

УДК 621.763-036.742

<https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-21-27>

ВЛИЯНИЕ ШУНГИТА НА ТВЕРДОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

К. В. ЕФИМЧИК, Е. Ф. КУДИНА*Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта», г. Гомель*

В ходе эксперимента получены образцы композиционного материала на основе полиэтилена высокого давления 16803-070, наполненного дисперсным шунгитом, являющимся природным экологически чистым и безопасным наполнителем. Смешивание дисперсного шунгита и полиэтилена высокого давления осуществлено в одношнековом лабораторном экструдере, вследствие чего установлено влияние шунгита на механические свойства указанного композиционного материала.

В результате анализа представленных экспериментальных данных определено, что диспергирование шунгитом в объеме связующего в количестве от 20 до 35 мас. % позволяет повысить твердость полиэтилена высокого давления.

Отмечено, что увеличение содержания шунгита сверх 35 мас. % приводит к снижению механической прочности материала, так как при чрезмерном количестве наполнителя нарушается однородность структуры композита, а также увеличивается вероятность образования микротрещин, которые могут стать очагами разрушения.

Проведены рециклинг экспериментальных образцов и оценка твердости полученного материала после вторичной переработки, которые показали ухудшение его механических характеристик не более чем на 4 %.

Ключевые слова: твердость, композиционный материал, шунгит, полиолефины, полиэтилен высокого давления, рециклинг, механические характеристики, наполнитель, экология.

Для цитирования. Ефимчик, К. В. Влияние шунгита на твердость композиционного материала на основе полиэтилена высокого давления / К. В. Ефимчик, Е. Ф. Кудина // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2024. – № 3 (98). – С. 21–27. <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-21-27>

THE INFLUENCE OF SHUNGITE ON THE HARDNESS OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON HIGH-PRESSURE POLYETHYLENE

K. V. YEFIMCHYK, E. F. KUDINA*Belarusian State University of Transport, Gomel*

Experimental samples of composite material based on high-pressure polyethylene 16803-070 filled with dispersed shungite, a natural environmentally friendly filler, have been obtained. High-pressure polyethylene and shungite were combined in a single-screw laboratory extruder. The effect of shungite on the mechanical properties of the presented composite material has been established.

An analysis of the obtained experimental data has been conducted, which has shown that dispersion of shungite in the binder volume in an amount from 20 to 35 mass. % allows increasing the hardness of high-pressure polyethylene.

The studied samples have been subjected to secondary processing. In the process of analyzing its results, the possibility of recycling the obtained material with a deterioration in its mechanical characteristics by no more than 4 % has been revealed.

Keywords: composite material, polyolefin, high-pressure polyethylene, filler, shungite, recycling, mechanical characteristics, properties, ecology.

For citation. Efimchik K. V., Kudina E. F. The influence of shungite on the hardness of a composite material based on high-pressure polyethylene. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2024, no. 3 (98), pp. 21–27 (in Russian). <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-21-27>

Введение

На сегодняшний день полиолефины (ПО) являются наиболее востребованными среди выпускаемых промышленностью полимеров, а полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) – самые широко используемые среди них [1].

В современном мире полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полиолефинов уверенно захватывают различнейшие сферы жизнедеятельности человека. Причина этой популярности заключается в их уникальных свойствах: доступность сырья, низкая себестоимость, легкость в обработке и возможность придавать им требуемые характеристики. Однако, несмотря на широкое распространение, существующие ПКМ не всегда отвечают современным требованиям. В стремлении к совершенствованию ПКМ перед учеными встают все новые задачи по разработке композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Одними из ключевых проблем являются поиск оптимального сочетания полиолефинов и дисперсных компонентов – наполнителей, которые способны превратить обычный пластик в материал с заданными свойствами [2], и изготовление изделий из разработанных материалов с минимальным нанесением вреда экологии в процессе всего жизненного цикла изделия, а также в процессе его последующего рециклинга [3].

В рамках настоящей работы проведен анализ изменения твердости ПКМ на основе полиэтилена высокого давления в зависимости от изменения содержания дисперсного шунгита.

Использование шунгита в качестве дисперсного наполнителя для ПКМ вызывает интерес в связи с особенностями его строения и химической структуры, невысокой стоимостью, экологической безопасностью, природным происхождением, а также биполярностью высокодисперсных частиц, что позволяет применять его в качестве активного наполнителя для термопластов.

Цель исследования – разработка современных ПКМ на основе матрицы из полиэтилена высокого давления и диспергированного в ней шунгита и анализ твердости полученного материала.

Материалы и методы исследования

В качестве связующего материала для композита был выбран порошок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 16803-070. Этот выбор обусловлен рядом преимуществ, присущих ПЭВД: он относится к категории термопластичных полимеров, т. е. материалов, которые могут многократно размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении, не разрушаясь. Получают ПЭВД методом полимеризации этилена, являющегося простейшим углеводородом. Процесс полимеризации происходит при высоких температурах, достигающих 180 °С, и давлении до 3000 атм. Для инициации реакции полимеризации используют кислород, выступающий в роли катализатора. Можно отметить, что ПЭВД отличается сравнительно слабыми внутримолекулярными связями. Эта особенность становится причиной его более низкой плотности по сравнению с другими полиолефинами, такими как полипропилен и полиэтилен низкого давления (ПЭНД). Низкая плотность ПЭВД определяет его гибкость, эластичность и хорошую обрабатываемость. Основные характеристики ПЭВД, которые дают преимущества для использования его в качестве связующего материала, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики ПЭВД 16803-070

Характеристика	Значение
Показатель текучести расплава (номинальное значение) с допуском, %, г/10 мин	7 ± 25
Прочность при разрыве, Па (кг/см^2), не менее	$88 \cdot 10^5$ (88)
Относительное удлинение при разрыве, %	450
Плотность, г/см^3	0,92
Насыпная плотность, г/см^3	0,5–0,6
Температура плавления, °С	103–110

Было изучено влияние природного материала шунгита на свойства полимерных композиционных материалов. Шунгит, известный своим уникальным составом, включающим фрагменты фуллереноподобных структур, представляет собой перспективный наполнитель для улучшения механических, электрических и других свойств полимеров [4].

Для получения однородного материала шунгит подвергали предварительной обработке, которая включала следующие этапы: измельчение, просеивание и термическая обработка. Измельчение шунгита проводили в шаровой мельнице в течение 2 ч при скорости вращения 60 об/мин. Данный процесс позволил получить частицы шунгита с необходимым размером, обеспечивая равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице. После измельчения шунгит просеивали через набор сит для удаления неразмолотых частиц и выделения фракции менее 40 мкм. Это необходимо для контроля размера частиц наполнителя и повышения однородности композиционного материала.

Дальнейшим этапом была термическая обработка, проводившаяся в лабораторном сушильном шкафу СНОЛ-3,5 при температуре 180 °С в течение 60 мин. Ее целью являлось удаление влаги из шунгита и стабилизация его структуры, что важно для обеспечения стабильности свойств композиционного материала в процессе эксплуатации.

Далее композиции получали путем совмещения шунгита с полимерным материалом в расплаве на лабораторном одношнековом смесителе. Взвешивание компонентов проводили на лабораторных весах M-ER 122 ACFJR. Смешивание компонентов осуществляли при температуре 110 °С, скорости вращения ротора 70 об/мин. и времени перемешивания 20 мин. Массовое содержание шунгита в композициях варьировали от 0,5 до 50 мас. %.

Визуальный осмотр образцов после смешения показал, что при увеличении массового содержания шунгита от 40 и более мас. % композиции становятся более темными, а также увеличивается их пористость.

Для проведения испытаний была разработана пресс-форма (рис. 1), которая позволила получить серию образцов в виде прямых цилиндров размером 40 × 10 мм в полностью идентичных условиях, соответствующих проведению испытаний по ГОСТ 24261–2015 [5].

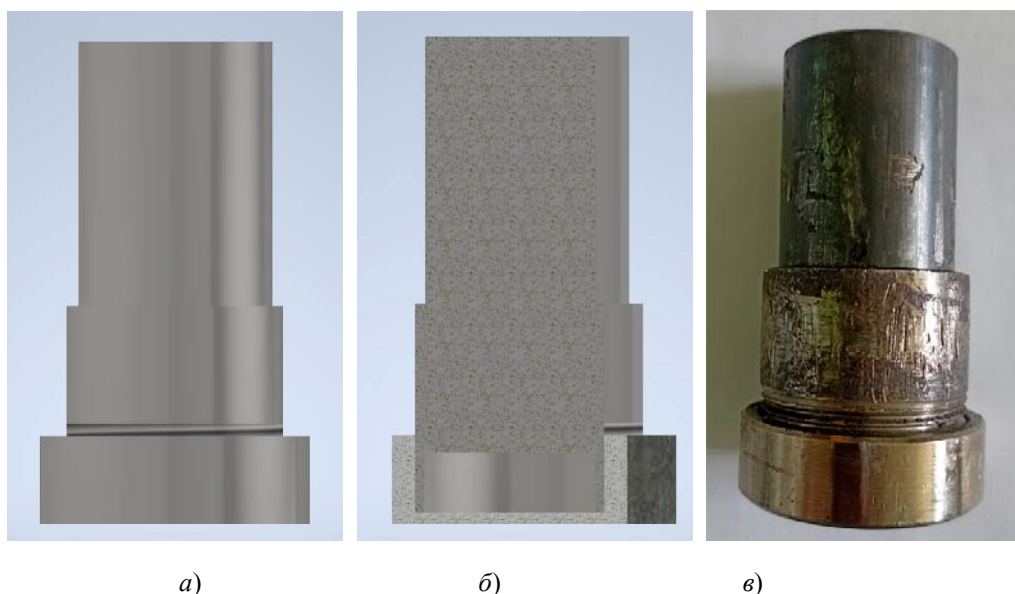


Рис. 1. Пресс-форма:
 а – проектируемая; б – проектируемая в разрезе; в – реальная

В лабораторных условиях точно отмеряли необходимое количество композиции, включающей в себя ПЭВД и различное содержание шунгита (от 0 до 50 мас. %).

Композиция помещалась в заранее подготовленную пресс-форму, которую нагревали до 110 °С в течение 45 мин, обеспечивая равномерное распределение тепла по всей массе материала. Затем композицию прессовали на гидравлическом прессе ПГПР под давлением 25 кН.

После прессования пресс-форма охлаждалась до комнатной температуры. Далее в извлеченных полученных образцах в целях обеспечения точности измерений и сравнимости результатов шлифовали края до одинакового размера, приводя образцы в соответствие с отмеченным ГОСТом.

На рис. 2 показаны композиции после извлечения из пресс-формы с содержанием шунгита – 0, 5, 15 и 50 мас. % соответственно.

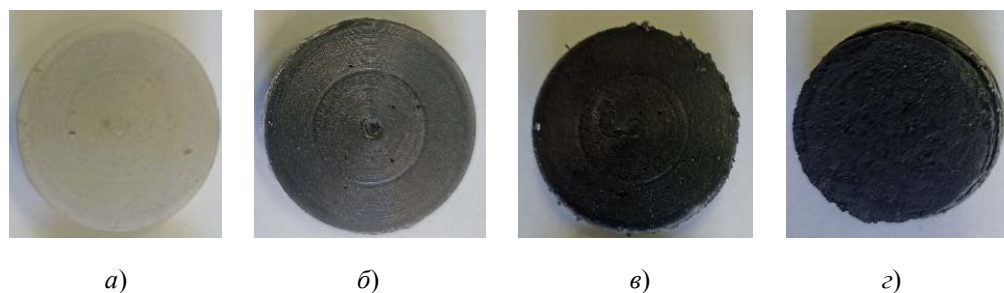
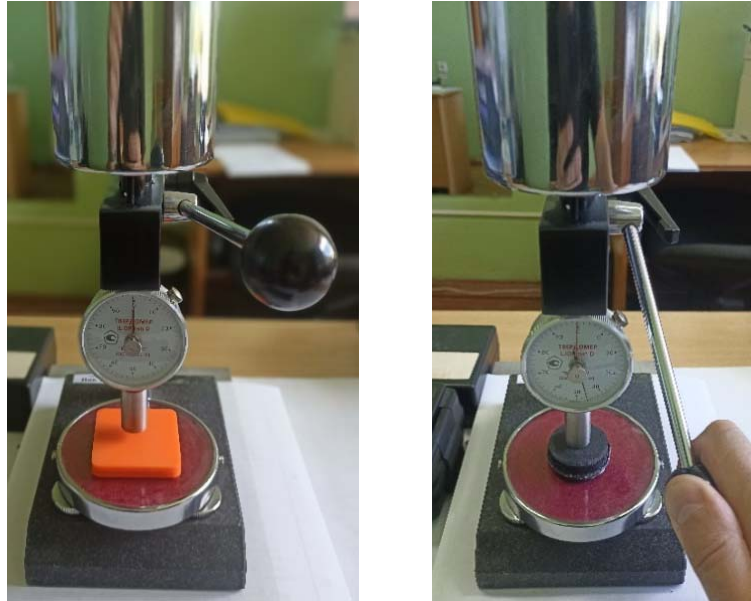


Рис. 2. Композиции с содержанием шунгита:
 а – 0 мас. %; б – 5 мас. %; в – 15 мас. %; г – 50 мас. %

Испытание образцов на сжатие проводилось согласно указанному ГОСТу на кафедре «Водоснабжение, химия и экология» учреждения образования «Белорусский государственный университет транспорта» на твердомере (дюромере) по Шору типа ТВР-DM. На рис. 3 представлен твердомер перед проверкой на мерах прочности, а также при испытании образцов на твердость.



а)

б)

Рис. 3. Твердомер типа ТВР-DM:
 а – перед проверкой на мерах прочности;
 б – при испытании образца на твердость

Результаты исследования

Оценка представленных результатов позволяет сделать вывод, что при введении шунгита в количестве от 5 до 15 мас. % твердость композиции меняется незначительно. При увеличении содержания шунгита в композиции от 20 до 35 мас. %, твердость возрастает до 21 %.

Введение наполнителя более 40 мас. % практически не влияет на твердость исходного полимера, поэтому повышение концентрации наполнителя более 40 мас. % нецелесообразно.

Анализ полученных данных показал, что максимальная твердость композита достигается при содержании наполнителя в количестве 30 масс. %. Тем не менее с повышением концентрации шунгита образец становится пористым.

Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние наполнителя на твердость композита

Концентрация шунгита, мас. %	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Твердость по шкале Шора	44	46	47	48	51	51	54	50	48	47	46

Зависимость «твердость композита/концентрация шунгита» для композиций с массовым содержанием дисперсного шунгита от 5 до 50 мас. % показана на рис. 4.

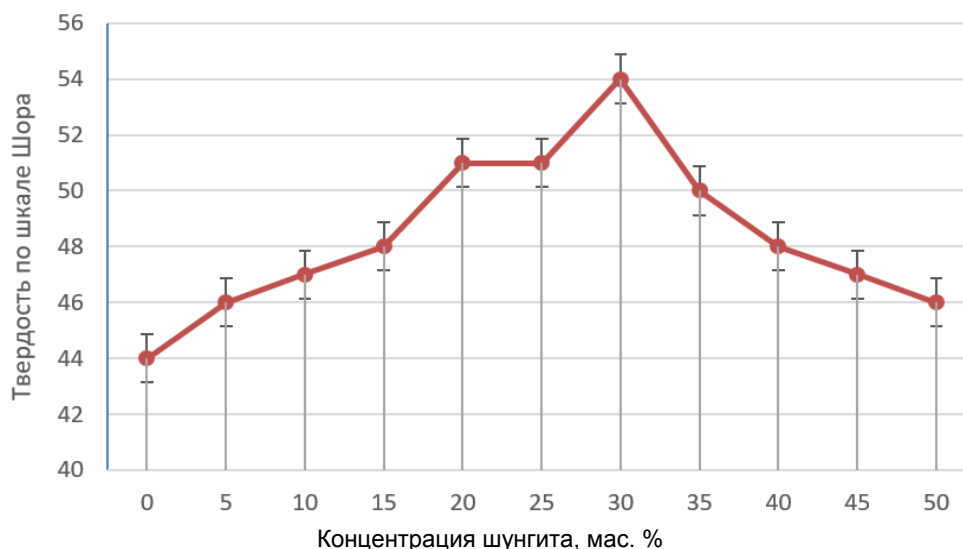


Рис. 4. Зависимость «твердость композита/концентрация шунгита»

После исследования образцы помещали в одношнековый смеситель. Температура переработки составляла 110 °С, скорость вращения ротора – 70 об/мин, время – 15 мин. По аналогии с вышеприведенной методикой получали образцы композита по окончании рециклинга.

В целях повторного анализирования и оценки изменения свойств композита после рециклинга разрушенные образцы с наполнителем из шунгита в количестве от 20 до 35 мас. % были подвергнуты вторичной переработке.

Зависимость изменения твердости D в исходной наполненной композиции $D_{и}$ и композиции после рециклинга $D_{р}$ с содержанием шунгита в количестве от 20 до 35 мас. % была проанализирована и представлена в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость твердости композиции после рециклинга от концентрации шунгита

Концентрация шунгита, мас. %	Твердость по Шору		$\frac{D_p - D_{и}}{D_{и}} 100, \%$
	Исходная композиция $D_{и}$	Композиция после рециклинга $D_{р}$	
20	51	49	-3,9
25	51	50	-1,9
30	54	52	-3,7
35	50	48	-4

Исходя из оценки результатов изменения твердости можно утверждать, что в разрабатываемом материале после вторичной переработки она уменьшилась не более чем на 4 %. Следовательно, шунгит может применяться для увеличения твердости композитов на основе полиэтилена высокого давления, которые будут подвергаться рециклингу без особого уменьшения прочности.

Заключение

На основе анализа экспериментальных данных установлено, что к повышению твердости ПЭВД 16803-070 приводит диспергирование шунгитом в объеме связующего в количестве от 20 до 35 мас. %. При оптимальном соотношении шунгита и ПЭВД можно получить композиционные материалы с увеличенной твердостью до 21 %.

Важно отметить, что увеличение содержания шунгита сверх 35 мас. % снижает прочность материала. Это связано с тем, что при чрезмерном количестве наполнителя может быть нарушена однородность структуры композита, а также увеличена вероятность образования микротрещин, приводящих впоследствии к разрушению.

Таким образом, результаты данного исследования подтверждают, что добавление шунгита в ПЭВД 16803-070 в оптимальных концентрациях является эффективным методом повышения его твердости. Для переработки ПКМ с шунгитом не требуется применения дополнительного оборудования, а твердость композита на основе ПЭВД после рециклинга ухудшается не более, чем на 4 %.

Литература

1. Кахраманов, Н. Т. Состояние проблемы получения и исследования структуры и свойств нанокompозитов на основе полиолефинов и минеральных наполнителей / Н. Т. Кахраманов, А. Д. Гулиев, Х. В. Аллахвердиева // Пласт. массы. – 2021. – № 11/12. – С. 46–52.
2. Кудина, Е. Ф. Методы утилизации и рециклинга полимерных композиционных материалов / Е. Ф. Кудина, К. В. Ефимчик // Полимер. материалы и технологии. – 2022. – Т. 8, № 4. – С. 77–86.
3. Шаповалов, В. М. Рециклинг и утилизация многокомпонентных полимерных систем на основе вторичных термопластов (обзор) / В. М. Шаповалов, А. Я. Григорьев // Полимер. материалы и технологии. – 2021. – Т. 7, № 3. – С. 6–19.
4. Ефимчик, К. В. Влияние шунгита на механические свойства композиционного материала на основе полиэтилена высокого давления / К. В. Ефимчик, Е. Ф. Кудина // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2023. – № 4. – С. 52–60.
5. ГОСТ 24621–2015 (ISO 868 : 2003). Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). – М. : Стандартинформ, 2016. – 11 с.

References

1. Kahramanov N. T., Guliev A. D., Allahverdieva H. V. Sostojanie problemy poluchenija i issledovanija struktury i svojstv nanokompозитов na osnove poliolefinov i mineral'nyh napolnitelej. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 11/12, pp. 46–52 (in Russian).
2. Kudina E. F., Efimchik K. V. Metody utilizacii i reciklinga polimernyh kompozicionnyh materialov. *Polimernye materialy i tehnologii*, 2022, vol. 8, no. 4, pp. 77–86 (in Russian).
3. Shapovalov V. M., Grigor'ev A. Ja. Recikling i utilizacija mnogokomponentnyh polimernyh sistem na osnove vtorichnyh termoplastov (obzor). *Polimernye materialy i tehnologii*, 2021, vol. 7, no. 3, pp. 6–19 (in Russian).
4. Efimchik K. V., Kudina E. F. Vliyanie shungita na mekhanicheskie svoystva kompozitsionnogo materiala na osnove polietilena vysokogo davleniya. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tehničeskogo universita imeni P. O. Suhogo*, 2023, vol. 4, pp. 52–60 (in Russian).
5. GOST 24621–2015 (ISO 868 : 2003). *Plastmassy i ebonit. Opređenje tverdosti pri vдавливании s pomoshch'yu dyuro-metra (tverdost' po Shoru)*. Moscow, Standartinform Publ., 2016. 11 p.