

YAĞ İLƏ DOLDURULMUŞ POLİETİLEN ƏSASINDA KÖPÜKLƏNƏN MATERİALLARIN ALINMASI VƏ TƏDQIQI

^ΣN.T Qəhrəmanov, N.Ə Səlimova, E.Y. Hüseynov, V.N.Əhmədov, N.M.Seyidov

^Σ«INTERGEO-TETIS» Beynəlxalq Elmi-Texniki Kompleks
Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

Azodikarboamidin, dikumil peroksidin, sink stearatın yağla doldurulmuş polietilendə köpüklənmə prosesinə və zahiri sıxlığın dəişməsinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ekstruderdə kompozisiyanı qarışdırarkən temperaturun təsiri altında polimerdə köpüklənmə prosesi baş verir ki, «göz-göz» strukturun formalaşmasına və zahiri sıxlığın aşağı düşməsinə gətirib çıxardır.

Son vaxtlar neft və neft məhsullarını suyun səthindən təmizləmək üçün istifadə olunan köpüklənmiş sintetik materiallara maraq artmışdır [1]. Bir çox işlərin aparılmasına baxmayaraq indiyə qədər onların keyfiyyətini təyin edən ölçü kateqoriyaları müəyyən olunmamışdır. Buna görə də, aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE) əsasında köpüklənmiş materialların alınmasına və onlar ilə neft məhsullarının yığılmasında sorbent kimi istifadə etmək böyük maraq kəsb edir. Bu problemin aktual olduğunu nəzərə alaraq çalışmışıq ki, alınan materialların xassələri çox yüksək tələblərə cavab versin.

Nəzərə almalıyıq ki, köpüklənmiş materiallar hidrofob xassəyə malik olmalıdır və böyük miqdarda neft və neft məhsullarını sorbsiya etməlidir. Uzun müddət üzmə qabiliyyətini saxlamaqla suya qarşı davamlı olmalıdır. Bu xassələri polietilen kompozitlərdə yaratmaq üçün tərkibə müxtəlif komponentlər əlavə edilməlidir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

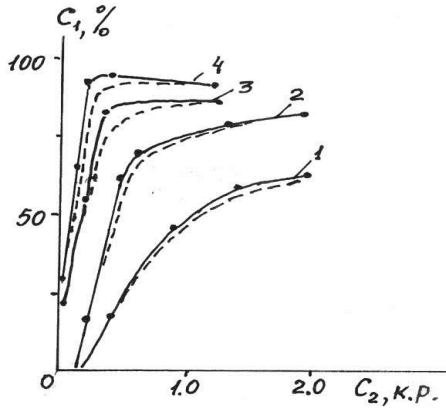
Tədqiqat obyektini kimi ekstruziyon markalı, ərintinin axıcılıq göstəricisi 1.0 q/10dəq olan ASPE götürülmüşdür. PE kompozitin tərkibinə qaz yaradan komponent kimi azodikarbonamid (AKA), tikici agent kimi – dikumil peroksid (DP), aktivator kimi- sink stearat, doldurucu kimi- transformator yağı əlavə edilmişdir. Polimer komponentlərin qarışdırılması birşneqli ekstruderdə aparılmışdır. Ekstruderdəki şnekin diametri 63mm, uzunluğun diametrə nisbəti 17:1 götürülmüşdür.

Dikumil peroksid (DP)- tikici agentdir, ağ rəngdə kristallik tozdu, ərimə temperaturu- 312-315K.

Azodikarbonamid (AKA)- kimyəvi qazyaradıcıdır (porofor), dağılma temperaturu- 463K, qaz sayı- 200-240 L/kq.

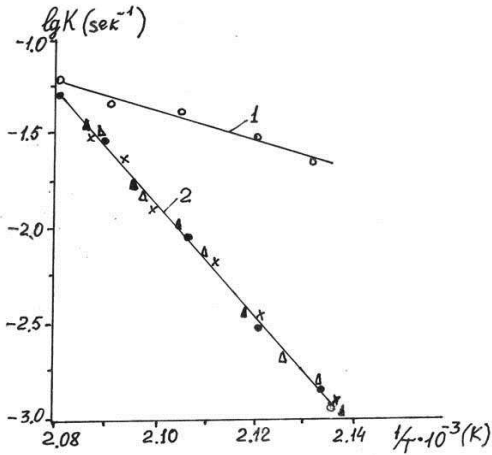
ALINMIŞ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Köpüklənmiş materialların əsas texnoloji xassələrini müəyyən etməkdən əvvəl AKA və DP-in dağılma kinetikasi öyrənilmişdir. Əvvəlcə, [2,3] işlərin müəllifləri müəyyən etmişlər ki, temperaturun təsiri altında polimerdə DP dağılaraq tikici struktur əmələ gətirir. Bununla belə müəyyən edilmişdir ki, DP makroradikalların əmələ gəlməsinə baxmayaraq onlar disproporsiya reaksiyasında iştirak etmirlər. DP-in konsentrasiyası 0.5-2.0 k.p. miqdarında istifadə olunmuşdur. Qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərin köpüklənməsi üçün ən faydalı şərait porofor ilə DP-in dağılma temperatur intervalları və kinetik parametrləri bir-birinə uyğun olanda yaranır. DP- ilə birlikdə belə uyğunluq 4,4'-oksi-bis-benzolsulfonilqidrazid və azodikarbonamid kimi qazyaradıcılarla yarana bilər. Qazyaradıcıların arasında azodikarbonamidin köpükləyici aktivliyi yüksək olduğuna görə və qoxusu olmadığına görə, ən faydalı porofor hesab olunur. Şəkil 1-dən görünür ki, DP-in miqdarı 2.0 k.p. olanda və temperaturu 413K-dən 453 K-ə qədər artırılanda ASPE tərkibində gel-fraksiya çoxalır. Məsələn, DP 0.25-0.3 k.p. polimerin tərkibinə daxil etdikdə maksimal gel-fraksiya yaranır. Polimerdə maksimal effekt o zaman yaranır ki, 443K DP-in miqdarı -0.35-0.4 k.p. götürülsün. Sonra, 423K DP 0.5-0.6 k.p. miqdarında polimerə daxil etməklə, və 413K DP 1.5-2.0 k.p. verməklə maksimal nəticələr alınır. Bununla belə məlum olmuşdur ki, polimerin tərkibində olan transformator yağı DP-in dağılmasına və gel-fraksiyasının əmələ gəlməsinə ciddi təsir etmir.



Şəkil 1. ASPE (-) və yağla doldurulmuş ASPE (---) əsasında alınan köpüklənmiş materiallarda yaranan gel-fraksiyasının miqdarının (C_1) temperaturdan və dikumul peroksidin konsentrasiyasından (C_2) asılılığı: 1-413K; 2- 433K; 3- 443K; 4- 453K.

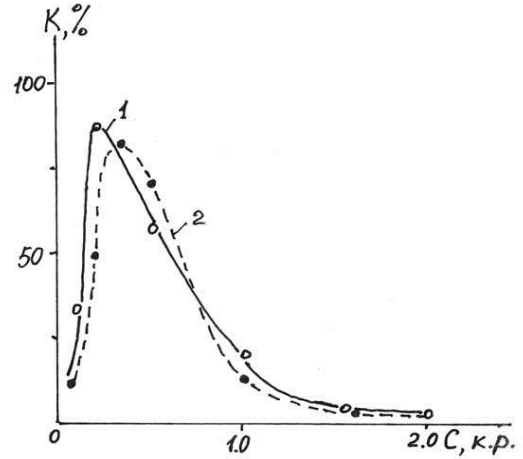
Şəkil 2. AKA-nın termiki dağılması kinetik mənada birinci dərəcəli reaksiya kimi göstərilir. Həmin şəkildən görünür ki, AKA-nın konsentrasiyası onun monomolekulyar dağılma sürət konstantasının temperaturdan asılılığına təsir etmir. Məlum olmuşdur ki, transformator yağı reaksiyanın sürətinə təsir etmir, yəni AKA-nın termiki dağılma prosesi eyni mexanizmlə baş verir.



Şəkil 2. Dikumul peroksidin (1) və azodikarboamidin (2) miqdarının monomolekulyar dağılma sürətinin temperaturdan ($1/T$) asılılığına təsiri: ●- ASPE +5%; x- ASPE +7%; Δ- ASPE +9% AKA; ▲- yağla doldurulmuş ASPE + 5% AKA.

Şəkil 3-də ASPE və onun yağla doldurulmuş kompozisiyasının köpüklənməsinin DP-in miqdarından asılılığı göstərilir. Şəkildə göstərilənləri analiz edərkən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, polimerdə DP-in miqdarı 0.2-0.25 k.p. olanda ən yüksək effektiv

köpük alınır. Ola bilsin ki, DP-in miqdarı optimal konsentrasiyadan artıq olduqda polimerin tikici sıxlığı o qədər artır ki, bu köpüklənmə prosesin qarşısını müəyyən qədər alır. Ona görə də, xətti ASPE 30-55% üçölçülü polimerə çevrilməsi ən optimal hal hesab olunur. Şəkil-1 və şəkil 2 göstərilən nəticələr bunu bir daha təsdiq edir. DP və AKA- ilə dağılma kinetik parametrləri nəinki bir-birinə uyğundur, hətta DP AKA-ya təsir etməklə onun dağılma temperaturunu 15-20K aşağı salır.

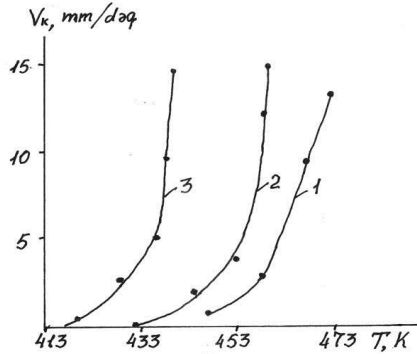


Şəkil 3. ASPE (1) və yağla doldurulmuş (2) kompozitlərin köpüklənməsinin (K) dikumul peroksidin miqdarından asılılığı: o-ASPE+5% AKA; ●-ASPE+5% AKA+5% transformator yağı.

Bunları nəzərə alaraq, qeyd etmək lazımdır ki, köpüklənmiş polimerdə yüksək keyfiyyətli «göz-göz» quruluşunu yaratmaq üçün tikici və köpüklənmə proseslərinə ara verilməsi, yəni birinci prosesin ikinci prosesi qabaqlaması lazımdır. Buna nail olmaq üçün poroforun dağılma sürətini artıran xüsusi aktivatorlardan istifadə edilmişdir. Köpüklənmə prosesində müxtəlif effektiv aktivatorlardan istifadə etmək olar (sink asetat, sink stearat, karbamid və s.). Ancaq, aktivatoru seçəndə əsas şərtlərdən biri onların suda həll olmamasıdır. Əks halda suyun səthində işləmə zamanı polimerin tərkibində olan aktivator vaxtan asılı olaraq yuyulur və bununla da sorbentin xassələrinə mənfi təsir edir. Nəzərə alsaq ki, istifadə olunan aktivatorlardan ancaq sink stearat suda həll olmur və yuxarıda göstərilən tələblərə cavab verir, biz aşağıda aparılan tədqiqatlarda onu polimer kompozisiyasında AKA-nın aktivatoru kimi istifadə edə bilərik.

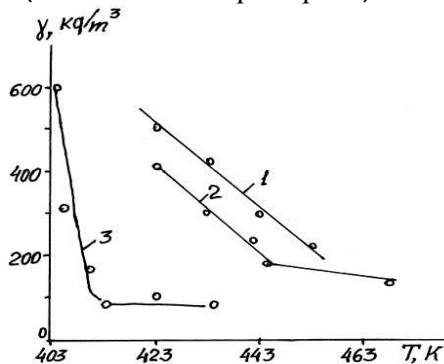
Şəkil 4-də yağla doldurulmuş PE köpüklənmə sürətinin temperaturdan asılılığı göstərilmişdir. Həmin şəkildən görünür ki, kompozisiyanın tərkibindən asılı olmayaraq temperaturu 413K-dən 473K-ə qədər artırıqda

köpüklənmə reaksiyasının sürəti müəyyən qanunauyğunluqla artır. Qeyd etmək lazımdır ki, yağla doldurulmuş PE+AKA kompozisiyasında poroforun intensiv dağılma prosesi 453-455K başlanır. Bunu nəzərə alaraq, DP 0.3k.p. miqdarında verməklə köpüklənməni nisbətən aşağı temperaturda aparmaq olar. Həmin kompozisiyaya 0.5% sink stearat əlavə edildikdən sonra 420-423K köpüklənmə prosesi kəskin sürətlə artır.



Şəkil 4. Yağla doldurulmuş ASPE köpüklənmə sürətinin (V_k) temperaturdan asılılığı: 1-AKA 5%; 2-AKA5%+DP (0.3k.p.); 3-AKA-5%+DP (1.0k.p.)+sink stearat (0.5%).

Müəyyən edilmişdir ki, istifadə olunan DP və stearat sink öz əsas funksiyasını yerinə yetirməklə yanaşı köpüklənmənin də effektivliyini artırır. Şəkil 5-də göstərilən əyrilər bunu təsdiq edir. Bu şəkildən görünür ki, köpüklənmə temperaturu 403K-dən 470K-ə qədər artdıqda yağla doldurulmuş PE zahiri sıxlığının (γ) aşağı düşməsi müşahidə olunur. DP və AKA-nın miqdarı kompozisiyaların zahiri sıxlığına ciddi təsir edir. Sink stearatın 2k.p. polimerə verilməsi ilə 405-410K onun zahiri sıxlığının maksimal dərəcədə aşağı enməsi müşahidə olunur (600 dən 80-90 kq/m³ qədər).



Şəkil 5. Yağla doldurulmuş ASPE zahiri sıxlığının (γ) köpüklənmə temperaturundan asılılığı: 1-7% AKA+ DP (1.5k.p.); 2-7% AKA+ DP (1.0k.p.); 3-7% AKA+ DP (1.0k.p.)+ sink stearat (2.0k.p.).

Emalın temperatur rejimini nəzərə alaraq polimerin 100k.p. sink stearat- 2.0k.p., AKA -7.0k.p. və DP- 1.0k.p. əlavə edildikdə ən effektiv nəticə alınır. İndi isə, poroforu ekstruziyon maşınında qarışdırarkən polimer kompozitlərin köpüklənməsinə necə təsir etdiyinə nəzər salmaq. Əvvəllər belə hesab olunurdu ki, yüksək keyfiyyətli makroquruluşlu köpüklənmiş PE almaq üçün porofor ekstruziyon maşının silindrində tam dağılmalıdır [4]. Ancaq, sonra məlum olmuşdur ki, poroforun tam dağılması ekstruderin başlığında olmalıdır. Müasir təsəvvürlərə əsasən [5] köpüklənmiş polimerlərdə xırda "göz-göz" və bir ölçüdə olan makrostruktur yaratmaq üçün porofor ekstruziyon silindrində tam dağılmamalıdır. Poroforun qalan hissəsinin dağılması isə ekstruderin başlığından çıxandan sonra davam etməlidir. Ekstruderdən çıxan zamanı təzyiğin aşağı düşməsi nəticəsində polimerdə doymuş qaz – polimer məhlulu alınır. Ona görə polimerdə xırda "göz-göz" strukturu yaratmaq üçün ərintiyə struktur yaradıcıları əlavə edilməlidir. Biz [6] işdə göstərmişdik ki, PE kompozisiyasına strukturyaradıcı kimi sink stearatı əlavə etdikdə nəinki PE fiziki-mexaniki xassələri, həmçinin reoloji xassələri və ekstrudatın səthinin keyfiyyəti yaxşılaşır. Ona görə hesab edirik ki, sink stearatın polimer tərkibində olması onu yumşaq rejimdə emal etməsinə imkan verir və polimer kütləsində qabarcıqların bərabər paylanmasına şərait yaradır. Strukturyaradıcıların effektivliyi poroforun tipindən və polimerdə poroforun dağılması nəticəsində "isti nöqtələrin" yaranmasından asılıdır [5]. Bu terminlə polimer ərintisində xırda nöqtəvi sahələri nəzərdə tuturuq ki, onların temperaturu ərintinin orta temperaturundan üstündür. Ona görə də həmin lokal isti nöqtələrdə qaz fazası yaranır. «İsti nöqtələr» nə qədər çox olsa və onların temperaturu nə qədər yüksək olsa, onda qaz qabarcıqların yaranma sürəti daha intensiv olar.

İstifadə edilən birbaşa ekstruziya metodu imkan verir ki, köpüklənmiş poliolefinlərdə keyfiyyətli və bağlı "göz-göz" strukturu yaransın. Polimer kompozitlərin ekstruziyon metodu ilə qarışdırılması ən effektiv üsuldür, ona görə ki, polimerin həcmində komponentlərin bərabər qarışdırılmasına imkan verir. Transformator yağının istifadə edilməsi köpüklənmiş polimerlərin nəinki hidrofob xassələrini artırır, həmçinin polimerin özlülüyünü azaltmadan onu plastifikasiya edir, komponentlərin yaxşı qarışmasına nail olur və bununla polimer həcmində qabarcıqların bərabər paylanmasına imkan verir.

Köpüklənmiş materialları iki mərhələdə almaq olar: kompozitlərin ekstruziyası əvvəlcədən 423K keçirilir (köpüklənmə və tikiş reaksiyaları olmamaq şərti), yastı çatlaq başlığından ekstruziya etməklə plastik təbəqələr alınır ki, onları temperaturu 443K olan sobaya göndərilir, sonra isə temperaturu 493K olan növbəti sobaya aparılır. Sobada temperaturun təsiri altında polimerdə köpüklənmə sürətlərinə və plastik təbəqələrin qalınlığı 10-12 dəfə artır. Prosesi elə nizama salmaq lazımdır ki, polimerdə yaranan gel-fraksiyanın miqdarı 55-60%-dən yuxarı olmasın. Əks halda sıx tikilmiş üçölçülü strukturun yaranması aşağı səviyyədə köpüklənmiş materialların alınmasına gətirib çıxarır.

Ekstruziyon variantı ilə köpüklənmiş PE kompozitlərin alınmasına böyük ehtiyac var. Bu üsul müxtəlif tipli məmulatın alınmasına imkan verir: hörmə, təbəqələr, plyonka, kroşka

hansılar ki, neft şamlarının utilizasiyasında ən faydalı sorbent kimi istifadə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Патент №2148024 (Россия).
2. Кахраманов Н.Т., Садыхов И.М. // Азерб. хим.журн.1983. №1. С.66.
3. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М. Химическая модификация полимеров. Баку: Элм. 2005. 340с.
4. Bour E.O., Fox P.E. // Wire Production. 1962. 37. P.350.
5. Романенков И.Г. Физико-механические свойства пенистых пластмасс. М.: Химия. 1970. 315 с.
6. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2004. № 11. С.39.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАСЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Н.Т.Кахраманов, Н.А.Салимова, Э.Ю.Гусейнов, В.Н.Ахмедов, Н.М.Сеидов

Рассмотрено влияние различных газообразователей, сшивающего агента - перекиси дикумила, активатора – стеарата цинка на кинетические закономерности газовыделения и кажущуюся плотность маслонеполненного полиэтилена низкой плотности. Показано влияние температурного режима экструзии на процесс формирования ячеистой структуры и кажущуюся плотность пенопластов.

PRODUCTION AND RESEARCH INTO FOAMED MATERIALS ON THE BASIS OF OIL-FILLED POLYETHYLENE

N.T. Kakhramanov, N.A. Salimova, E.Y. Guseynov, V.N. Akhmedov, N.M. Seidov

The influence of various gas-formators, sew agent, dikumil peroxide, activator of zink stearat on the kinetic regularities of gas educing and apparent density of the oil-filled polyethylene of the low density is analysed. An effect of temperature mode of extrusion on the formation of the cellular structure and on the apparent density foamed materials has been traced shown.