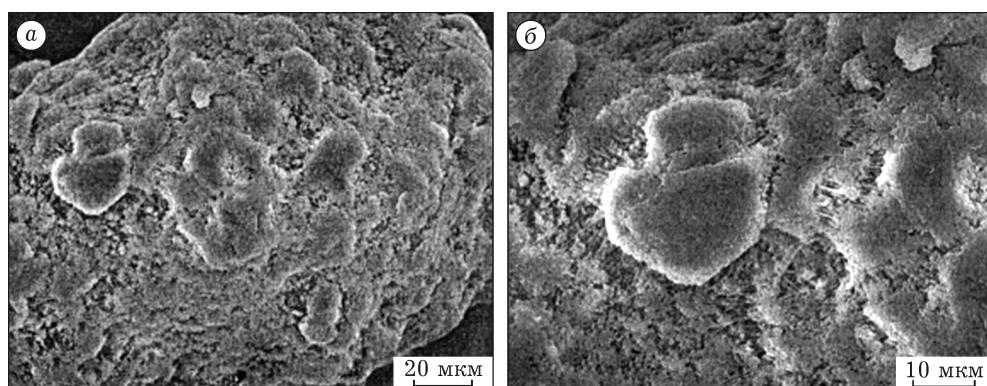


Рис. 5. Микрофотографии поверхности одиночных частиц СВМПЭ с ММ 610 000 при ув. 750 (а) и 1500 (б).

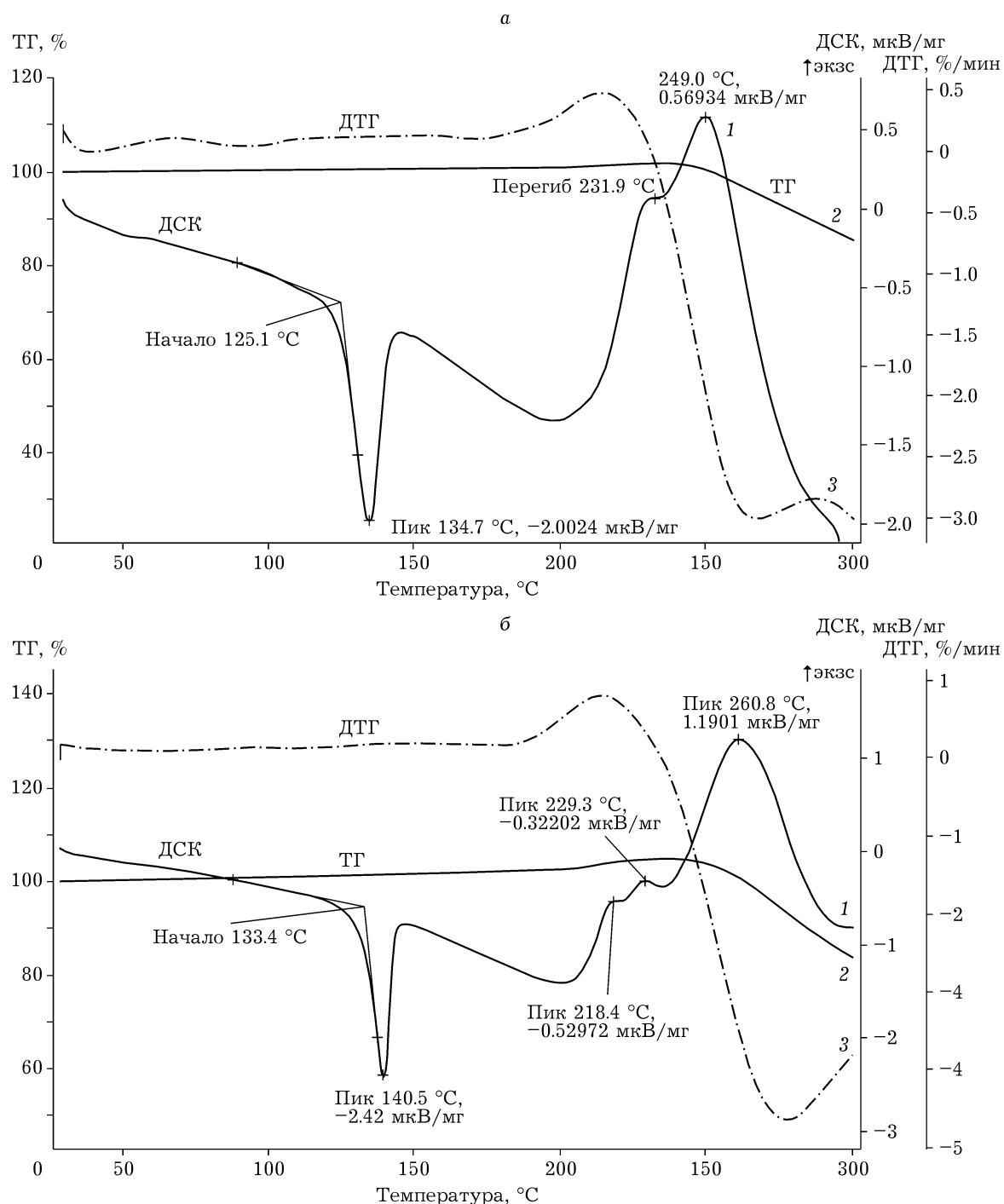


Рис. 6. Кривые ДСК частиц СВМПЭ с ММ 610 000 (а) и 3 000 000 а.е.м. (б): 1 – ДСК, 2 – ТГ, 3 – ДТГ.

текущее состояние. В то же время на кривой ДСК отмечается процесс, аналогичный процессу плавления, в виде эндотермического пика. Данный процесс квазиплавления связан с перестройкой структурных элементов полимера, переходом от упорядоченной структуры надмолекулярных образований к аморфной структуре.

Температурный интервал и тепловой эффект этого перехода увеличиваются с ростом ММ полимера (рис. 6, табл. 2).

Процесс формования изделий из рассматриваемых партий СВМПЭ, предусматривающий термическую обработку (спекание), необходимо проводить в пределах определенных температурных переходов, которые для

ТАБЛИЦА 2

Характеристики процесса квазиплавления СВМПЭ

ММ СВМПЭ, а.е.м.	Интервал температур процесса, °С		Теплота плавления, мкВ/мг
	Начало пика	Максимум пика	
3 000 000	133.6	140.5	-2.42
610 000	125.2	134.7	-2.00

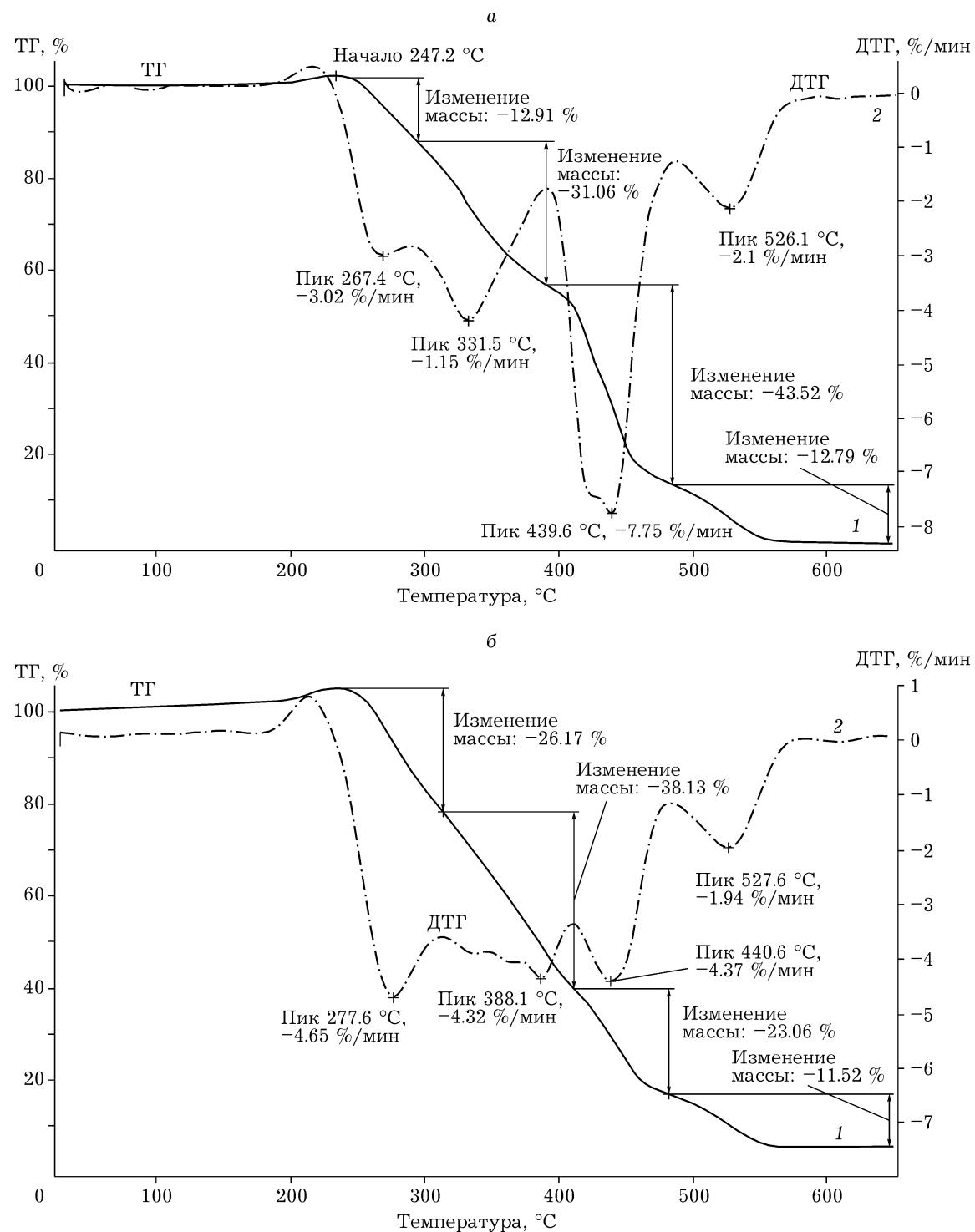


Рис. 7. Кривые ТГ (1) и ДТГ (2) частиц СВМПЭ с ММ 610 000 (а) и 3 000 000 а.е.м. (б).

ТАБЛИЦА 3

Характеристики процесса деструкции СВМПЭ

Этапы	ММ 610 000 а.е.м.		ММ 3 000 000 а.е.м.	
	Интервал температур, °C	Потеря массы, %	Интервал температур, °C	Потеря массы, %
1	249–290	13	260–314	26
2	290–390	31	314–413	38
3	390–484	43	413–483	23
4	484–600	12	484–600	12

СВМПЭ с ММ 610 000 а.е.м. составляют 125–145 °C, для СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м. – 133–150 °C. При температуре выше 215 °C начинается процесс окислительной деструкции полимера, на что указывают экзотермические пики на кривой ДСК и уменьшение массы образца вследствие выделения летучих продуктов. Соответственно, процесс термической обработки исследуемых партий СВМПЭ необходимо проводить в различных температурных диапазонах, переработка смеси марок СВМПЭ возможна только в интервале 133–145 °C. При температурах ниже 133 °C и выше 145 °C термическая обработка заготовок из смеси партий СВМПЭ приведет к получению некачественных изделий либо из-за неполного “псевдоплавления” партии с ММ 3 000 000 а.е.м., либо деструкции партии с ММ 610 000 а.е.м.

Окислительная деструкция партий СВМПЭ проходит в четыре этапа, различающихся скоростью реакции, как видно из данных рис. 7 и табл. 3. Общая потеря массы составляет 100 % для обеих партий СВМПЭ.

Для исследуемых партий наблюдаются различия в количественных характеристиках этапов процесса деструкции. Так, СВМПЭ с ММ 610 000 а.е.м. начинает разлагаться при более низких температурах, основная масса полимера разлагается в ходе второго и третьего этапов (потеря массы 74 % в интервале 290–484 °C). Четвертый этап процесса деструкции реализуется в одном и том же температурном интервале (484–600 °C) для обеих партий с одинаковой потерей массы (12 %). Для СВМПЭ с ММ 3 000 000 а.е.м. основная масса полимера разлагается на первом и втором этапах (потеря массы 64 % в интервале 260–413 °C).

Для оценки процессов, протекающих при деструкции СВМПЭ, а также токсичности образующихся продуктов предполагается дальнейшее исследование.

ВЫВОДЫ

1. СВМПЭ представляет собой дисперсный материал, состоящий из частиц округлой формы диаметром 20–400 мкм для полимера с ММ 610 000 а.е.м. и 40–600 мкм для полимера с ММ 3 000 000 а.е.м. Частицы имеют глобуллярную структуру, характеризующуюся связью глобул между собой “мостиками” с различной интенсивностью, что обуславливает различие в технологических и эксплуатационных свойствах.

2. Процесс квазиплавления имеет различные температурные границы для СВМПЭ с различной ММ, и эти различия в свойствах могут быть использованы для определения температурного интервала термообработки (спекания) изделий.

3. Процесс термической деструкции в присутствии кислорода также имеет различные температурные границы для исследованных партий СВМПЭ и сопровождается выделением газообразных продуктов. Термоокислительная деструкция СВМПЭ протекает в четыре этапа с различной для каждого этапа скоростью потери массы и температурными границами. Для СВМПЭ с ММ 610 000 а.е.м. основная потеря массы наблюдается в интервале 290–484 °C, с ММ 3 000 000 а.е.м. – в интервале 260–413 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Российская нефтехимия: на пути к импортозамещению. 08.12.2015 [Электронный ресурс] <http://www.rusenergy.com/ru/articles/articles.php?id=77086> (дата обращения 23.08.2017)
- 2 Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. / Под ред. И. Н. Андреевой, Е. В. Веселовской, Е. И. Наливайко. Л.: Химия, 1982. 80 с.
- 3 Андреева Н. И. Этилена полимеры // Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энц., 1977. Т. 3. С. 1002–1012.

- 4 Кулезнев В. Н., Шерышев В. А. Химия и физика полимеров. СПб.: Лань, 2014. 368 с.
- 5 Галибейев С. С., Хайруллин Р. З., Архиреев В. П. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2008. № 2. С. 50–55.
- 6 Сабсай О. Ю., Чалая Н. М. // Пласт. массы. 1992. № 1. С. 5–13.
- 7 Панин С. В., Корниенко Л. А., Пувадин Т. // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2011. № 12. С. 26–31.