

СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

© Н. М. Шайдуллин¹, И. И. Салахов¹, В. Н. Борисенко¹,
А. Н. Тавторкин², И. Э. Нифантьев²

¹ ПАО «Нижекамскнефтехим»,
423574, г. Нижнекамск, ул. Соболековская, д. 23

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: shaidullinnm@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 декабря 2019 г.

После доработки 2 марта 2020 г.

Принята к публикации 26 мая 2020 г.

Исследованы реологические, молекулярные, термические и прочностные свойства двойных смесевых композиций на основе бимодального полиэтилена высокой плотности (ПЭВП; сополимер этилена с гексен-1) и мономодального линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП; тройной сополимер этилена с бутен-1 и гексен-1). Для исследования подготовлены 6 композиций с разным массовым соотношением ПЭВП/ЛПЭНП: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 — путем смешения на двухшнековом экструдере. Показана взаимосвязь реологических свойств смесевых композиций, проанализированных капиллярным и ротационными методами, с показателем текучести расплава и молекулярными характеристиками. Установлено, что ЛПЭНП с повышенной текучестью (ПТР = 3 г/10 мин) как полимерная добавка является эффективным пластификатором, позволяющим регулировать вязкость расплава в широких пределах и подбирать оптимальное целевое значение текучести расплава композиции. Рассчитана энергия активации течения расплава, выявлена зависимость между ней и содержанием короткоцепных ответвлений в полиэтиленовых композициях. Показано, что полученные композиции однородны, но увеличение содержания ЛПЭНП в ПЭВП приводит к изменению структуры полиэтилена, что подтверждается снижением кристалличности и толщины ламелей. Значения прочности на пределе текучести и при разрыве с повышением доли ЛПЭНП в ПЭВП снижаются. Изучено изменение свойств указанных композиций при переработке их в пленку методом плоскощелевой экструзии.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности; линейный полиэтилен низкой плотности; композиция; реология; молекулярные характеристики; термические свойства

DOI: 10.31857/S0044461820080095

Эффективным приемом улучшения переработки высоковязких полимерных систем является введение модификаторов той же природы, обладающих повышенной технологичностью переработки. Подобные модифицирующие добавки позволяют влиять на процессы течения расплава и достигать необходимую вязкость расплава композиций. Иногда в качестве модификатора используют мономодальный линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), представляющий собой сополимер с альфа-олефином (с

бутен-1, гексен-1 или октен-1). Наибольшее применение получили сополимеры этилена с бутен-1 или гексен-1, при этом в литературе мало информации по исследованию в качестве модификатора ЛПЭНП, который одновременно содержит в своем составе оба альфа-олефиновых сомономера. Появление на рынке тройных сополимеров с повышенным показателем текучести расплава (ПТР) и использование подобных продуктов в качестве модифицирующей добавки в высоковязких полиэтиленах

с низким ПТР может позволить расширить марочный ассортимент продукции.

Термопластичные смеси на основе полиэтилена остаются предметом научного и коммерческого интереса в течение последних десятилетий [1–3]. Широко изучены смеси полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с ЛПЭНП, которые применяются при производстве пленок и упаковки [4, 5]. Большое число работ посвящено вопросам создания и изучения свойств смесевых композиций полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с ПЭНП [2, 6, 7], а также ПЭВП с ЛПЭНП [8, 9]. С открытием полиолефинов, произведенных на металлоценовых катализаторах, появилась возможность модификации базовых полимеров подобными продуктами и получения пластмасс с заданными свойствами [10–12]. В настоящее время продолжают изыскания в области компаундирования полиэтиленовых продуктов с разными показателями текучести расплава и плотностью.

Интересной областью исследований является способ высокоскоростной переработки полиэтилена и его смесей в пленочные покрытия, получаемые методом плоскощелевой экструзии с высокой скоростью сдвига ($\sim 1000 \text{ с}^{-1}$). Наличие подобных сдвиговых усилий в процессе переработки используемой композиции в пленку накладывает высокие требования к технологичности полимера. При этом для обеспечения высокого качества пленки требуется использование высокомолекулярного бимодального ПЭВП, но с ним не всегда удается достичь необходимой скорости течения расплава. Введение в компаунд высокотекучего ЛПЭНП, представляющего собой тройной сополимер этилена с бутеном-1 и гексеном-1, позволяет повысить скорость переработки. Отметим, что структурно-реологические свойства бинарных смесевых композиций на основе ПЭВП/ЛПЭНП с точки зрения их дальнейшей переработки методом плоскощелевой экструзии мало изучены и поэтому представляют большой интерес.

Цель работы — изучение влияния содержания ЛПЭНП в ПЭВП на реологические, молекулярные, тер-

мические, прочностные свойства композиций и подбор оптимальных соотношений компонентов для переработки композитов на высокоскоростных линиях с плоскощелевой экструзией. Подобные сведения позволяют успешно решать задачи по получению полимерных композиционных материалов с заранее заданными характеристиками и управлению процессом промышленного производства и переработки компаундов.

Экспериментальная часть

В качестве базового компонента композиции использовали бимодальный полиэтилен высокой плотности, представляющий собой сополимер этилена с гексеном-1. В качестве второго компонента композиции применяли линейный полиэтилен низкой плотности — сополимер этилена с бутеном-1 и гексеном-1. Марки ПЭВП и ЛПЭНП производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» получены на титан-магние-вых катализаторах (табл. 1).

Двухкомпонентные композиции на основе ПЭВП и ЛПЭНП с различной долей последнего (табл. 2) нарабатывали на двухшнековом экструдере фирмы Thermo Fisher Scientific HAAKE Rheomex OS RTW 16/40XL (диаметр D шнека 16 мм, отношение $L/D = 40$). Температура по зонам экструдера составляла 245–250°C. В рецептуру стабилизации вводили смесь фенольного антиоксиданта и фосфитного термостабилизатора на уровне 0.15 мас% каждого.

Пленки на основе вышеуказанных композиций получали на одношнековом экструдере Brabender с плоскощелевой головкой. D шнека = 25 мм, отношение $L/D = 19$. Экструдер оснащен тремя зонами нагрева. Фильера имеет конструкцию типа «ласточкин хвост» с установленной шириной зазора 0.5 мм. При получении пленок выбрали температурный профиль по зонам экструзии, равный 210, 220 и 230°C. Температура фильеры составляла 230°C.

Реологические свойства образцов полиэтилена и композиций исследовали на капиллярном реометре Smart RHEO 2000 (условия испытаний: диаметр

Таблица 1

Характеристики полиэтилена высокой плотности и линейного полиэтилена низкой плотности

Показатель	Полиэтилен высокой плотности	Линейный полиэтилен низкой плотности
Показатель текучести расплава (2.16 кг, 190°C), г/10 мин	0.3	3.0
Плотность градиентная, г·см ⁻³	0.948	0.918
Содержание бутена-1, мас%	Отсутствует	6.9
Содержание гексена-1, мас%	2.0	3.7

Таблица 2

Характеристики двухкомпонентных (бинарных) смесей на основе полиэтилена высокой плотности и линейного полиэтилена низкой плотности

Композиция	Массовое содержание ПЭВП, мас%	Массовое содержание ЛПЭНП, мас%
100/0 (ПЭВП)	100	0
80/20	80	20
70/30	70	30
60/40	60	40
50/50	50	50
40/60	40	60
20/80	20	80
0/100 (ЛПЭНП)	0	100

фильеры — 1 мм, длина — 30 мм, температура — 190°C, диапазон скоростей сдвига — 7–3000 с⁻¹). Исследования также проводили на ротационном реометре DHR-2 TA Instruments в Институте нефтехимического синтеза РАН. Условия испытаний: температурный диапазон испытаний — 150–240°C; диаметр конуса — 25 мм, расстояние между конусом и плоскостью — 0.51 мкм.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полиэтилена анализировали методом гелипроникающей хроматографии на приборе Viskotek HT GPC 350, оснащенный рефрактометрическим и светорассеивающим детекторами. В качестве растворителя использовался 1,2,4-трихлорбензол, температура испытания — 150°C, скорость потока — 1 мл·мин⁻¹. Калибровочный стандарт полистирольный фирмы Viskotek.

Содержание сомономеров (бутена-1 и гексена-1) определяли методом инфракрасной спектроскопии на приборе Spectrum GX фирмы Perkin Elmer в диапазоне 5000–400 см⁻¹. Образцы готовили в виде пленок одинаковой толщины 0.02–0.15 см. Концентрацию звеньев бутена-1 и гексена-1 определяли по оптической плотности полос 731 и 1377 см⁻¹ соответственно.

Содержание СН₃-групп на 1000 атомов углерода определяли методом ЯМР в Институте катализа СО РАН. Спектры ЯМР ¹³C записывали в стандартных цилиндрических ампулах (10 мм) на спектрометре фирмы Bruker MSL-400 на частоте 100.612 МГц при 99°C. Точность и воспроизводимость установки температуры составляла 1°. Параметры регистрации: развертка 30 кГц, частота накоплений 0.1 Гц, число накоплений 1000–10 000. Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР ¹³C были определены относительно внутреннего стандарта — сигнала атомов углерода фрагментов С–С1 молекулы орто-дихлорбензола с химическим сдвигом 132.4 ppm.

Плотность образцов полиэтилена определяли согласно ASTM D1505-3 с использованием градиентной колонки. Показатель текучести расплава анализировали при 190°C под нагрузкой 2.16 кг по ASTM D 1238. Физико-механические показатели композиций определяли согласно ГОСТ 11262–2017 «Метод испытания на растяжение» на лопатках с размерами типа 1 при скорости раздвижения зажимов 100 мм·мин⁻¹. Для проведения физико-механических испытаний пленок после их охлаждения вырубали лопатки согласно ГОСТ 11262–2017, тип 1 вдоль линии экструзии и вытяжки расплава полимера.

Термические характеристики образцов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC-204F1 Phoenix фирмы Netzsch в динамическом режиме нагревания–охлаждения в атмосфере аргона со скоростью нагревания 10 град·мин⁻¹. Кристалличность исследуемых образцов определяли по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл } 100\%}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — энтальпия плавления образца, $\Delta H_{\text{пл } 100\%}$ — энтальпия плавления 100%-ного кристаллического образца.

Термическое фракционирование проводили по методике, описанной в литературе [13], на приборе DSC-204F1 Phoenix фирмы Netzsch. Для исключения влияния предыдущих условий температурного воздействия на образцы осуществляли первичный нагрев до 170°C, выдерживали при заданной температуре в течение 3 мин и охлаждали до 25°C. Фракционирование проводили в несколько этапов. На первом — осуществляли нагрев до температуры 134°C с изотермической выдержкой в течение 5 мин и охлаждение до 25°C. Скорость нагрева–охлаждения составляла

10 град·мин⁻¹. На каждом из последующих этапов температуру нагрева снижали на 5°. Температура последнего нагрева составила 109°C. Условия изотермической выдержки и охлаждения не изменялись. Измерение тепловых эффектов фракционированного образца осуществляли посредством его нагрева до 134°C со скоростью 10 град·мин⁻¹.

Толщину ламелей определяли расчетным методом, используя значения температуры плавления каждой фракции по формуле Томсона–Гиббса [17].

За начальную температуру процесса окисления принимали температуру начала экзотермического пика на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве от комнатной температуры до 300°C со скоростью 10 град·мин⁻¹ в потоке воздуха 50 мл·мин⁻¹. Испытание проводили методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA-409PC фирмы Netzsch.

Обсуждение результатов

Для исследования реологических свойств образцов полиэтилена и композиций использовались два метода — капиллярный и ротационный, которые в совокупности позволили изучить поведение смесей полимеров в широком диапазоне скоростей сдвига. С увеличением доли ЛПЭНП происходит пропорциональное уменьшение вязкости компаундов во всем изученном диапазоне скоростей сдвига (рис. 1). Наибольшие изменения в реологических свойствах бинарных смесей наблюдаются до 100 с⁻¹.

Показатель текучести расплава полиолефинов является одним из наиболее важных и часто применяемых параметров реологии полимера. Данный показатель связан со среднемассовой молекулярной массой M_w . Характер изменения показателя текучести расплава и M_w композиций при варьировании доли ЛПЭНП четко коррелирует с результатами капиллярной и ротационной вискозиметрии, каких-либо отклонений не наблюдается (рис. 2). При этом ход изменения зависимостей вязкости расплава, полученных на капиллярном вискозиметре и ротационном реометре, между собой близок.

С увеличением содержания ЛПЭНП происходит ожидаемое увеличение показателя текучести расплава и снижение M_w (рис. 2, табл. 3). Так, если показатель текучести расплава у исходного ПЭВП составляет 0.3 г/10 мин, то при соотношении 50/50 — 1.1 г/10 мин, а с увеличением доли ЛПЭНП до 80% — 1.9 г/10 мин. При этом с увеличением массовой доли ЛПЭНП происходит пропорциональное снижение среднемассовой молекулярной массы (M_w) образцов

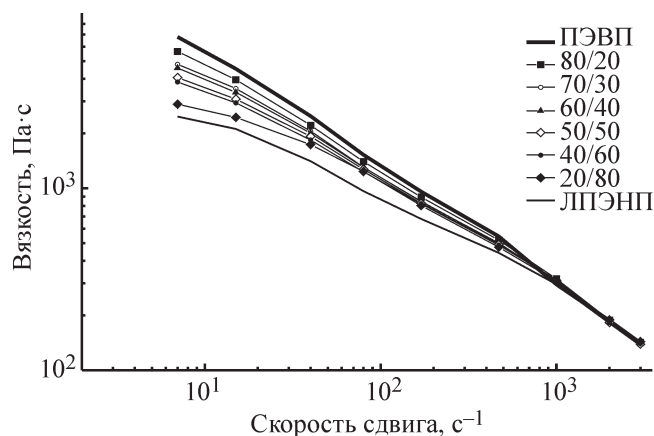


Рис. 1. Влияние массовой доли линейного полиэтилена низкой плотности двухкомпонентных композиций на графическую зависимость вязкости от скорости сдвига при 190°C.

Измерения проведены на капиллярном реометре.

композиций № 2–7 с 255 до 138 кг·моль⁻¹ (~ в 2 раза) и увеличение их среднечисленной молекулярной массы (M_n) с 20 до 29 кг·моль⁻¹ (~ в 1.5 раза). Отмечается сужение молекулярно-массового распределения (ММР) полимера: коэффициент полидисперности уменьшается с 12.8 (композиция № 2) до 4.8 (композиция № 7). Вид кривых ММР у ПЭВП и ЛПЭНП характеризуется бимодальным и мономодальным распределением соответственно (рис. 3). Для двухкомпонентных композиций вид кривых ММР определяется соотношением в них ПЭВП/ЛПЭНП. Максимум на кривой ММР бимодального ПЭВП, относящийся к

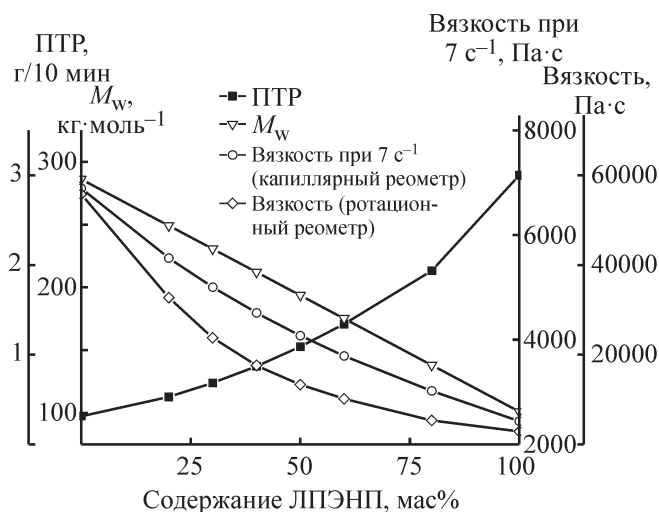


Рис. 2. Влияние массовой доли линейного полиэтилена низкой плотности двухкомпонентных композиций на показатель текучести расплава при 2.16 кг и 190°C и на значения вязкости, полученные на капиллярном реометре при скорости сдвига 7 с⁻¹ и ротационном реометре при 190°C.

Таблица 3

Влияние доли линейного полиэтилена низкой плотности на показатель текучести расплава, плотность и молекулярные характеристики композиций

№ композиции	Соотношение компонентов полиэтилен высокой плотности/линейный полиэтилен низкой плотности	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Плотность, г·см ⁻³	Среднечисленная молекулярная масса M_n , кг·моль ⁻¹	Среднемассовая молекулярная масса M_w , кг·моль ⁻¹	Полидисперсность M_w/M_n
1	100/0	0.3	0.948	17	284	16.7
2	80/20	0.5	0.945	20	255	12.8
3	70/30	0.8	0.941	22	228	10.4
4	60/40	0.9	0.940	23	214	9.3
5	50/50	1.1	0.936	25	191	7.6
6	40/60	1.3	0.933	26	179	6.9
7	20/80	1.9	0.928	29	138	4.8
8	0/100	3.0	0.918	30	105	3.5

высокомолекулярной фракции, становится меньше и практически не наблюдается при увеличении содержания ЛПЭНП до 50% и выше. Значение плотности композиций также пропорционально уменьшается с ростом доли ЛПЭНП.

Результаты ротационной реометрии более чувствительны по отношению к структуре полимера по сравнению с капиллярной вискозиметрией. Испытания проводятся при малых скоростях деформации, поэтому в большей степени проявляется влияние структуры расплава на его течение. Методом ротационной реометрии показано, что наблюдается существенное влияние пластифицирующего действия ЛПЭНП при соотношении ПЭВП/ЛПЭНП, равном 20/80 (рис. 4). Зависимость $\eta = f(T)$ хорошо согласуется с литературными данными [14].

Оценка энергии активации (E_a) вязкого течения двухкомпонентных композиций проведена с использованием графических зависимостей, представленных на рис. 4. Показатель зависит от подвижности термодинамических сегментов, а значит, от средней молекулярной массы, ММР, а также строения полимера. Энергию активации определяли по формуле

$$E_a = 2.3R \left\{ \operatorname{d} \lg \left[d \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

где $R = 8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — универсальная газовая постоянная; $\operatorname{d} \lg \left[d \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \right]$ — тангенс угла наклона прямой зависимости $\lg \eta$ от $1/T$.

С понижением температуры энергетические барьеры, которые преодолеваются в элементарном акте

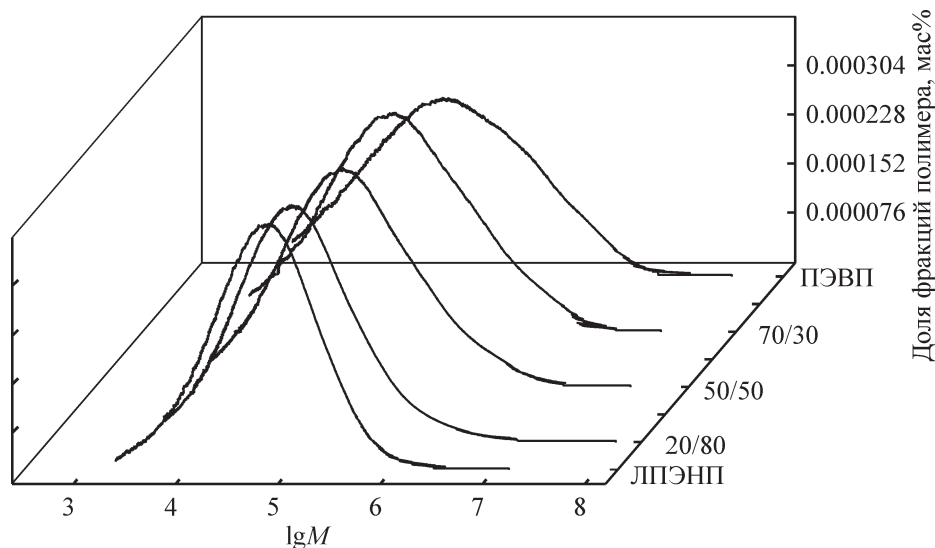


Рис. 3. Влияние массовой доли линейного полиэтилена низкой плотности двухкомпонентных композиций на молекулярно-массовые распределения.

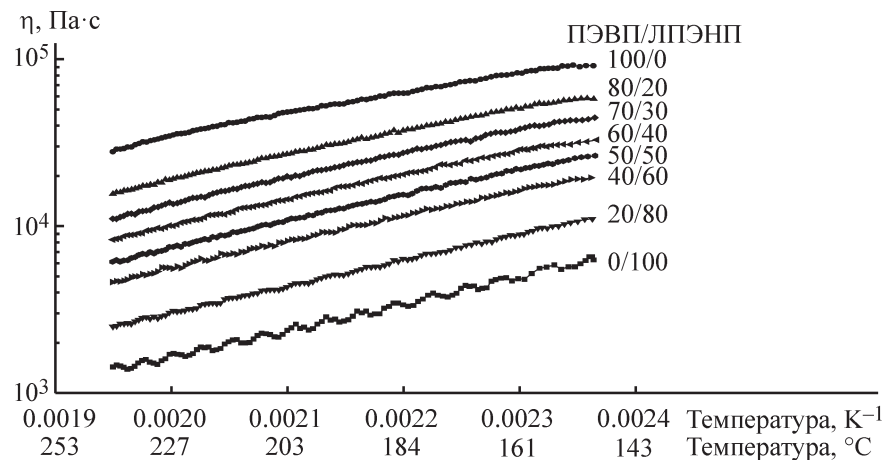


Рис. 4. Влияние температуры на вязкость двухкомпонентных композиций с различной массовой долей линейного полиэтилена низкой плотности.

Зависимость получена на ротационном реометре при угловой частоте 1 рад·с⁻¹.

течения, повышаются, что свидетельствует об образовании новых межмолекулярных связей либо об увеличении числа связей, которые требуется преодолеть при течении [15]. В табл. 4 представлены данные по энергиям активации вязкого течения двухкомпонентных композиций. Увеличение показателя E_a с 24.3 (ПЭВП) до 30.6 кДж·моль⁻¹ (ЛПЭНП), по-видимому, обусловлено увеличением содержания сомономеров (бутена-1 и гексена-1), т. е. количеством короткоцепочечных разветвлений.

Однородность (отсутствие раздела в кристаллической фазе) в бинарных композициях, влияющая на стабильность эксплуатационных свойств композиций из двух частично кристаллизующихся полиэтиленов (ПЭВП и ЛПЭНП), оценивали по эндотермическим кривым плавления, полученным методом ДСК. Отсутствие раздвоенных пиков кривых ДСК (рис. 5) свидетельствует об однородности исследуемых образцов.

С увеличением доли ЛПЭНП в двухкомпонентных смесях происходит закономерное снижение темпе-

ратуры плавления ($T_{пл}$), температуры кристаллизации ($T_{кр}$) и степени кристалличности (χ) образцов композиций, что обусловлено изначально низкими значениями этих показателей у исходного линейного полиэтилена низкой плотности (табл. 5).

В настоящее время получил распространение метод термического фракционирования полимеров с применением ДСК, который основан на многократном отжиге и охлаждении полимера, в результате чего выделяются группы кристаллов, состоящих из макромолекул с одинаковой разветвленностью и одинаковыми размерами кристаллической решетки (толщиной ламелей кристалла) [16, 17]. Композиции № 1–8 были подвергнуты термическому фракционированию, и в результате математической обработки данных рассчитали среднечисленную толщину ламелей L_n . Расчеты показали, что значение L_n у тройного сополимера этилена с бутеном-1 и гексеном-1 составляет 8 Å, что ниже, чем у двойных сополимеров [18, 19]. Для исходного ПЭВП значение L_n выше и составляет

Таблица 4

Влияние линейного полиэтилена низкой плотности на энергию активации вязкого течения двухкомпонентных композиций

Показатель	Соотношение компонентов полиэтилен высокой плотности/линейный полиэтилен низкой плотности							
	100/0	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
Энергия активации E_a , кДж·моль ⁻¹	24.3	27.4	28.5	28.9	29.5	29.7	30.0	30.6
Содержание бутена-1, мас%	0	2.0	2.9	3.5	4.4	4.7	5.8	6.9
Содержание гексена-1, мас%	2.0	2.2	2.5	2.8	3.0	3.2	3.4	3.7
Суммарное содержание сомономеров, мас%	2.0	4.2	5.4	6.3	7.4	7.9	9.2	10.6
Содержание СН ₃ -групп на 1000 атомов углерода	6.1	9.0	—	12.3	—	—	—	26

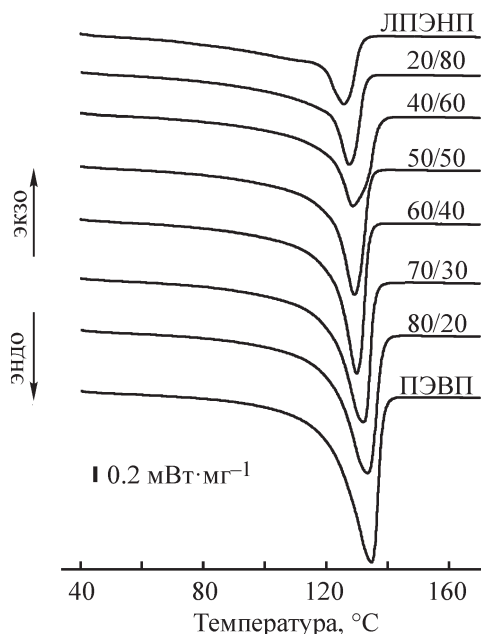


Рис. 5. Влияние массовой доли линейного полиэтилена низкой плотности на кривые дифференциально-сканирующей калориметрии композиций.

18 Å. Соотношение ПЭВП/ЛПЭНП в композиции определяет размер ламелей, при этом для композиций № 4–6 (60/40–40/60) значения L_n практически близки. Уменьшение L_n с одновременным снижением степени кристалличности исследуемых образцов обусловлено увеличением содержания боковых короткоцепочных ответвлений (содержанием бутена-1 и гексена-1) в макромолекулах полиэтилена [17].

Влияние условий переработки на свойства двухкомпонентных композиций исследовали при модельном формировании пленок методом плоскощелевой экструзии.

Свойства композиций при их переработке оценивали по изменению показателя текучести расплава,

температуры начала окисления (T_n) и кривых ДСК (рис. 6, табл. 6). Для прогнозирования эксплуатационных свойств дополнительно провели физико-механические испытания исходных композиций и пленок на их основе (табл. 7).

Данные ДСК полученных пленок показали (рис. 6) наличие одного максимума, что свидетельствует об отсутствии раздела фаз между компонентами. Площадь под кривой максимумов для пленок, полученных при соотношениях ПЭВП/ЛПЭНП, равных 80/20–60/40, а также для исходного ПЭВП увеличивается, что может свидетельствовать об изменении массового распределения фракций с различной толщиной ламелей. Визуальная оценка формирования расплава после плоскощелевой головки показала, что при соотношении ПЭВП/ЛПЭНП = 80/20–60/40 удается получить качественную пленку с ровной поверхностью без образования гелей.

Соотношение полиэтиленовых компонентов в смеси влияет на изменение показателя текучести расплава получаемых пленок (табл. 6). ПТР образцов (ПЭВП/ЛПЭНП = 80/20–70/30 и 40/60) после переработки их в пленку увеличивается, кроме образцов ПЭВП/ЛПЭНП = 60/40–50/50, для которых значения Δ ПТР и ΔT_n практически не изменяются. Предполагается, что при переработке образцов в пленку происходит дополнительная гомогенизация расплава смесевых композиций, сопровождаемая повышением показателя текучести расплава. Подтверждением этому служит тот факт, что деструкции композиций при получении пленок не наблюдается, поскольку термостабильность образцов высокая и практически не изменяется (1–4%), за исключением исходного высоковязкого ПЭВП, для которого значение ΔT_n составило 20%. В случае ПЭВП/ЛПЭНП = 80/20–70/30 наблюдаемый эффект объясняется вто-

Таблица 5

Влияние массовой доли линейного полиэтилена низкой плотности на термические характеристики композиций

№ композиции	Соотношение компонентов полиэтилен высокой плотности/линейный полиэтилен низкой плотности	Температура плавления $T_{пл}$, °C	Температура кристаллизации $T_{кр}$, °C	Кристалличность χ , %	Среднечисленная толщина ламелей L_n , Å
1	100/0	135	114	69	18
2	80/20	134	113	63	15
3	70/30	132	114	60	13
4	60/40	130	114	58	11.6
5	50/50	129	114	53	11.5
6	40/60	129	113	49	11.4
7	20/80	128	113	45	10
8	0/100	126	106	41	8

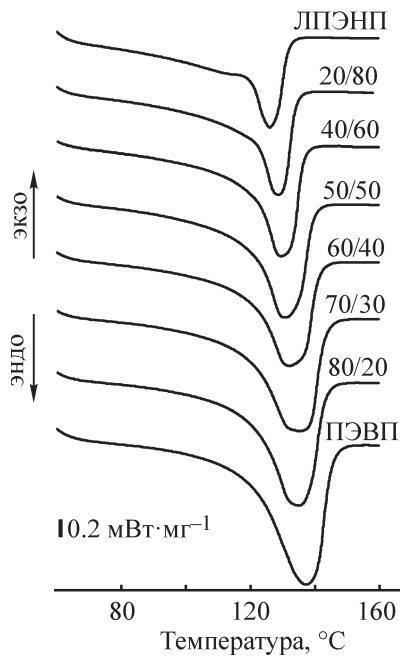


Рис. 6. Влияние условий переработки на кривые дифференциально-сканирующей калориметрии композиций.

ричной диспергацией ЛПЭНП (обладающего меньшей молекулярной массой с $M_w = 105 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$) в смеси с ПЭВП (с большой $M_w = 284 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$). Для образца ПЭВП/ЛПЭНП = 40/60, где доля ЛПЭНП выше, также происходит дополнительное перемешивание, так как при первичном взаимодействии компонентов при получении композиций, по-видимому, не происходит полной гомогенизации ЛПЭНП и ПЭВП друг в друге. Следует отметить, что особенностью изучаемых композиций является значительное различие (на порядок) в показателях текучести расплавов

исходных компонентов полиэтилена (табл. 3, 7), и, по всей видимости, на данном этапе экструзии достаточно сложно при использовании стандартной шнековой подборки осуществить высокую эффективность смешения и получить композицию с окончательно сформированной макроструктурой. Поэтому для смешения композиций с небольшим массовым содержанием одного из компонентов (20–40%) требуется иное оборудование и подбор режимов экструдирования для обеспечения высоких сдвигов усилий и эффективной гомогенизации расплава.

Как показали результаты физико-механических испытаний (табл. 7), с увеличением доли ЛПЭНП в композициях № 2–7 происходит снижение предела текучести, что обусловлено снижением степени кристалличности. При этом прочность при разрыве смесевых образцов также уменьшается, а относительное удлинение при разрыве при увеличении содержания ЛПЭНП сохраняется на одном уровне. Ввиду высоких требований к качеству пленок на основе ПЭВП их прочность при разрыве после переработки должна составлять 24–28 МПа, поэтому оптимальным соотношением ПЭВП/ЛПЭНП является диапазон от 80/20 до 60/40.

Выбор полиэтиленового материала для переработки в необходимое изделие зависит от многих факторов, однако основными параметрами являются такие показатели, как показатель текучести расплава и плотность [16]. Методом высокоскоростной плоскощелевой экструзии перерабатываются марки, обладающие ПТР более 0.35 г/10 мин и плотностью более 0.940 г·см⁻³, что позволяет получить материалы с требуемыми технологичностью переработки, внешним видом и эксплуатационными свойствами. По

Таблица 6

Влияние условий переработки на изменение свойств двухкомпонентных композиций

Показатель	Соотношение компонентов								
	полиэтилен высокой плотности	линейный полиэтилен низкой плотности						полиэтилен высокой плотности	
	100/0	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100	
Изменение показателя текучести расплава при переработке в пленку	Показатель текучести расплава композиции, г/10 мин	0.3	0.5	0.8	0.9	1.1	1.3	1.9	3.0
	Показатель текучести расплава пленки, г/10 мин	0.43	0.7	1	0.95	1.2	1.7	2.0	3.1
	ΔПТР, %	43	40	25	6	9	31	5	4
Изменение температуры начала окисления	Температура начала окисления (T_n) композиции, °С	272	283	284	280	280	278	276	279
	Температура начала окисления (T_n) пленки, °С	218	272	281	272	279	272	272	279
	Δ T_n , %	20	4	1	3	0	2	1	0

Таблица 7
Физико-механические характеристики двухкомпонентных композиций

№ композиций	Соотношение компонентов полиэтилен высокой плотности/линейный полиэтилен низкой плотности в композиции	Напряжение при пределе текучести, МПа, в композиции	Прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
			композиция	пленка	композиция	пленка
1	100/0	25	33	30	948	956
2	80/20	22	31	28	913	864
3	70/30	21	29	26	870	848
4	60/40	19	27	24	868	930
5	50/50	17	26	17	913	836
6	40/60	16	23	20	851	871
7	20/80	14	22	23	876	853
8	0/100	11	18	21	920	920

результатам проведенной работы установлено, что заявленным требованиям отвечают образцы композиций № 2–4 с массовым соотношением компонентов ПЭВП/ЛПЭНП = 80/20–60/40, которые обладают требуемыми показателями текучести расплавов, плотностью и высокими физико-механическими свойствами.

Выводы

Исследованы структурно-реологические и прочностные свойства бимодального полиэтилена высокой плотности/мономодального линейного полиэтилена низкой плотности и бинарных композиций на их основе, полученных экструзионным смешением в расплаве.

Показано, что двухкомпонентные композиции, несмотря на различающиеся на порядок значения текучести расплава для ПЭВП и ЛПЭНП, обладают прогнозируемыми реологическими характеристиками. Это свидетельствует об эффективности использования тройного сополимера этилена с бутеном-1 и гексеном-1 в качестве модификатора, позволяющего регулировать вязкость расплава композиций. Отсутствие раздела кристаллических фаз в смесевых композициях свидетельствует о хорошей совместности исследуемых полиэтиленов. В то же время обнаружено увеличение текучести расплава пленок, полученных при переработке исследуемых композиций, что может быть связано с дополнительной гомогенизацией компонентов, существенно различающихся вязкостью расплава.

Полученные закономерности позволяют регулировать характеристики полимерных композиционных материалов в достаточно широком диапазоне текучести расплава и плотности и подбирать оптимальные

сочетания компонентов для получения полимеров различного назначения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Е. В. Темниковой и М. Н. Хасанову (ПАО «Нижнекамскнефтехим») за проведение измерений методами дифференциально-сканирующей калориметрии и синхронного анализа, О. А. Пахмановой (Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН) за проведение реологических измерений, выполненных в рамках государственного задания, и М. А. Мацько (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) за проведение исследований методом ЯМР.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шайдуллин Надим Марселевич, инженер-технолог 1 категории исследовательской лаборатории полиолефинов научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2866-4848>

Салахов Ильдар Ильгизович, к.т.н., начальник исследовательской лаборатории полиолефинов научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим»,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0288-2660>

Борисенко Владимир Николаевич, начальник исследовательской лаборатории физико-механических испытаний полимеров научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6703-4801>

Тавторкин Александр Николаевич, к.х.н., с.н.с. лаборатории металлоорганического катализа Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2161-3928>.

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., заведующий лабораторией металлоорганического синтеза Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9151-1890>.

Список литературы

- [1] *Utracki L. A.* Commercial Polymer Blends. London: Chapman and Hall, 1998. P. 230–253. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(200004\)49:4<417::AID-PI355>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(200004)49:4<417::AID-PI355>3.0.CO;2-I)
- [2] *Akkapeddi M. K.* Commercial Polymer Blends // Polymer Blends Handbook / L. A. Utracki, C. A. Wilkie (Eds). Dordrecht: Springer Science + Business Media, 2014. V. 1. P. 1733–1883.
- [3] *Hussein I. A., Hameed T., Basel F. Abu-Sharkh., Mezghani K.* Miscibility of hexene-LLDPE and LDPE blends: Influence of branch content and composition distribution // J. Polym. 2003. V. 44. N 16. P. 4665–4672. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00437-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00437-3)
- [4] *Velisek F. J.* Film Properties and applications for lldpe and high pressure ldpe blends // J. Plastic Film Sheet. 1991. V. 7. N 4. P. 332–354. <https://doi.org/10.1177/875608799100700406>
- [5] *Cho K., Lee B. H., Hwang K.-M., Lee H., Choe S.* Rheological and mechanical properties in polyethylene blends // J. Polym. Engin. Sci. 1998. V. 38. N 12. P. 1969–1975. <https://doi.org/10.1002/pen.10366>
- [6] *Minick J., Moet A., Baer E.* Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories // J. Polym. 1995. V. 36. N 10. P. 1923–1932. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)91434-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91434-9)
- [7] *Liang J. Z.* Melt strength and drawability of HDPE, LDPE and HDPE/LDPE blends // J. Polym. Testing. 2019. V. 73. P. 433–438. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.12.007>
- [8] *Kurian P., George K. E., Francis D. J.* Effect of controlled crosslinking on the mechanical and rheological properties of hdpe/ldpe blends // J. Eur. Polym. 1992. V. 28. N 1. P. 113–116. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(92\)90246-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(92)90246-X)
- [9] *Liang S., Yang H., Wang K., Zhang Q., Du R., Fu Q.* Unique crystal morphology and tensile properties of injection-molded bar of LLDPE by adding HDPE with different molecular weights // Acta Materialia. 2008. V. 56. N 1. P. 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.008>
- [10] *Hussein I. A.* Influence of composition distribution and branch content on the miscibility of m-LLDPE and HDPE blends: Rheological investigation // J. Macromol. 2003. V. 36. N 6. P. 2024–2031. <https://doi.org/10.1021/ma0257245>
- [11] *Perez R., Rojo E., Fernandez M., Leal V., Lafuente P., Santamaria A.* Basic and applied rheology of m-LLDPE/LDPE blends: Miscibility and processing features // J. Polym. 2005. V. 46. N 19. P. 8045–8053. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.087>
- [12] *Hameed T., Hussein I. A.* Rheological study of the influence of M_w and comonomer type on the miscibility of m-LLDPE and LDPE blends // J. Polym. 2002. V. 43. N 25. P. 6911–6929. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00627-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00627-4)
- [13] *Arnal M. L., Sanchez J. J., Müller A. J.* Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: Use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique // J. Polym. 2001. V. 42. N 16. P. 6877–6890. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00177-X)
- [14] *Gahleitner M.* Melt rheology of polyolefins // J. Progress Polym. Sci. 2001. V. 26. N 6. P. 895–944. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00011-9)
- [15] *Антилогова В. С., Кравченко Т. П., Николаева Н. Ю. Ней З. Л., Осипчик В. С.* Реологические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности // Пласт. массы. 2016. № 5–6. С. 9–11. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2016-5-6-9-11>
- [16] *Matsko M. A., Vanina M. P., Echevskaya L. G., Zakharov V. A.* Study of the compositional heterogeneity of ethylene–hexene copolymers via thermal fractionation with the use of differential scanning calorimetry // J. Polym. Sci. Ser. A. 2011. V. 53. N 4. P. 296–302. <https://doi.org/10.1134/S0965545X11040092>
- [17] *Müller A. J., Arnal M. L.* Thermal fractionation of polymers // J. Progress Polym. Sci. 2005. V. 30. N 5. P. 559–603. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.03.001>
- [18] *Sun X., Shen G., Shen H., Xie B., Yang W., Yang M.* Co-crystallization of blends of high-density polyethylene with linear low-density polyethylene: An investigation with successive self-nucleation and annealing (SSA) technique // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. 2013. V. 52. N 10. P. 1372–1387. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.768504>
- [19] *Liu W., Kim S., Lopez J., Hsiao B., Keating M. Y., Lee I.-H., Landes B., Stein R. S.* Structural development during thermal fractionation of polyethylenes // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 59. N 1–2. P. 245–255. <https://doi.org/10.1023/A:1010100432613>