

НОВОЕ В СПОСОБЕ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ СШИВКИ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

Евсеева К.А., Иванов А.Н., Калугина Е.В.

Методы экстракции являются традиционными методами пробоподготовки для последующего химического анализа. Это относится как к анализу низкомолекулярных добавок, так и к гель-золь анализу полимерных структур, способных к разветвленности и сшивке. В последние 10–15 лет в аппаратурном оформлении для проведения таких работ произошел качественный прорыв, не только связанный с компьютеризацией процесса (контроль за анализом, сбор информации и обработка результатов), но и с внедрением метода экстракции под давлением [1].

Сшитый полиэтилен (PEX-a, PEX-b, PEX-c) является распространенным материалом в сегменте производства труб для систем отопления и водоснабжения. Традиционным методом для контроля качества труб является определение содержания гель-фракции в готовом изделии, что вполне коррелирует с относительным количеством образующихся поперечных связей в единице объема полиэтилена. Такой метод называют методом определения «степени сшивки» полиэтилена. Степень сшивки – это отношение массы сшитого полиэтилена к общей массе исследованного образца. В соответствии с ISO 10147 процесс определения степени сшивки в полиэтиленовых трубах осуществляется методом экстрагирования, в котором растворимая часть (несшитый полиэтилен) растворяется в эталонном растворителе (экстрагенте) на основе толуола. Процесс условно можно разделить на три основные стадии:

1. Измельчение. Образец исследуемого материала на микротоме нарезают на так называемую стружку (толщина образца должна находиться в пределах $0,2 \pm 0,02$ мм).

2. Кипячение. В специальную сетку из нержавеющей стали помещают стружку массой более 0,2 г и кипятят в колбонагревателе с обратным холодильником в течение 84 ± 30 мин. в 200 мл о-ксилола при температуре 140°C .

3. Сушка. Сетку после кипячения промокают фильтровальной бумагой и сушат в вакуумном шкафу при температуре 140°C в течение 3 часов.

Данный метод является информативным, но имеет ряд недостатков, главными из которых являются длительность стадии кипячения. Общее время, которое необходимо затратить на весь процесс определения степени сшивки, занимает не менее 11 часов. За это время даже в случае самого медленного процесса – RAM-экструзии при получении пероксидно-сшитого полиэтилена – от момента пуска до результата анализа удастся изготовить более 200 м трубы. Если по какой-то причине нарушения технологического процесса содержание гель-фракции в пробе оказывается за пределами нормативных значений, продукция считается некондиционной и бракуется. Простейший расчет показывает, какие убытки влечет наличие подобного брака, особенно на стадии запуска технологических линий. Все вышесказанное показывает, что традиционный метод является экономически нецелесообразным и приводит либо к большой отбраковке, либо к выпуску некачественной продукции. Следовательно, важнейшей задачей является разработка методик, позволяющих сократить временные затраты на определение степени сшивки. Немаловажным фактором также являются и большие затраты ручного труда.

Рассмотрим теоретические основы интенсификации данного метода.

Сокращение времени экстракции можно достичь следующими известными способами:

– повышение температуры экстрагента – приводит к увеличению коэффициента диффузии, что ускоряет извлечение растворимой части;

– повышение относительной скорости движения фаз – способствует увеличению коэффициента массоотдачи, что сокращает время экстрагирования;

– интенсивное перемешивание – приводит к обновлению поверхности контакта твердых частиц с экстрагентом;

– повышение давления – уменьшает объем воздуха, «защемленного» в объеме частиц при прохождении экстрагента через твердое вещество и, следовательно, восстанавливает контакт внутренней поверхности частиц с жидкостью.

На сегодняшний день все вышеуказанные способы повышения экстракционной способности реализованы в специальных приборах, самыми распространенными из которых являются приборы, работающие по принципу Soxhlet, и автоматические экстракторы.

Приборы, работающие по принципу Soxhlet, состоят из колбы для растворителя, экстрактора и шарикового холодильника. При нагревании колбы пары растворителя поднимаются вверх и конденсируются в холодильнике. Образующийся пар-конденсат попадает в экстрактор, в который предварительно помещают анализируемый образец. Когда жидкость в экстракторе достигнет определенного уровня, она стекает снова в колбу, обеспечивая тем самым непрерывное экстрагирование. К недостаткам данных приборов относят отсутствие обогрева анализируемого образца, неравномерность проникновения экстрагента в твердую фазу из-за образования каналов в обрабатываемом материале, что приводит к «проскоку» обрабатываемой среды. Кроме того, следует учитывать значительное диффузионное сопротивление в пограничном слое, снижающее эффективность массообменных процессов, трудность загрузки и разгрузки образца и др. [2]. Таким образом, приборы, работающие по принципу Soxhlet, уменьшают эксплуатационные, но не уменьшают временные затраты при оценке степени сшивки полиэтиленов.

Метод автоматической экстракции обладает следующими преимуществами:

- Время процесса определения степени сшивки сокращается почти в 6 раз (табл. 1).

Таблица 1. Временные затраты на определение степени сшивки различными методами

Метод определения	Время экстракции, ч
Традиционный метод	11
Soxhlet	16
Автоматическая экстракция	2

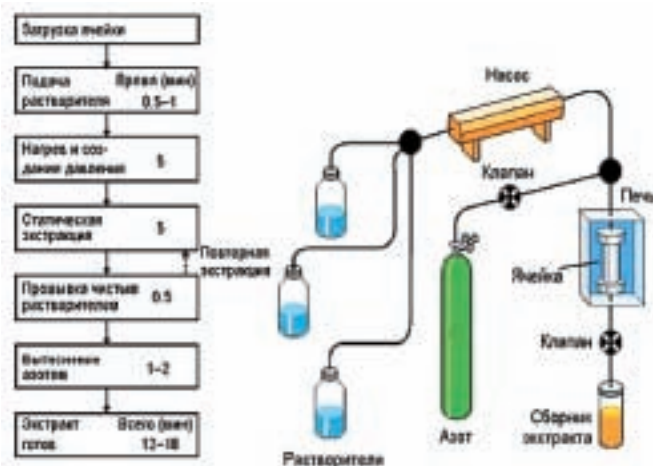
- Снижается потребление растворителя и, соответственно, уменьшается сумма эксплуатационных расходов (табл. 2)

Таблица 2. Расход растворителя для разных способов экстракции

Метод определения	Расход растворителя, мл
Традиционный метод	200
Soxhlet	140
Автоматическая экстракция	70

Метод ускоренной экстракции растворителями (УЭР) используется для экстракции из твердых и полутвердых образцов с помощью жидких растворителей. УЭР применяет обычные жидкие растворители при повышенных температуре и давлении.

Растворитель под давлением впрыскивается в ячейку, в которой находится образец. Ячейка с образцом нагревается в печи (время предварительного



Принцип работы систем УЭР

нагрева задается). Экстракция осуществляется путем непосредственного контакта горячего растворителя (температура может достигать 200°C) с образцом в статическом и динамическом режимах (количество циклов задается от 1 до 5, обеспечивая тем самым обновление растворителя в ячейке; время одного цикла может достигать 99 мин.). При выполнении экстракции азот под давлением вытесняет весь растворитель из ячейки через фильтр в бутылку для сбора пробы (сборник экстракта) [3].

При разработке методики определения степени сшивки в трубах из пероксидно-сшитого полиэтилена РЕХ-а на автоматическом экстракторе были использованы образцы в виде пластин, полученных методом прессования ПЭВП с различным содержанием пероксидов, т.е. с расчетным содержанием гелефракции в диапазоне 35–98%, а также пластины из несшитого ПЭ. Исследовали влияние температуры в диапазоне от 130 до 200°C, количества циклов экстракции и навески образца на сходимости результатов анализа.

В качестве эталонного был принят результат анализа содержания гелефракции по традиционной методике по ISO 10147 [4].

Если экстракцию проводить при 200°C, в системе трубок, а следовательно, и в бутылке для сбора пробы автоматического экстрактора возникает парообразование, связанное, вероятно, с критической температурой растворителя, которое, учитывая технические особенности прибора, приводит к временной остановке метода. При понижении температуры экстрагирования необходимо либо увеличивать количество циклов, либо уменьшать массу исследуемого образца. Так как увеличение количества циклов приведет к более длительному процессу экстрагирования, было решено уменьшить массу исследуемого образца. Температура и количество циклов были подобраны опытным путем и составили 170°C и 3 цикла по 30 мин. соответственно. Масса образца была сокращена до 0,05 г, за счет этого сократилось и время сушки от 3 часов до 30 мин.

Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что использование автоматического экстрактора является прекрасной альтернативой традиционному методу

Таблица 1. (Размеры в миллиметрах)

Материал	УЭР (суммарное время анализа 2 часа)			Метод ИСО (суммарное время анализа 11 часов)			Расхождение, %
	Масса образца, г	Гель-фракция после экстракции, %	Гель-фракция ср. зн, %	Масса образца, г	Гель-фракция после экстракции, %	Гель-фракция ср. зн, %	
Образец 1	0,05	88,5	89,1	0,5	88,5	88,9	-0,2
	0,05	89,6		0,6	89,4		
Образец 2	0,05	86,1	85,5	0,5	88,1	88,4	3,0
	0,05	84,8		0,6	88,8		
Образец 3	0,05	88,9	89,0	0,5	87,6	87,9	1,1
	0,05	89,1		0,5	88,1		
Образец 4	0,05	88,7	88,8	0,5	87,7	87,9	0,9
	0,05	89,0		0,5	88,1		
Образец 5	0,05	88,6	89,0	0,5	88,0	88,8	0,3
	0,05	89,5		0,5	89,5		
Образец 6	0,05	89,8	90,3	0,6	88,9	89,3	1,1
	0,05	90,9		0,5	89,6		
Образец 7	0,05	91,1	90,8	0,5	89,9	89,9	0,8
	0,05	90,4		0,6	90,0		
Образец 8	0,05	90,8	90,7	0,6	90,5	90,1	0,6
	0,05	90,6		0,6	89,8		

определения сшивки ПЭ труб. На сегодняшний день существуют автоматические шестипозиционные экстракторы, которые позволяют одновременно экстрагировать несколько образцов. Кроме того, эти приборы могут комплектоваться ячейками разных объемов. При использовании ячейки большого объема можно существенно (по расчету, в 5–10 раз) увеличить пробу анализируемого образца, а можно одновременно поместить в ячейку три параллельных образца, чего требует стандарт ISO 10147 [4].

Приведенные результаты показывают, что внедрение в контроль технологического процесса при массовом производстве труб из сшитого полиэтилена метода автоматической экстракции является не толь-

ко проявлением современного подхода к контролю качества, но и абсолютно необходимым с технической и экономической точек зрения.

Литература:

1. Информационные каталоги компании Buchi: SpeedExtractor и Extraction Solutions.
2. Рабек Я.Ф. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
3. Руководство по эксплуатации автоматического экстрактора.
4. International standard ISO 10147:2004 – Pipes and fitting made of crosslinked polyethylene (PE-X) – Estimation of determination of the gel content.

