

УДК 678.7

## СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

**Т.Н. Теряева, д.т.н., доцент, О.В. Костенко, к.т.н.,  
З.Р. Исмагилов, д.х.н., профессор, М.О. Пилин, ассистент**

Кузбасский государственный технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

Одним из путей решения проблемы повышения экологичности полиэтилена является увеличение молекулярной массы (ММ) полимера, что приводит, в частности, к увеличению прочностных показателей [1-3]. Полимер с ММ до 500000 относится к т.н. высокомолекулярному полиэтилену (ВМПЭ или НМWPE – high-molecular-weight polyethylene) а начиная с 500000 а.е.м. материал классифицируется уже как сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ или УНМWPE — Ultra-high-molecular-weight polyethylene). Сверхвысокая молекулярная масса и структура этого инженерного термопласта определяет его высокую прочность, твёрдость, низкий коэффициент трения, отсутствие перехода в вязкотекучее состояние и др. [2,4-7]. Это позволяет 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, встаёт вопрос об экологической чистоте отходов изделий из СВМПЭ, методов их утилизации, что естественно требует изучения химического строения и поведения полимера при термическом воздействии.

В связи с отсутствием перехода в вязкотекучее 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 и в связи с недостаточной информацией о свойствах этих материалов, актуальным является изучение строения и структуры, определяющих как технологические параметры переработки, так и свойства формуемых изделий.

Целью данной работы явилось исследование влияния молекулярной массы (ММ) на строение, свойства и поведение сверхвысокомолекулярного полиэтилена при термическом воздействии.

Объектом исследования был взят СВМПЭ с ММ 610000 а.е.м. и СВМПЭ с ММ 3000000 а.е.м., представляющие собой порошкообразные материалы белого цвета, производства ООО «Томскнефтехим».

Методы исследования. Насыпную плотность порошков полиэтилена определяли по ГОСТ 11035.1-93 «Пластмассы. Определение насыпной плотности формовочного материала, который просыпается через специальную воронку», плотность по ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объёмной 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 золота. Микрофотографии поверхности образцов были получены при помощи детектора вторичных электронов (SEI) и детектора отражённых электронов (BEC) при ускоряющем напряжении 5-30кВ в формате JPEG с разрешением 1280 x 960 и 2560x1920 пикселей.

Термический анализ образцов проводился на приборе SNA-409 PG. Масса образца 2,2 мг. Нагревание проводилось со скоростью 10 К/мин в потоке газовой смеси He (50мл/мин): O<sub>2</sub> (15 мл/мин).

Результаты определения технологических показателей СВМПЭ представлены в таблице.

Таблица - Технологические свойства СВМПЭ

ММ СВМПЭ, а.е.м.	Размеры частиц, мкм	$\rho_{\text{нас}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$V_{\text{уд}} * 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$\rho_{\text{ист}}$ , кг/м <sup>3</sup>
610000	20–400	498±8	2,01	9598±21
3000000	40–600	472±2	2,12	9321±35

где  $\rho_{\text{нас}}$ ,  $\rho_{\text{ист}}$  – насыпная и истинная плотность СВМПЭ, кг/м<sup>3</sup>;  $V_{\text{уд}}$  – удельный объем, м<sup>3</sup>/кг.

Полученные данные показывают, что исследуемые партии СВМПЭ представляют собой преимущественно крупнодисперсные порошки, причём СВМПЭ ММ 610000 а.е.м. содержит фракции средней дисперсности (размер частиц от 10 до 40 мкм). Объёмные характеристики СВМПЭ соответствуют значениям аналогичным характеристикам ПЭВП. Различие в плотности исследуемых партий составляет 3,5%, причём большую плотность имеет образец с меньшей молекулярной массой.

Особенностью полимерных материалов является способность к образованию надмолекулярных 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. Прямыми методами изучения структуры полимеров

являются электронная и световая микроскопия, электронная, рентгеновская и световая дифрактометрия [3].

В данной работе исследование структуры СВМПЭ проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа. Фотографии частиц СВМПЭ с различной ММ представлены на рис. 1.

Анализ полученных изображений показывает, что исследованные образцы СВМПЭ с различной ММ состоят из частиц округлой формы, объединённых в агломераты.

Анализ поверхности глобул СВМПЭ (рис.1) показывает наличие связи между ними в виде «мостиков», т. е. частицы имеют пространственную структуру, причём наиболее выражено наличие пространственных связей для СВМПЭ ММ 3000000 а.е.м. Сравнение полученных данных для исследуемых партий показало, что СВМПЭ ММ 3000000 а.е.м. имеет частицы больших размеров, в которых глобулы связаны между собой химическими связями в большей степени, чем СВМПЭ ММ 610000 а.е.м.

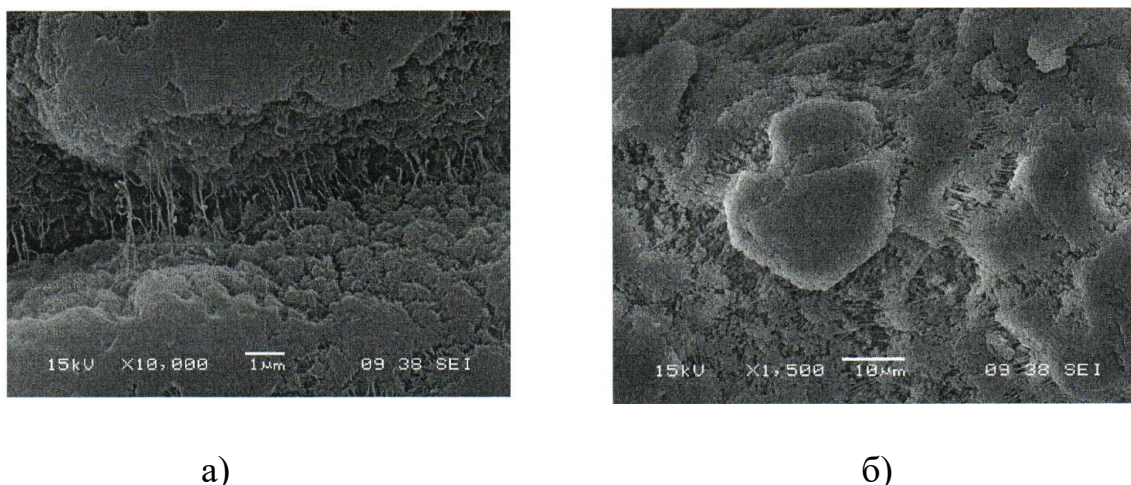


Рис.1. Микрофотографии поверхности одиночных частиц СВМПЭ  
а) – ММ 610000 а.е.м.; б) – ММ 3000000 а.е.м.

Термический анализ партий СВМПЭ проводился в открытых платиновых тиглях на приборе STA-409 PG. Масса образца 2,2 мг. Нагревание проводилось со скоростью 10 К/мин в потоке смеси He (50 мл/мин): O<sub>2</sub> (15 мл/мин).

Результаты исследования термического поведения образцов приведены на рис. 2,3.

Особенностью поведения СВМПЭ при термическом воздействии является то, что плавления полимера не происходит вследствие высокой молекулярной массы, и полимер не переходит в вязкотекучее (жидкое) 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.

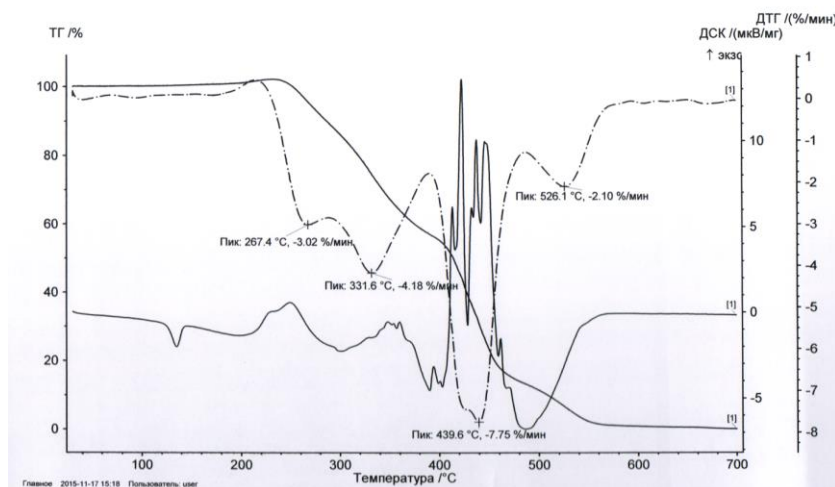


Рис. 2. Дериватограмма образца СВМПЭ с ММ 610000 а.е.м.

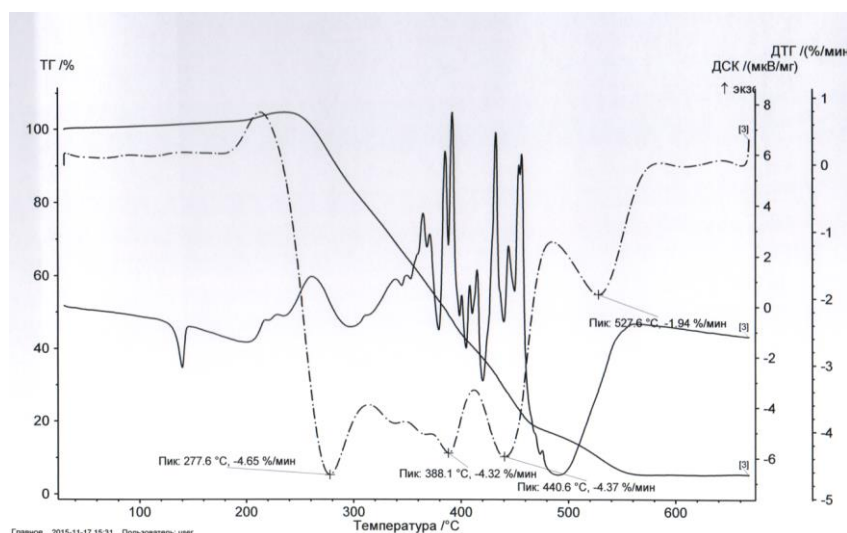


Рис. 3. Дериватограмма образца СВМПЭ с ММ 3000000 а.е.м.

Температурный интервал и тепловой эффект этого перехода увеличивается с ростом молекулярной массы полимера, что видно из данных рис. 2,3. 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. Окислительная деструкция партий СВМПЭ проходит в 4 этапа, отличающихся скоростью реакции, что показано на термогравиметрических кривых (рис. 2,3). Общая потеря массы составляет 100% для обеих партий СВМПЭ.

Отличия процесса деструкции между исследуемыми партиями заключается в количественных характеристиках этапов процесса.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

– СВМПЭ представляет собой дисперсный материал, состоящий из частиц округлой формы диаметром 20-400 мкм для полимера с ММ 610000 а.е.м. и 40-600 мкм для полимера с ММ 3000000 а.е.м. Частицы имеют глобулярную структуру, характеризующуюся связью глобул между собой «мостиками» с различной интенсивностью, что обуславливает различие в технологических и эксплуатационных свойствах;

– 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.

– 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, различающихся скоростью потери массы и температурными границами. Для СВМПЭ ММ 610000 а.е.м. основная потеря массы наблюдается в интервале 290-484 °С, ММ 3000000 а.е.м. - в интервале 260-413 °С.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Российская нефтехимия: на пути к импортозамещению. 08.12.2015 [Электронный ресурс] <http://www.rusenergy.com/ru/articles/articles.php?id=77086> (23.08.2017)
2. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. - Л.: Химия, 1982. 80 с.
3. Энциклопедия полимеров. Ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] Т.3. Полиоксадиазолы Я. М., Сов.Энц., 1977. С. 1004.
4. Кулезнев, В.Н., Шерышев В.А. Химия и физика полимеров // Санкт-Петербург: Лань. 2014. 368 с.
5. Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В.П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы // Вестник казанского технологического университета. 2008. №2. С. 50-55.
6. Сабсай О.Ю., Чалая Н.М. Технологические свойства термопластов (обзор) // Пластические массы. 1992. № 1.С. 5-13
7. Панин С.В., Корниенко Л.А., Пувадин Т. Трение и изнашивание сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного высокоэнергетической обработкой поверхности электронным пучком // Трение и смазка в машинах и механизмах, 2011. № 12. С. 26-31.