УДК 541.64:54-185

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН В КАЧЕСТВЕ ЛУБРИКАНТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА

Мадиев Р.Х.
ООО Шуртанский газохимический комплекс
Рузиев Б.Х.
ООО Шуртанский газохимический комплекс
Бозоров Н.И.
Институт химии и физики полимеров АН РУз
Кудышкин В.О.
Институт химии и физики полимеров АН РУз

Annotatsiya. Quyi molekulyar massali polietilen polietilenning texnik uglerodli kompozitlarini ishlab chiqarishda moylash materiallari sifatida qollaniladi. Kompozitlarda quyimolekulyar massali polietilenning mavjudligi suyuqlanmaning oquvchanlik ko'rsatkichining oshishiga olib keladi, bu kompozitlarni qayta ishlash samaradorligini oshirish uchun zarurdir. Olingan kompozitlarning mustahkamlik korsatkichlari va termik barqarorligi polietilen quvurlarni ishlab chiqarishda qo`llaniluvchi xom ashyo talablariga javob beradi.

Kalit so'zlar: past molekulyar og'irlikdagi polietilen, yuqori zichlikdagi polietilen, uglerod qora, tarkibi, xususiyatlari.

Аннотация. Низкомолекулярный полиэтилен применен в качестве лубриканта при производстве саженаполненных композиций полиэтилена. Присутствие низкомолекулярного полиэтилена в композиции приводит к увеличению показателя текучести расплава, что необходимо для повышения технологичности обработки композиции. Прочностные характеристики и термостойкость полученных композиций соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью для производства полиэтиленовых труб.

Ключевые слова: Низкомолекулярный полиэтилен, полиэтилен высокой плотности, технический углерод, композиция, свойства.

Annotation. Low molecular weight polyethylene was used as a lubricant in the production of carbon-black-filled polyethylene compositions. The presence of low molecular weight polyethylene in the composition leads to an increase in the melt flow rate, which is necessary to improve the processability of the composition. The strength characteristics and heat resistance of the obtained compositions meet the requirements for raw materials for the production of polyethylene pipes.

Keywords: Low molecular weight polyethylene, high density polyethylene, carbon black, composition, properties.

Введение

ISSN 3030-3907

Полиэтиленовые композиции, содержащие технический углерод (сажу), широко используются для производства напорных труб и фитингов. Использование сажи в пластмассах необходимо для защиты полимера от деструкции под действием солнечного света; улучшении технологичности переработки Сочетание дисперсности, способности формировать цепочечную структуру и умеренное содержание летучих, достигается введением требуемого ее количества в полимеры с обеспечением их защиты от УФ- излучения, повышения термостабильности и легкости переработки. В настоящее время термостабильность является одним из основных технических требований к композициям, используемых для производства труб напорных из полиэтилена в соответствии с межгосударственным и международным стандартами. В связи с этим, необходимо добиться повышения термостабильности композиций полиэтилена, получаемых методом смешения полиэтилена и специальных добавок в расплаве на стандартном экструзионном оборудовании на территории завода Каршитермопласт. На термостабильность композиций полиэтилена существенное влияние оказывает размер частиц сажи и характер их распределения в полиэтиленовой матрице [1, 2]. Сажа влияет на время индукции окисления, а также на физико механические характеристики композиций [3,4]. Важнейшую роль играет диспергирование сажи в объеме полиэтилена. Для классических саженаполненных композиций полиэтилена определяющим фактором повышения термостабильности и усиления механических характеристик является создание условий формирования цепочечных структур частиц технического углерода в матрице полиэтилена.

При переработке полиэтиленовых композиций используются специальные присадки - смазочные материалы. Они отвечают за достаточное и целенаправленное снижение вязкости расплавленного полимера в обрабатывающей машине и его присутствие в виде однородного расплава. Кроме того, смазочные материалы предотвращают чрезмерное прилипание расплава полимера к горячим деталям машины [5]. Полиэтиленовые воски используются при переработке полиэтилена в качестве внешней смазки, диспергатора и пластификатора в суперконцентратах, полимерных композициях [6]. Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) является побочным продуктом получения линейного полиэтилена на катализаторах Циглера-Натта. По технологиям "Mitsui" (Япония) и "LOTTE Chemical Corporation" (Корея) НМПЭ выпускается на СП Uz-Kor-Gas Chemical как побочный продукт синтеза HDPE. LMP - это ценный продукт, который может найти свое применение в различных технологических процессах. В

ISSN 3030-3907

частности, он используется в качестве смазки при производстве композиций с углеродным наполнителем [7].

Целью данной работы является установление возможности использования НМПЭ, выпускаемого на Устюртском газохимическом комплексе в качестве лубриканта для саженаполненных композиций полиэтилена

Экспериментальная часть

Исследования проводили на полиэтилене высокой плотности HDPE [марка P-Y346, показатель текучести расплава 0,30-0,36 г/10 мин (при 2,16 кгс), плотность 0,94 г/см3], произведенный на Шуртанском газохимическом комплексе в Узбекистане по технологии SCLAIRTECH по лицензии компании NOVA (Северная Америка). Этот сорт полиэтилена высокой плотности предназначен для производства труб методом экструзии. НМПЭ (высший сорт) был произведен в СП Uz-Kor Gas Chemical LLC (Узбекистан) по лицензии Mitsui (Япония) и LOTTE Chemical Corporation (Корея). НМПЭ имеет температуру плавления 110 0С, белизну 90% и содержание золы 0,028%. Технический углерод (сажа) (марка OMCARB P72, ООО "Омсктехуглерод"), поглощение масла 100,2 $см^3$/100 г, поглощение йода 87,8 мг/г, зольность 0,08%.

Смешивание полиэтилена, технического углерода и НМПЭ осуществляли в смесителе модели 815602 (Brabender) при T = 140°C в течение 10 мин.

Индекс текучести расплава (ПТР) композиций определяли на экструзионном пластометре MP993A (Tinius Olsen) при T = 190°C, нагрузке 2,16 кгс (ASTM D 1238).

Структурные исследования проводились методом атомно-силовой микроскопии (полуконтактный метод) на сканирующем зондовом микроскопе Agilent 5500 при комнатной температуре. В работе использовались кремниевые консоли с жесткостью 9,5 Н/м и частотой 260 кГц. Максимальная площадь сканирования по координатам X, Y составила 20 × 20 $мкм^2$, по Z - 1 мкм.

Композиты были протестированы на термостойкость на анализаторе DSC 200 F3 (NETZSCH-Gerätebau GmbH).Индукционный период окисления материала определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ASTM D3895-2014. Стандартный метод определения времени окислительной индукции полиолефинов методом дифференциальной сканирующей калориметрии).

ISSN 3030-3907

Измерения предела текучести и относительного удлинения при разрыве по методу ASTM D 638-14 (ASTM D D 6 638-14. Стандартный метод определения свойств пластмасс при растяжении) были проведены на разрывной машине AG-X plus (Shimadzu Corporation).

Результаты и обсуждение

Были получены композиции HDPE, содержащие 2% технического углерода и различное содержание НМПЭ. Концентрация технического углерода в композиции подобрана в соответствии с требованиями [8]. Исследования композиций, полученных на различных партиях полиэтилена, показали, что введение НМПЭ приводит к увеличению показателя текучести расплава смеси полиэтилена, наполненного сажей (рис. 1), [9]. НМПЭ характеризуется значительно более низкими молекулярными массами по сравнению с промышленными марками полиэтилена высокой плотности (HDPE). Следовательно, его введение в состав композиции приводит к снижению вязкости расплава.

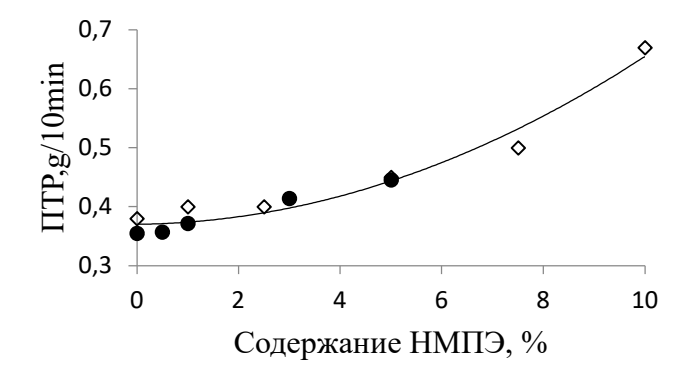
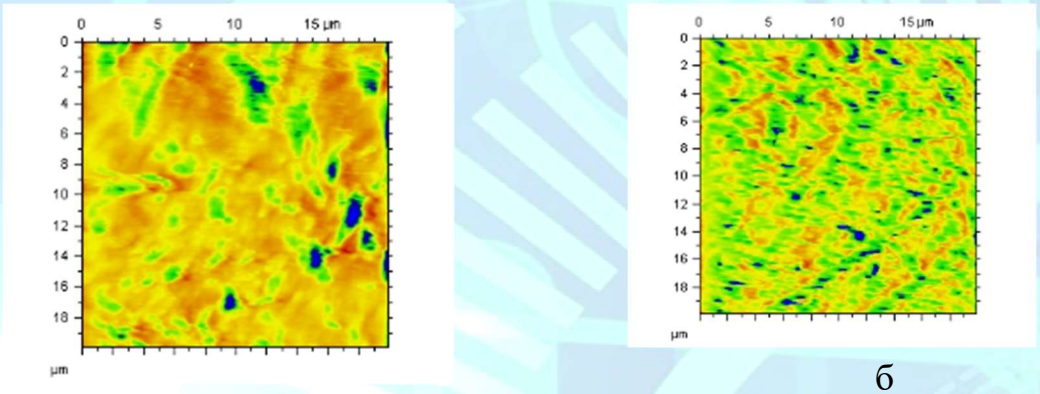


Рис. 1. Зависимость ПТР (2,16 кг, 190 ^{0}C) от содержания НМПЭ в составе. Композиции. Различные маркеры показывают, что композиции были получены на различных партиях полиэтилена высокой плотности.

Исследована структура композиций методом Атомной силовой микроскопии (АСМ) Саженаполненная композиция, который не содержит НМПЭ, включает агломераты технического углерода неправильной формы и микронного размера (рис. 2а). Добавление НМПЭ к композиции приводит к уменьшению размеров частиц дисперсной фазы. В композиции HDPE:сажа:НМПЭ = 95:2:3 мас.% (рис.2, б.) наблюдаются частицы дисперсной фазы удлиненной формы длиной 1 – 1,5 мкм, шириной 100 – 300 нм с равномерным распределением по всей исследуемой площади. Также видны частицы округлой формы размером 100-200 нм. По-видимому, уменьшение размера частиц сажи в полиэтиленовой матрице обусловлено изменениями реологических свойств смесей при введении в них НМПЭ. Эти

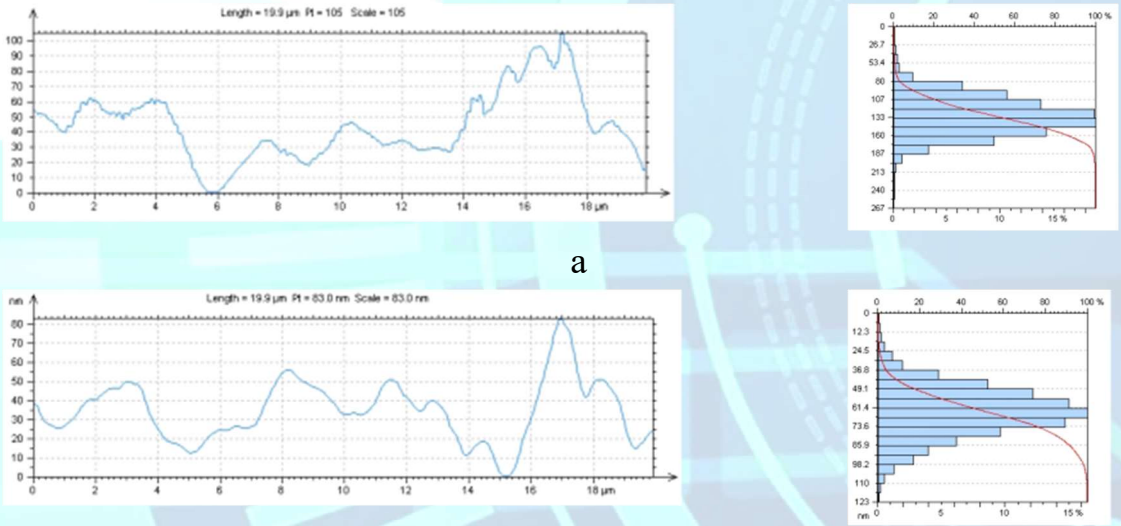
ISSN 3030-3907

данные подтверждаются также исследованиями профилей поверхности саженаполненных композитов и распределением шероховатостей по размеру (Рис.3). Видно, что для композиции с наиболее мелкими размерами частиц (HDPE: сажа: НМПЭ = 95:2:3 мас.%) наблюдается дисперсия частиц на поверхности образца не более 120 нм.



а б

Рис. 2 АСМ-изображения поверхности образцов композитов из полиэтилена высокой плотности, содержащих HDPE: сажа: НМПЭ: 98:2:0 мас.% (а); 95:2:3 мас.% (б).



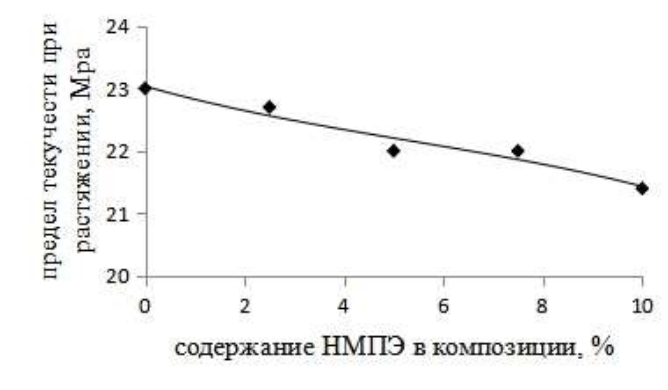
а

б

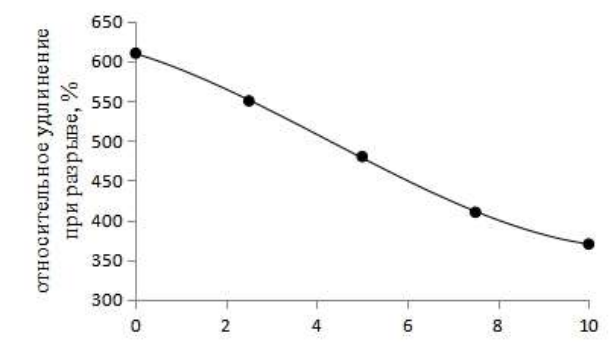
Рис. 3. Профили поверхности саженаполненных композиций HDPE:сажа (а) и HDPE:сажа:НМПЭ: 95:2:3 мас% (б), полученные методом АСМ.

Добавка НМПЭ в состав может существенно влиять на его физико-механические свойства. Присутствие НМПЭ может отрицательно сказаться на прочностных свойствах композиций. В связи с этим установлена зависимость прочностных свойств композиций в зависимости от содержания в них НМПЭ рис. 4.

ISSN 3030-3907



а



б

Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении при пределе текучести (а) и относительного удлинения при разрыве (б) от содержания НМПЭ в композиции

Присутствие низкомолекулярного полиэтилена в композиции может отрицательно сказаться на ее физико-механических свойствах В исследованном диапазоне концентраций увеличение содержания НМПЭ приводит к незначительному снижению предела прочности при растяжении при выходе. Более значительное снижение наблюдалось для параметра относительного удлинения при разрыве. При увеличении содержания НМПЭ в композиции до 10% относительное удлинение при разрыве снижается до 350%. Несмотря на это, оба параметра соответствуют требованиям, предъявляемым к трубным маркам полиэтилена [10]. Важным техническим требованием к композициям для производства полиэтиленовых труб является их термостабильность, которая должна составлять не менее 20 мин. [10]. Этот параметр для саженаполненной композиции может достаточно существенно отличаться для разных партий P-Y 346 (рис.5). Это явление связано с различным содержанием антиоксидантов, которое может варьироваться от 200 до 1200 частей на миллион. В то же время добавление НМПЭ не оказывает особого влияния на этот параметр. Все полученные нами композиции соответствуют требованиям [10].

ISSN 3030-3907

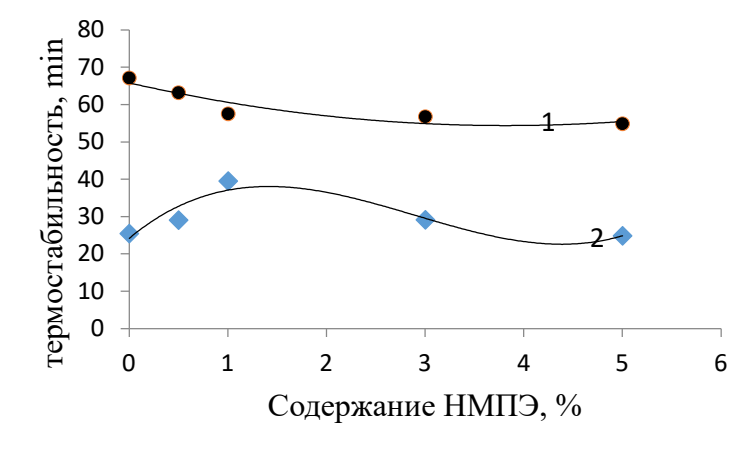


Рис. 5. Термостабильность наполненной сажей композиции из полиэтилена высокой плотности по сравнению с содержание НМПЭ. 1, 2 - Композиции были получены на различных партиях полиэтилена высокой плотности с различным содержанием антиоксидантов.

Таким образом, низкомолекулярный полиэтилен – побочный продукт производства полиэтилена высокой плотности СП Uz-Kor-Gas Chemical использован в качестве лубриканта при производстве композиции на основе полиэтилена, наполненного сажей. Присутствие НМПЭ в композиции приводит к увеличению показателя текучести расплава, что необходимо для повышения технологичности обработки композиции. По-видимому, это связано с изменениями реологических свойств смесей в присутствии НМПЭ. Физико механические свойства и термостабильность полученных композиций соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью для производства полиэтиленовых труб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pircheraghil G, Sarafpourl A, Rashedi R, Afzali K, Adibfar M. Correlation between rheological and mechanical properties of black PE100 compounds – Effect of carbon black masterbatch *eXPRESS Polym. Lett.* 2017;11: 622–634. doi:10.3144/expresspolymlett.2017.60

2. Deveci S, Preshcilla N, Eryigit B. (2018). Effect of carbon black distribution on polyethylene pipes. *Proceedings of the 19th Plastic Pipes Conference PPXIX.* Las Vegas, Nevada; 2018:1-9 https://www.researchgate.net/publication/328518186

3. Cai H, Dong J, Jiang Z. Effect of carbon black on physical properties of polyethylene pipes for water supply. China Plastics. 2022; 36: 42-46. doi: 10.19491/j.issn.1001-9278.2022.01.006

4. Liang J-Z, Yang Q-Q. Effects of carbon black content and size on conductive properties of filled high-density polyethylene composites. Adv Polym Technol. 2018; 37: 2238– 2245. doi: 10.1002/adv.21882

ISSN 3030-3907

5. Fink J. Lubricants for Polyethylene. eds. *Spalding MA , Chatterjee AM. Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*. John Wiley & Sons; 2017:877-888. doi:10.1002/9781119159797.ch32

6. Yetgin S. Characterization of lubricant polyethylene waxes. European Journal of Technique. 2020; 10: 489-500. doi:10.36222/ejt.718423

7. Rashidova SS, Temirov OS, Kudyshkin VO, Ivanova EK, Sarymsakov AA, Madiev RK. UZ IAP 06296 *Sposob polucheniya superconcentrata na osnove polyetilena*;.2020 (in Russian).

8. ISO 4427-1:2019 Plastics piping systems for water supply and for drainage and sewerage under pressure — Polyethylene (PE) — Part 1: General

9. Kudyshkin VO, Bozorov NI, Madiev, RKh. Ashurov NS, Ashurov NR, Rashidova SS. Use of a Graft Copolymer of Low Molecular Weight Polyethylene and Acrylic Acid in Carbon Black-Filled Polyethylene Compouns. *Russ J Appl* Chem. 2022;95:655-660. doi:10.1134/S1070427222050044

10. ISO 4427-2 : 2019 Plastics piping systems for water supply, and for drainage and sewerage under pressure — Polyethylene (PE) — Part 2: Pipes

ISSN 3030-3907