

УДК 678.742.620

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЭВП

А.С.Джафаров, М.Д.Насибова, Б.Ш.Агаева, Г.С.Исрафилова

Научно-производственное предприятие «ПОЛИМЕРКОМПОЗИТ», г. Баку
Азербайджанский Институт Стандартов

Впервые разработан способ термомодификации базовых марок полиэтилена среднего давления (ПЭСД), основанный на кратковременном термическом (320-380°C) воздействии и позволяющий получить низкомолекулярный полимер с высокой плотностью, повышенными прочностными и реологическими свойствами, пригодный для изготовления методом литья под давлением тонкостенных деталей и изделий сложной конструкции.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, термомодификация, полиэтилен

Известно, что свойства полимерных материалов зависят, в основном от молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и структуры полимера. Однако на свойства полимеров значительное влияние оказывают также способы и режимы переработки их в изделия. Регулируя процессы переработки, можно изменять в той или иной степени свойства исходного материала.

Установлено, что повышение температуры литья полиэтилена среднего давления (ПЭСД), относящегося к ПЭВП, до 250°C ведет к понижению значений показателя текучести расплава (ПТР), разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) и значительному увеличению относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) полиэтилена, при этом диэлектрические свойства ПЭСД от условий литья не зависят.

Исследование влияния повышенных температур переработки на структуру и свойства ПЭСД показало, что с повышением температуры формования полиэтилена от 160°C до 260°C размеры сферолитов увеличиваются от 80 мкм до 240 мкм. Сферолиты, образованные при более высоких температурах и более быстром охлаждении, содержат значительное количество аморфной части, а сферолиты, образованные при более низких температурах и медленном охлаждении, меньше по размеру, но более

совершенны [1]. Выявлено, что с повышением температуры литья до 300-320°C σ_p для всех марок ПЭСД понижается на 34-40% по сравнению с его значением при 160°C, а ϵ_p , наоборот, достигает при этом своего максимального значения, превышая первоначальное в 18-20 раз (рис.1).

В интервале температур 320-340°C обнаруживается резкое увеличение ПТР, т.е. в данном температурном интервале начинаются интенсивные процессы образования низкомолекулярных фракций, присутствие которых снижает вязкость расплава полимера. С уменьшением молекулярной массы затрудняется молекулярная ориентация, а образовавшиеся при термодеструкции низкомолекулярные группировки оказывают на полимер пластифицирующее воздействие. Положительные результаты исследования дали основание разработать способ получения ПЭСД методом термического воздействия на его базовые марки с повышенным ПТР. Для этого была изготовлена специальная экструзионная установка, позволяющая подвергать расплав полиэтилена кратковременному воздействию повышенной температуры (310-340°C) с последующим охлаждением его и грануляцией. Для исследования были взяты различные базовые марки ПЭСД с ПТР от 0.6 до 12 г/10 мин.

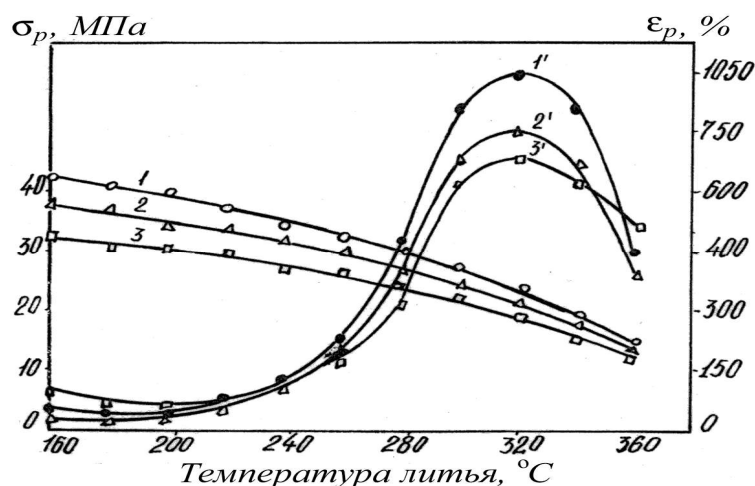


Рис. 1. Зависимость σ_p (1-3) и ε_p (1-3') ПЭСД марок 30309-040 (1,1'), 30409-060 (2,2'), 30509-100 (3,3') от температуры литья под давлением.

Термический метод модификации заключается в термообработке базовых марок ПЭСД в условиях ограниченного содержания кислорода при температуре 310-400°C в течение 120-250 с. Термомодифицированные марки ПЭСД (ТМ ПЭСД) представляют собой полимеры с ПТР от 2 до 100 г/10 мин., обладающие необходимыми свойствами ПЭСД с низким ПТР, из которого они получены, и намного

превосходят его по реологическим свойствам и перерабатываемости [1,2].

Анализ ИК-спектров (рис.2) ТМ ПЭСД в области полос 1700 см^{-1} (карбоксильная группа) и 3400 см^{-1} (гидроксильная группа) показал отсутствие окислительных процессов при термомодификации. Были замечены незначительные изменения в содержании метильных групп (1380 см^{-1}) и групп с этиленовой ненасыщенностью (910-990 см^{-1}).

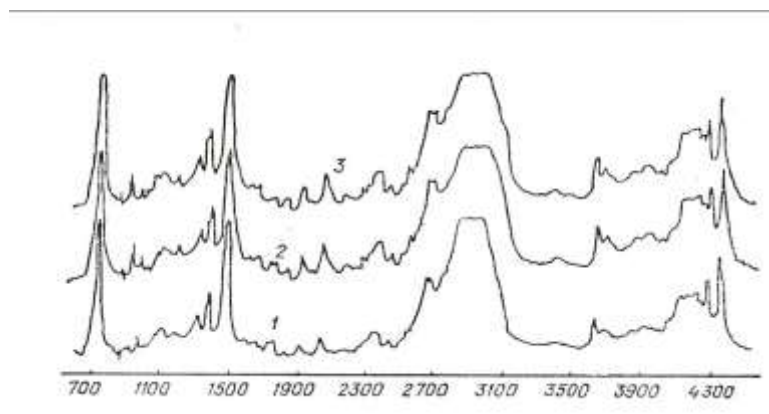


Рис.2. ИК-спектры исходного ПЭСД с ПТР=8 г/10 мин.(1) и термомодифицированного ПЭСД со значением ПТР, равным 8 (2) и 52 г/10 мин.(3).

Отсутствие термоокислительной деструкции у термомодифицированных образцов ПЭСД подтверждается также стабильностью диэлектрических свойств ТМ ПЭСД.

При термическом воздействии на полиэтилен происходит резкое сужение

молекулярно-массового распределения (ММР), поэтому при высокотемпературной экструзии появляется возможность получать новые марки ПЭСД с повышенным значением ПТР.

Установлено, что повышение температуры модификации до определенного

предела наряду с повышением ПТР приводит к увеличению плотности, прочности и модуля упругости ТМ ПЭСД. Повышение плотности с увеличением ПТР у ТМ ПЭСД объясняется понижением молекулярной массы полиэтилена и уменьшением длины макромолекул. Причиной повышения прочностных характеристик ТМ ПЭСД являются узкое ММР, однородность структуры и высокая степень кристалличности.

В результате исследований выбраны оптимальные условия термомодификации базовых марок ПЭСД, способствующие получению низкомолекулярного ПЭВП с улучшенными прочностными и диэлектрическими свойствами, сочетающим повышенную текучесть расплава и легкость

переработки при сравнительно низких температурах. В соответствии с ТУ 38-102.115 на опытном заводе Аз.Гос.НИИ «Олефин» были получены опытные партии ТМ ПЭСД с ПТР 12-80 г/10 мин. и пленки (ТУ 38-102.116), которые были применены при изготовлении многослойных фрагментов радиопрозрачных укрытий (РПУ) изделий 2 ДАГ-У, успешно функционирующие в последние 15-20 лет в реальных эксплуатационных условиях. Впервые были разработаны конструкции и изготовлены цельнолитьевые элементы фрагментов РПУ из труднообрабатываемых композиций ПЭВП, признанных специалистами перспективными для сооружения РПУ, эксплуатируемых в условиях ВУМ электромагнитной энергии[3,4].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гирченко А.Г., Джафаров А.С., Хоботов В.М. Физико-механические свойства полиэтилена среднего давления и его применение в радиотехнике. Киев: Наукова Думка. 1988. 184 с.
2. Джафаров А.С. Новые композиционные материалы на основе полиэтилена и продуктов его модифицирования. // Азерб.хим. журнал. 1998. № 1. С.44-47.
3. Джафаров А.С. Цельнолитьевые элементы конструкций радиопрозрачных укрытий. //Пластические массы. 2002. № 9. С.45-47.
4. Джафаров А.С. Научно-технические основы изготовления и применения полиэтиленовых конструкционных фрагментов РЭА и КРТН. // Пластические массы. 2008. № 7. С.45-50.

YÜKSƏK SİXLİQLİ POLİETİLENİN YÜKSƏK TEMPERATURLU MODİFİKASIYASI

A.S.Cəfərov, M.D.Nəşibova, B.Ş.Ağayeva, G.S.İsrafilova

İlk dəfə olaraq orta təzyiqli polietilenin (OTPE) struktur xüsusiyyətlərinin və əsas xassələrinin emal prosesinin texnoloji göstəriciləri (temperatur, təzyiq, vaxt) ilə korrelyasiya əlaqələri əsasında yüksək temperatur (320-380°C) şəraitində termiki modifikasiya üsulu ilə kiçik molekullu yüksək texnoloji və reoloji xassələrə, möhkəmliyə malik xüsusi təyinatlı məmulatların hazırlanması üçün vacib olan yeni yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) markaları alınmışdır.

Açar sözlər: yüksək sıxlıqlı polietilen, termiki modifikasiya, polietilen.

HIGH TEMPERATURE HDP (HIGH DENSITY POLYETHYLENE) MODIFICATION

A.S.Jafarov, M.D.Nasibova, B.Sh.Agayeva, G.S. Israfilova

A method of thermo-modification of basic grades of polyethylene of medium pressure (MPP) based on short-term thermal (320-380°C) effect has first ever been developed to obtain the low-molecular polymer with high density, heightened durable and rheological properties, fit for manufacture of molding method-based thin-walled parts and products of complex construction.

Keywords: high density polyethylene, thermo-modification, polyethylene

Поступила в редакцию 10.01.2012.