

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В САЖЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА

© В. О. Кудышкин^{1,*}, Н. И. Бозоров¹, Р. Х. Мадиев^{2,**}, Н. Ш. Ашуров¹,
Н. Р. Ашуров¹, С. Ш. Рашидова¹

¹ Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан,
100128, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кодири, д. 7б

² ООО «Шуртанский газохимический комплекс»,
131300, Узбекистан, Кашкадарьинская обл., Гузарский р-н, пос. Шуртан
E-mail: * persival2015@yandex.ru; polymer@academy.uz; ** tech_group@sgcc.uz

Поступила в Редакцию 22 апреля 2022 г.

После доработки 15 июля 2022 г.

Принята к публикации 31 июля 2022 г.

Получены композиции на основе полиэтилена высокой плотности и технического углерода, а также линейного полиэтилена низкой плотности, содержащие привитые сополимеры низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты. Введение в матрицу полиэтилена привитых сополимеров способствует уменьшению среднего размера частиц технического углерода в композиции, снижению вязкости расплава и улучшает термостабильность саженаполненных композиций, что важно для производства трубной продукции на основе полиэтилена.

Ключевые слова: низкомолекулярный полиэтилен; акриловая кислота; привитой сополимер; полиэтилен; технический углерод; термостабильность

DOI: 10.31857/S0044461822050048, EDN: DIPLJL

Композиции полиэтилена, содержащие технический углерод (сажу), широко используются для производства напорных труб и соединительных изделий. Введение в композицию технического углерода способствует увеличению ее стойкости к УФ-облучению и повышению термической стабильности. Существенное влияние на эти параметры оказывает размер частиц сажи и характер их распределения в матрице полиэтилена [1, 2]. В состав саженаполненных композиций на основе полиолефинов включают лубриканты, которые увеличивают текучесть распла-

ва термопластов, облегчают переработку полимеров и улучшают распределение частиц наполнителя в матрице полимера. В качестве лубриканта, в частности, применяют низкомолекулярный полиэтилен.*

Привитые и блочные сополимеры успешно применяются в качестве компатибилизатора при создании композиционных материалов на основе термодинамически несовместимых компонентов смеси полимеров

* Пат. UZ IAP 06296 (опубл. 2020). Способ получения суперконцентрата на основе полиэтилена.

[3–5]. Введение компатибилизатора в композицию предотвращает коалесценцию и способствует стабилизации размеров частиц дисперсной фазы. Ранее синтезированы привитые сополимеры низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты и показана возможность их применения в качестве компатибилизаторов в системах полиэтилен–крахмал [6, 7].

Цель настоящей работы — выявление влияния добавок привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты на морфологию, вязкость расплава и термостабильность композиций полиэтилена.

Экспериментальная часть

В работе использовали полиэтилен высокой плотности [марка P-Y346, показатель текучести расплава $0.3 \text{ г} \cdot 10^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (при 2.16 кгс), плотность $0.94 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$] и линейный полиэтилен низкой плотности [марка F-0320, показатель текучести расплава $3.0 \text{ г} \cdot 10^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (при 2.16 кгс), плотность $0.92 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$] (оба — производства ООО «Шуртанский газохимический комплекс»); саженая наполненный суперконцентрат (ООО «Шуртанский газохимический комплекс»), содержащий 23 мас% технического углерода (марка OMCARB P72, ООО «Омсктехуглерод»); низкомолекулярный полиэтилен (высший сорт, СП ООО Uz-Kor Gas Chemical); ледяную акриловую кислоту (HIMEDIA Laboratories), очищенную перегонкой; инициатор — пероксид бензоила (98%, Tianjin Icason Technology Co), очищенный перекристаллизацией; растворитель — *o*-ксилол (99.0%, ООО Ximreaktivinvest); воду дистиллированную, для получения которой использовали дистиллятор DZ-10LI (Huanghua Faithful Instrument). Синтез привитых сополимеров в мольных соотношениях низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 и 60:40 проводили по методике [6]. Содержание звеньев акриловой кислоты в сополимерах составило 7 и 14 мол% соответственно.

Смешение полиэтилена, технического углерода и привитых сополимеров осуществляли в смесителе, модель 815602 (Brabender), $T = 140^\circ\text{C}$ в течение 10 мин.

Структурные исследования осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (полуконтактный метод) на сканирующем зондовом микроскопе Agilent 5500 при комнатной температуре. В работе применены кремниевые кантилеверы жесткостью $9.5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ с частотой 192 кГц. Максимальная область сканирования по координатам X , Y составляет $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, по Z — 1 мкм.

Показатель текучести расплава композиций определяли на экструзионном пластометре MP993A (Tinius Olsen) при $T = 190^\circ\text{C}$, нагрузка 2.16 кгс.*

Термический анализ выполняли методом термogrавиметрии на комплексной термоаналитической установке Derivatograph системы MOM в динамическом режиме со скоростью нагрева $8.5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Испытания композиций на термостабильность осуществляли на приборе DSC 200 F3 (NETZSCH-Gerätebau GmbH). Определяли индукционный период окисления материала методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец нагревали в потоке инертного газа (азота), продуваемого с постоянной скоростью. При достижении заданной температуры (200 или 210°C) подачу азота в камеру прибора переключали на подачу кислорода. Образец выдерживали при постоянной температуре до появления на термограмме экзотермического эффекта, свидетельствующего о протекании реакции термоокисления материала. Измеряли время от начала подачи кислорода до фиксации экзотермического эффекта, которое являлось индукционным периодом окисления (или термостабильностью).**

Измерения предела текучести при растяжении и относительного удлинения при разрыве методом*** проводили на разрывной машине AG-X plus (Shimadzu Corporation).

Обсуждение результатов

В классических саженая наполненных композициях полиэтилена определяющим фактором повышения термостабильности и усиления механических характеристик является создание условий формирования цепочечных структур частиц технического углерода в матрице полиэтилена.**** В связи с этим было изучено влияние добавок привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты на размеры и форму частиц дисперсной фазы в саженая наполненной композиции.

Композиция полиэтилен высокой плотности:технический углерод, не содержащая привитого сопо-

* ГОСТ 11645–73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.

** ГОСТ 18599–2001. Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия (Приложение Ж), ASTM D3895-2014. Standard test method for oxidative-induction time of polyolefins by differential scanning calorimetry.

*** ASTM D 638-14. Standard test method for tensile properties of plastics.

**** Лунатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 265.

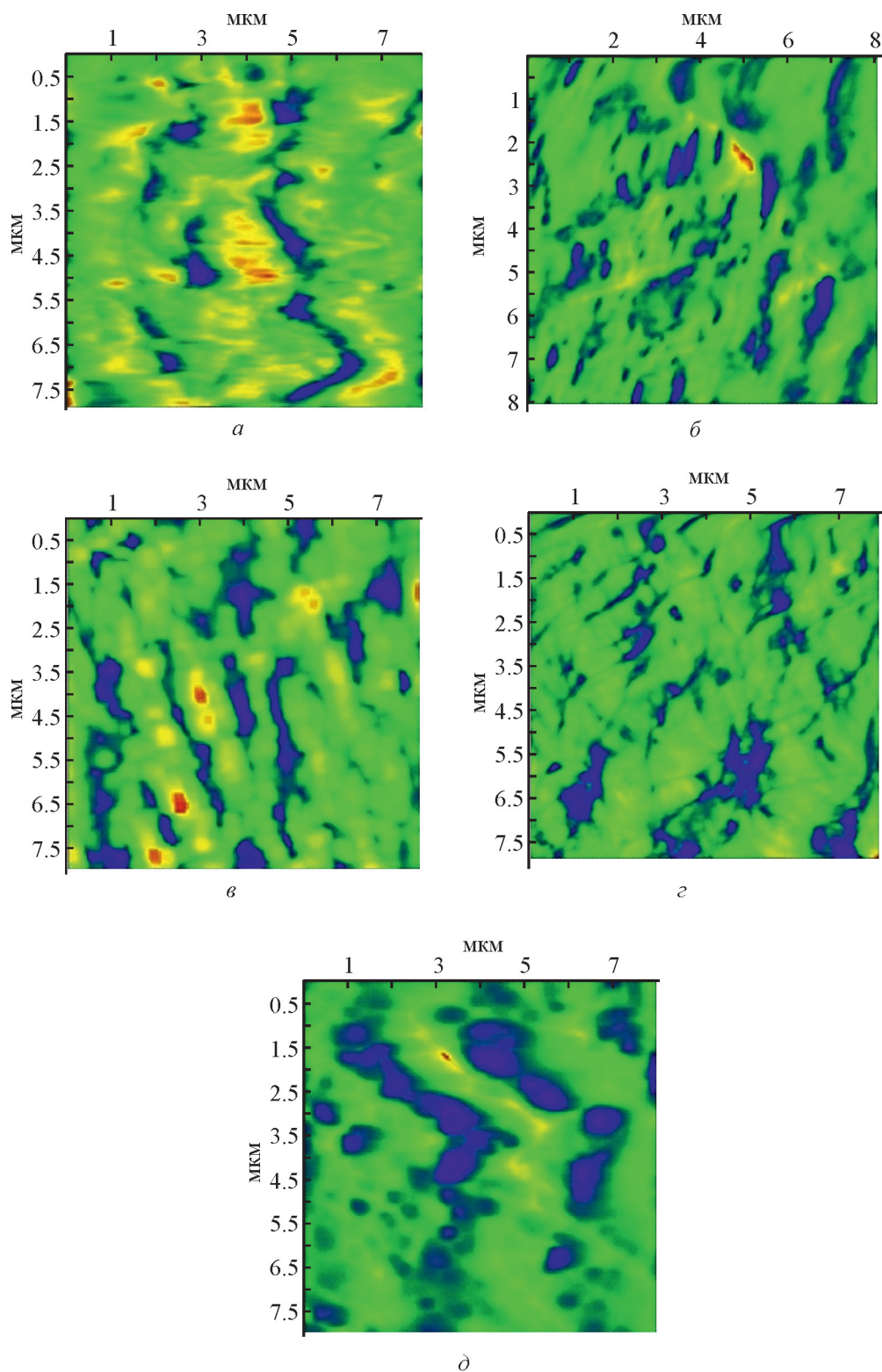


Рис. 1. Изображения поверхности образцов композиций полиэтилена высокой плотности, содержащих 10 мас% технического углерода.

а — в отсутствие привитого сополимера; в присутствии привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40: *б* — 5 мас%; *в* — 10 мас%; в присутствии привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10: *г* — 5 мас%, *д* — 10 мас%.

лимера, содержит частицы технического углерода различной формы длиной до 2 мкм и шириной до 0.5 мкм (рис. 1, *a*). При добавлении в композицию 5 мас% привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, длина частиц дисперсной фазы составляет 0.5–1 мкм, ширина 0.1–0.5 мкм (рис. 1, *b*). Увеличение содержания указанного привитого сополимера до 10 мас% приводит к формированию частиц дисперсной фазы размером 0.2–0.6 мкм, а также волокон толщиной менее 0.1 мкм. Частицы и волокна образуют агломераты вытянутой формы длиной 0.5–4 мкм (рис. 1, *в*). При содержании в композиции 5 мас% привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, формируется структура, содержащая частицы технического углерода вытянутой формы шириной до 0.1 мкм, длиной 1–5 мкм (рис. 1, *г*). При увеличении содержания данного сополимера до 10 мас% в композиции образуются частицы дисперсной фазы 0.2–0.8 мкм (рис. 1, *д*).

Уменьшение размеров частиц технического углерода в матрице полиэтилена обусловлено изменениями реологического поведения композиций при введении в них низкомолекулярного полиэтилена и его привитых сополимеров.

Введение низкомолекулярного полиэтилена приводит к увеличению показателя текучести расплава композиции как саженаполненного полиэтилена высокой плотности, так и линейного полиэтилена низкой плотности (рис. 2, *a*, *b*). Низкомолекулярный полиэтилен характеризуется существенно меньшими молекулярными массами в сравнении с промышленными марками полиэтилена, поэтому его введение в состав композиции приводит к снижению вязкости расплава. Добавление привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты также увеличивает показатель текучести расплава композиций, однако этот эффект выражен слабее по сравнению с тем, который оказывает низкомолекулярный полиэтилен (рис. 2, *a*, *b*).

Привитые сополимеры, характеризующиеся высокой термостойкостью, могут быть использованы в качестве модификаторов композиций с целью улучшения их термических свойств [8, 9], поэтому оценены термические характеристики привитых сополимеров. Температура начала разложения ($T_{н.р}$) привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты заметно превышает соответствующий показатель низкомолекулярного полиэтилена ($T_{н.р} = 267^\circ\text{C}$): для привитого сополи-

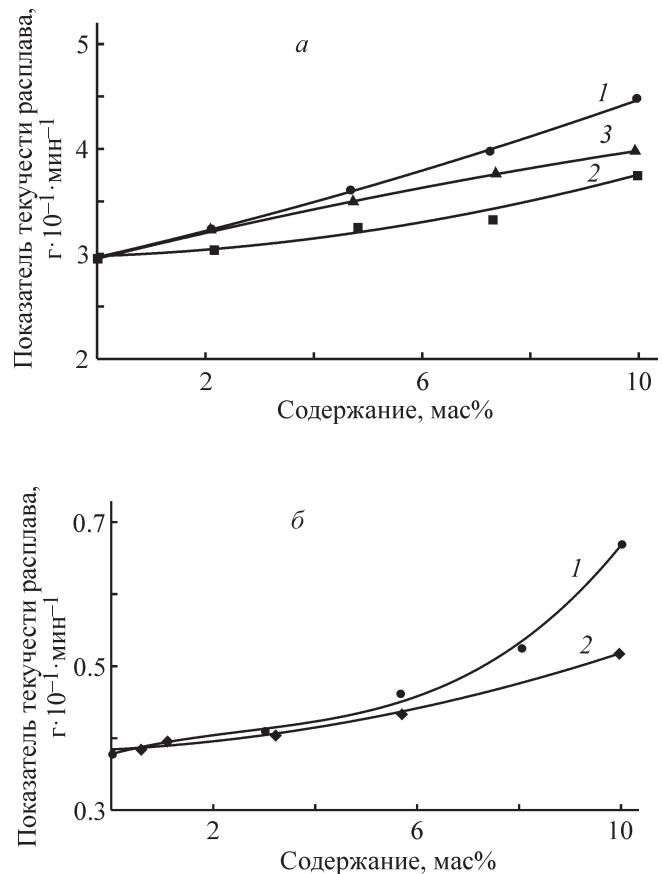


Рис. 2. Зависимость показателя текучести расплава композиции линейного полиэтилена низкой плотности (*a*) и саженаполненного полиэтилена высокой плотности (*b*) от содержания низкомолекулярного полиэтилена (1), привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40 (2), привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 (3).

мера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, $T_{н.р} = 303^\circ\text{C}$, для привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, $T_{н.р} = 320^\circ\text{C}$ (рис. 3). Такое различие в поведении низкомолекулярного полиэтилена и его привитых сополимеров при нагревании может быть обусловлено как усилением межмолекулярных взаимодействий вследствие присутствия карбоксильных групп звеньев акриловой кислоты, так и увеличением молекулярной массы привитого сополимера по сравнению с низкомолекулярным полиэтиленом.

Введение привитых сополимеров оказывает различное влияние на термостабильность композиций

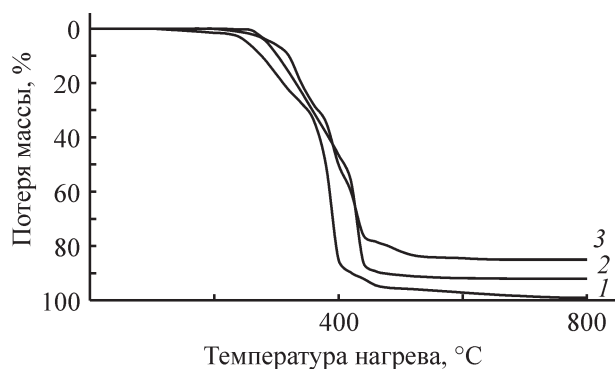


Рис. 3. Зависимость потери массы от температуры нагрева низкомолекулярного полиэтилена (1), привитых сополимеров, синтезированных при мольных соотношениях низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 (2), 60:40 (3).

полиэтилена, содержащих и не содержащих в своем составе технический углерод (рис. 4). Добавление привитых сополимеров в саженаяполненные композиции полиэтилена высокой плотности приводит к существенному увеличению термостабильности, особенно заметному при температуре испытания 200°C. В этом случае 0.5%-ное содержание в композиции привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, приводит к увеличению термостабильности от 49 до 63 мин. Термостабильность саженаяполненной композиции при температуре испытания 210°C возрастает менее значительно при добавлении привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10. Увеличение термостабильности составляет от 28 до 35 мин при росте содержания привитого сополимера в композиции от 0 до 10 мас%. В отсутствие технического углерода наблюдается отрицательное влияние низкомолекулярного полиэтилена и его привитых сополимеров на термостабильность композиций линейного полиэтилена низкой плотности.

Ухудшение термостабильности композиций, не содержащих технический углерод, при введении в них низкомолекулярного полиэтилена и его привитых сополимеров может быть связано с увеличением кислородопроницаемости материала при снижении вязкости расплава. Увеличение диффузии кислорода может быть вызвано большей подвижностью макромолекул в присутствии низкомолекулярного полиэтилена и привитых сополимеров, что подтверждается зависимостью показателя текучести расплава от состава композиций (рис. 2). Обратный эффект, который

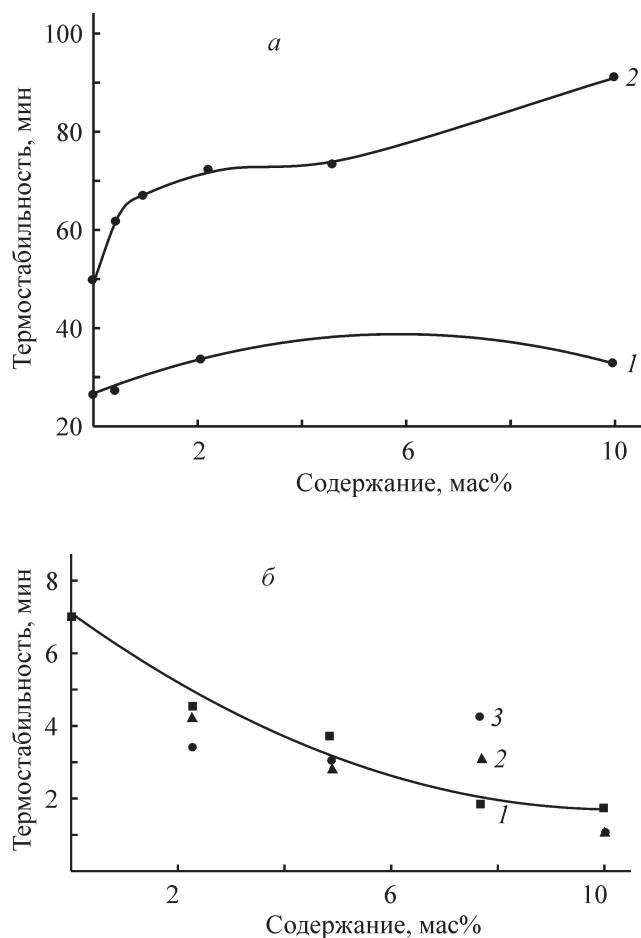


Рис. 4. Зависимость термостабильности саженаяполненной композиции полиэтилена высокой плотности (а) и композиций линейного полиэтилена низкой плотности (б) от содержания привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 (1), 60:40 (2), низкомолекулярного полиэтилена (3).
Температура испытания 210 (1, а), 200°C (2, а, б).

наблюдается при добавлении привитых сополимеров в композиции, содержащие технический углерод, связан, вероятно, с уменьшением среднего размера и формированием цепочечных структур частиц сажи в композиции, что подтверждается фазовым анализом саженаяполненных композиций (рис. 1).

Охарактеризованы также физико-механические свойства композиций. При увеличении содержания низкомолекулярного полиэтилена в композиции от 2.5 до 7.5% предел текучести при растяжении практически не изменяется и составляет 22 МПа. При этом относительное удлинение при разрыве снижается от 580 до 400%. Такие физико-механические характеристики отвечают требованиям к композициям, применяемым для производства трубной продукции.

Выводы

Привитые сополимеры низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты могут вводиться в состав саженатолненных композиций полиэтилена высокой плотности, способствуя уменьшению размеров частиц дисперсной фазы и повышению термостабильности композиций. Этот эффект более выражен для сополимеров, синтезированных при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40. Также привитые сополимеры снижают вязкость расплава композиции и способствуют формированию равномерно распределенных цепочечных структур технического углерода.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. О. Кудышкин осуществил выбор объектов исследований, обосновал возможность применения привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты в качестве компатибилизатора в композициях полиэтилена с техническим углеродом, разработал детальный план исследований и обобщил полученные результаты; Н. И. Бозоров осуществил синтез привитых сополимеров заданного состава и провел экспериментальную работу по получению композиций полиэтилена, привитых сополимеров и технического углерода; Р. Х. Мадиев провел исследования композиций на термическую стабильность, определил показатели текучести расплава; Н. Ш. Ашууров провел экспериментальную работу по исследованию композиций полиэтилена, технического углерода и привитых сополимеров методом атомно-силовой микроскопии; Н. Р. Ашууров обосновал применение компатибилизаторов для формирования равномерного распределения частиц дисперсной фазы в композициях полиэтилена и технического углерода, а также составы композиций и условия их получения, описал взаимосвязь физико-механических характеристик композиций с размерами частиц дисперсной фазы; С. Ш. Рашидова сформулировала идею улучшения термостабильности композиций линейного полиэтилена за счет добавок привитых сополимеров, критически проанализировала интерпретацию результатов эксперимента и литературных данных.

Информация об авторах

Кудышкин Валентин Олегович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9646-6555>
Бозоров Нурад Исмаатович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9749-1146>
Мадиев Руслан Хайиткулович, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9360-9920>
Ашууров Нурбек Шодиевич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5246-434X>
Ашууров Нигмат Рустамович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0765-5942>
Рашидова Сайера Шарафовна, академик АН РУз,
д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3104-6004>

Список литературы

- [1] *Салахов И. И., Калугина Е. В., Моисеевская Г. В., Маслеников И. И., Камаев Д. В., Закиров И. Ф., Фатыхов М. Г.* Влияние характеристик технического углерода на свойства концентратов полиэтиленового компаунда и труб на его основе // *Пласт. массы*. 2017. № 11–12. С. 30–35.
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2017-11-12-30-35>
- [2] *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. V. 11. N 8. P. 622–634.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.60>
- [3] *Hyeon M. S., Jin H. P., Trung D. D., Han M. J.* Compatibility of functionalized graphene with polyethylene and its copolymers // *J. Nanomater.* 2013. V. 2013. ID 805201.
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/805201>
- [4] *Weltrowski M., Dolez P. I.* Compatibilizer polarity parameters as tools for predicting organoclay dispersion in polyolefin nanocomposites // *J. Nanotechnol.* 2019. V. 2019. ID 1404196.
<https://doi.org/10.1155/2019/1404196>
- [5] *Tahseen A. S.* Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly (acrylic acid) // *Arabian J. Chem.* 2015. V. 8. N 2. P. 191–199.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2011.05.021>
- [6] *Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Ашууров Н. Ш., Рашидова С. Ш.* Синтез и структура привитых сополимеров акриловой кислоты и низкомолекулярного полиэтилена // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 10. С. 1426–1431. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100035> [*Kudyshkin V. O., Bozorov N. I., Ashurov N. Sh., Rashidova S. Sh.* Synthesis and structure of grafted copolymers of acrylic acid and low molecular weight polyethylene // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 10. P. 1491–1496. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100031>].

- [7] Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Ашуров Н. Ш., Ашуров Н. Р., Рашидова С. Ш. О применении модифицированного низкомолекулярного полиэтилена в композициях с крахмалом // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 7. С. 896–903.
<https://doi.org/10.31857/S0044461821070112>
[Kudyshkin V. O., Bozorov N. I., Ashurov N. Sh., Ashurov N. R., Rashidova S. Sh. On the application of modified low molecular weight polyethylene in compositions with starch // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 7. P. 920–926.
<https://doi.org/10.1134/S1070427221070120>].
- [8] Rimdusit N., Jubsilp C., Mora P., Hemvichian K., Thuy T. T., Karagiannidis P., Rimdusit S. Graft-copolymerization of ultrafine fully vulcanized powdered natural rubber: Effects of styrene and acrylonitrile contents on thermal stability // Polymers. 2021. V. 13. N 19. ID 13193447.
<https://doi.org/10.3390/polym13193447>
- [9] Thi N. N., Hieu N. D., Dung T. A., Thuong N. T., Thu H. N., Nam N. V., Tung T. Q., Tung N. H., Thuy T. T. Improvement of thermal and mechanical properties of Vietnam deproteinized natural rubber via graft copolymerization with methyl methacrylate // Int. J. Polym. Sci. 2020. V. 2020. ID 9037827.
<https://doi.org/10.1155/2020/9037827>
-