

ПОЛИЭТИЛЕН ТРУБНЫХ МАРОК. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Владимир Рыжов, Елена Калугина, Наталья Бисерова

НТЦ «Пластик»

Юрий Казаков

ООО «НИОСТ»

Комплексное исследование товарных продуктов зарубежных и отечественных фирм-производителей с анализом поведения материалов на стадии переработки (изготовления из них изделий) позволяет выявить причины брака, объяснить необходимость отклонения от стандартного технологического режима при производстве и дальнейшей сварке труб.

Было проанализировано 8 образцов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП, ПЭ 100) разных фирм-производителей. Анализ данных показывает, что производители сырья при наличии сертификационной оценки качества продукта, основанной на требованиях ИСО и проводимых аккредитованными лабораториями, приводят в своих сертификатах, сопровождающих продукцию, различный набор показателей качества. Так, например, трубные полиэтилены компании Korea Petrochem. Ind. Co. Ltd характеризуются только показателем текучести расплава (ПТР), содержанием углерода и плотностью, а для продуктов компании SABIC-PM и отечественного ПЭВП производства ОАО «Казаньоргсинтез» приводятся, например, некоторые результаты органолептических тестов.

Судя по общеевропейской тенденции к повышению требований относительно качества полиолефинов, органолептические тесты и испытания для оценки содержания низкомолекулярной фракции и лету-

чих веществ приобретают все большую актуальность. Так, ведущие фирмы – производители автокомпонентов одним из важнейших требований к сырью считают показатель суммарного газовыделения – эмиссии летучих веществ. То есть, требования к качеству полимерных материалов ужесточаются, и для оценки этих показателей в стандартный контроль качества внедряются методы физико-химического анализа, такие как Head-Space ГЖХ, ХМС и т. п.

Физико-химический анализ качества полимерных материалов, включая теплофизические характеристики (кинетику кристаллизации и степень кристалличности), содержание низкомолекулярных примесей (содержание и состав летучих), термоокислительную стабильность, изучение характеристик молекулярно-массового распределения (ММР), исследования вязкости и реологии расплава позволит прогнозировать поведение материала в реальных условиях переработки или объяснить причину некоторых негативных эф-

фектов, возникающих при изготовлении товарного продукта (в данном случае, трубы).

Анализ режимов переработки ПЭВП при изготовлении труб большого диаметра показал, что в технологическом процессе реализованы достаточно высокие термомеханические нагрузки. Например, при изготовлении трубы диаметром 1200 мм SDR 17 из ПЭВП ПЭ2НТ11-9 (ОАО «Казаньоргсинтез») температура формирующего инструмента составляет 220°C, температура матрицы – 200–220°C, расплава – 190–220°C, давление на головке – 270 бар при скорости вращения шнека 600 об./мин. и производительности 1320 кг/час. Из материала ПЭ2НТ11-9 производились трубы диаметров от 800 до 1200 мм. Материал используется в основном для толстостенных труб большого диаметра из-за малого значения ПТР, равного 0,13–0,16 г/10 мин. (при нагрузке 5 кг), и высокой вязкости расплава при низких скоростях сдвига (рис. 5). При длительной работе на данном сырье на формирующем инструменте образуется силь-

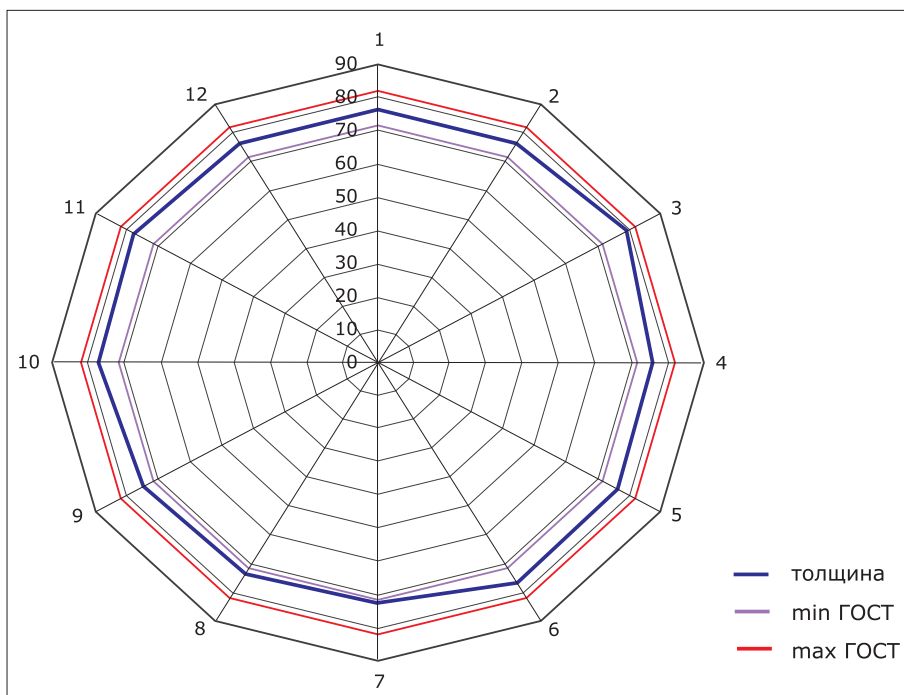


Рис. 1. Диаграмма стекания для трубы 1200 SDR 17, изготовленной из ПЭНТ11-9

ный нагар («бороды»), появляются дефекты (продольные полосы) как по внутренней, так и по наружной поверхности трубы. Диаграмма стекания, характеризующая формирование стенки трубы и определяющая ее разнотолщинность, приведена на рис. 1.

На качество готовой трубы существенное влияние оказывает содержание летучих веществ (регламентируется не более 350 мг/кг) в ис-

ходном грануляте. Важно отметить, что не все фирмы-производители сырья приводят в сертификатах данные по содержанию летучих веществ или влаги. Массив исследованных материалов от разных фирм-производителей показал существенные различия по содержанию летучих низкомолекулярных соединений. Максимальное содержание таких веществ обнаружено в ПЭВП марки LH4100BL (Daelim Industrial Co., Ltd).

Для анализа летучих веществ, выделяющихся из исследуемых ПЭВП в условиях переработки, был поставлен модельный эксперимент, позволивший накопить образцы летучих продуктов для проведения их дальнейшего качественного анализа. Пробы ПЭВП массой 1,0 г помещали в стеклянные ампулы специальной конструкции, которые затем запаивали. Часть ампулы с образцом помещали в разогретую до температуры 250°C печь, противоположная часть ампулы размещалась при комнатной температуре. Суммарное время термообработки составляло 30 мин., последние 10 мин. отвод ампулы охлаждали жидким азотом. На рис. 2 приведена схема установки по выделению и естественному фракционированию низкомолекулярных примесей. По окончании термообработки ампулы охлаждали, соединяли с предварительно вакуумированной газовой кюветой, вскрывали и анализировали состав летучих веществ методом инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Согласно данным библиотеки ИК-спектров Omnic, газообразные продукты, выделившиеся из ПЭВП при термообработке, представляют собой смесь воды, CO₂, предельных и непредельных углеводородов. Состав газообразной фракции, идентифицированной методом синхрон-

Таблица 1. Результаты ХМС-анализа состава жидких маслообразных фракций, выделенных из ПЭВП марки LH4100BL п. 0908304W

Время выхода пика на хроматограмме, мин.	Содержание вещества в анализируемой пробе, % масс.	Идентифицируемое соединение	Температура кипения, °С
3,268	0,779	гептан	98
3,544	2,205	2-октен	125
3,741	3,473	октан	126
8,505	2,037	1-децен	170
9,017	–	декан	174
14,530	2,2	1-додецен	198
15,003	38,0	додекан	213

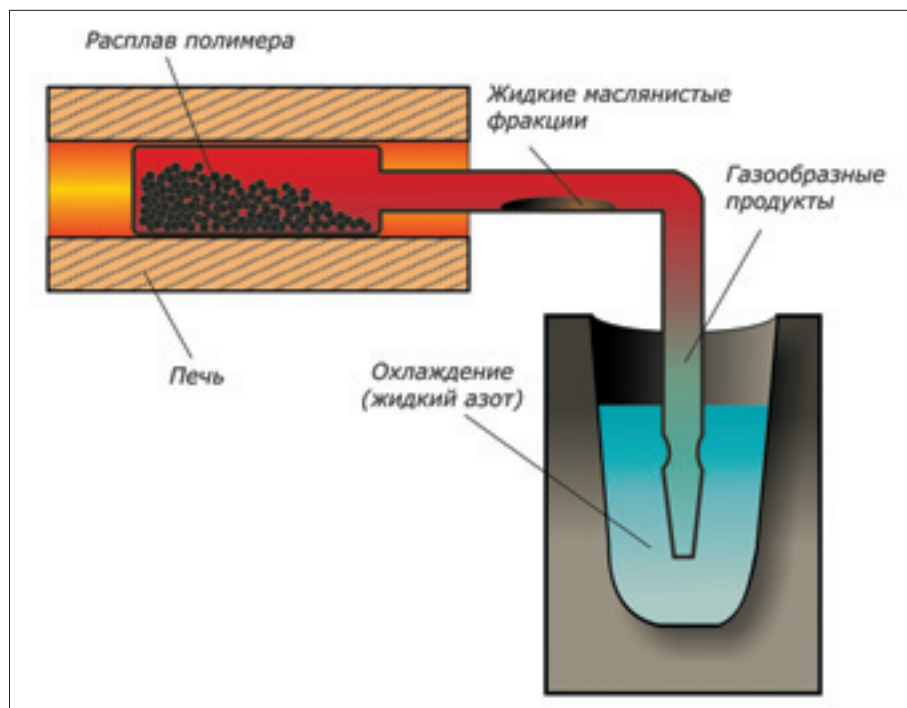


Рис. 2. Схема экспериментальной установки по выделению и естественному фракционированию низкомолекулярных примесей ПЭ

ного термогравиметрического-ИКС анализа (ТГ-ИКС) в НИОСТ при 130°C, и результаты нашего модельного опыта, проведенного при более высокой температуре, практически идентичны. На стенках ампулы при термообработке ПЭВП всех марок были обнаружены желто-коричневые маслянистые фракции. Маслообразная фракция представляет собой смесь окисленных углеводородов. Наилучшая сходимость спектра (88,76%) наблюдалась со спектром следующего соединения: поли-1-додецен (poly-1-dodecene).

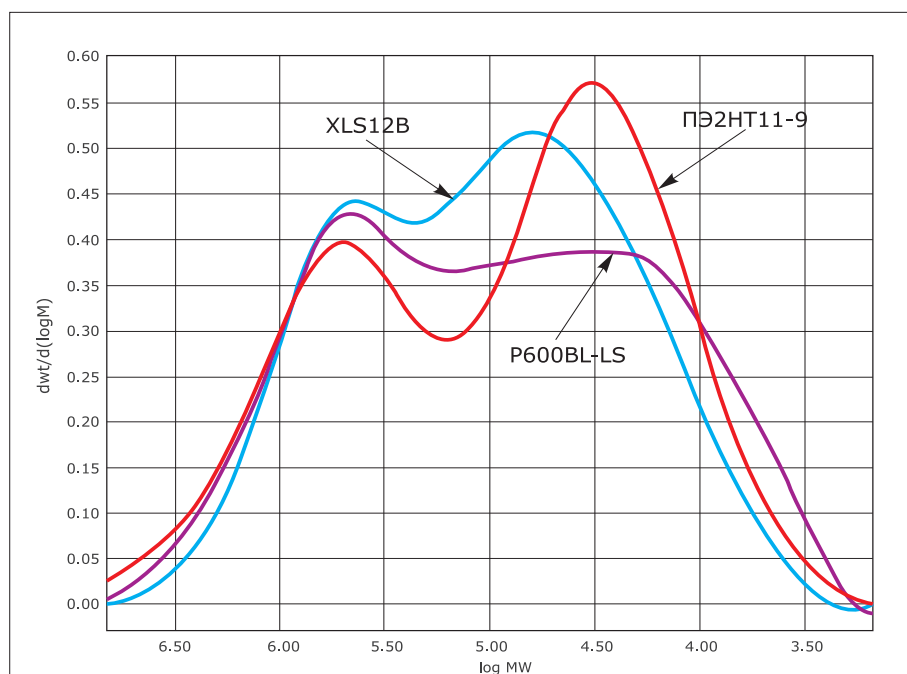
Подобные вещества (если их количество достаточно велико, по нашим данным – более 0,02% масс. – 200 ppm), содержащиеся в ПЭВП, могут негативно повлиять на качество изделия – трубы. Внешне это может выглядеть как пузыри, открытые поверхностные поры, образующиеся как на наружной, так и на внутренней стенках трубы. Удалить такие летучие вещества сушкой не удастся [1]. Считается, что такие продукты в количестве менее 0,01% масс. (100 ppm) не сказываются на качестве изделия и даже оказывают

незначительное пластифицирующее действие при переработке. Достаточно полную информацию о составе летучих продуктов дает масс-спектрометрический анализ на прямом вводе. Очевидным недостатком та-

кого метода является сложность разделения многокомпонентной смеси летучих продуктов. Очевидным плюсом данного подхода является то, что в определенной степени моделируются условия переработки, при которых выделяются (отгоняются) летучие продукты. По сути это тест на эмиссию летучих веществ в условиях производства изделий. Анализ жидких фракций, отогнанных из материалов, методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) позволил идентифицировать следующие продукты углеводородного ряда (табл. 1). Анализ состава летучей фракции показал, что в смеси преобладают предельные и непредельные углеводороды ряда C_6-C_{12} с температурами кипения до 213°C. То есть, температуры кипения указанных продуктов находятся в температурном интервале изготовления трубы.

ПЭ 100 характеризуется высокой кратковременной прочностью и высокой стойкостью к растрескиванию. Бимодальное молекулярно-массовое распределение достигается за счет целенаправленного ведения технологического процесса (чаще всего по двухреакторной схеме). При

Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение нестекающих марок ПЭВП и казанского ПЭ 100



этом получают две ярко выраженных группы макромолекул – длинноцепных и короткоцепных. Сомономер вводится в высокомолекулярную часть полимера, что обеспечивает высокую стойкость полиэтилена к растрескиванию. Низкомолекулярная часть полимера образует кристаллические области, за счет которых повышается прочность, длительная (MRS = 10,0 МПа – ПЭ 100) и кратковременная.

ПЭ 100 обладает хорошими технологическими свойствами. Считается, что, несмотря на высокую вязкость расплава (ПТР находится в диапазоне 0,2–0,5 г/10 мин.), наличие в расплаве более низкомолекулярной фракции играет роль смазки и облегчает экструзию полимера. Производство труб не вызывает особых проблем и не предъявляет дополнительных требований к современному оборудованию. В табл. 2 приведены основные свойства исследованных образцов ПЭВП: характеристики молекулярно-массового распределения, ПТР, индукционный период окисления (ИПО) – характеристика термостабильности.

Характер кривых молекулярно-массового распределения исследуемых ПЭВП различается. Более высокая молекулярная масса обнаружена у ПЭВП марок LH4100BL (Daelim Industrial Co., Ltd), P600BL (Korea Petrochem Ind. Co. Ltd), H1000PC (Taiwan SCG Plastics Co. Ltd) и у отечественного ПЭ2НТ11-9 (ОАО «Казаньоргсинтез»). На рис. 3 приведены данные молекулярно-массового распределения исследованных ПЭ 100. Следует отметить, что среди шести исследованных образцов полимер отечественного производства существенно отличается по характеру молекулярно-массового распределения – имеет наиболее выраженное бимодальное ММР. С одной стороны, это хорошо, поскольку присутствует в явном виде сочетание прочностных свойств и перерабатываемости, с другой стороны, в при переработке некоторых партий имеет место рез-

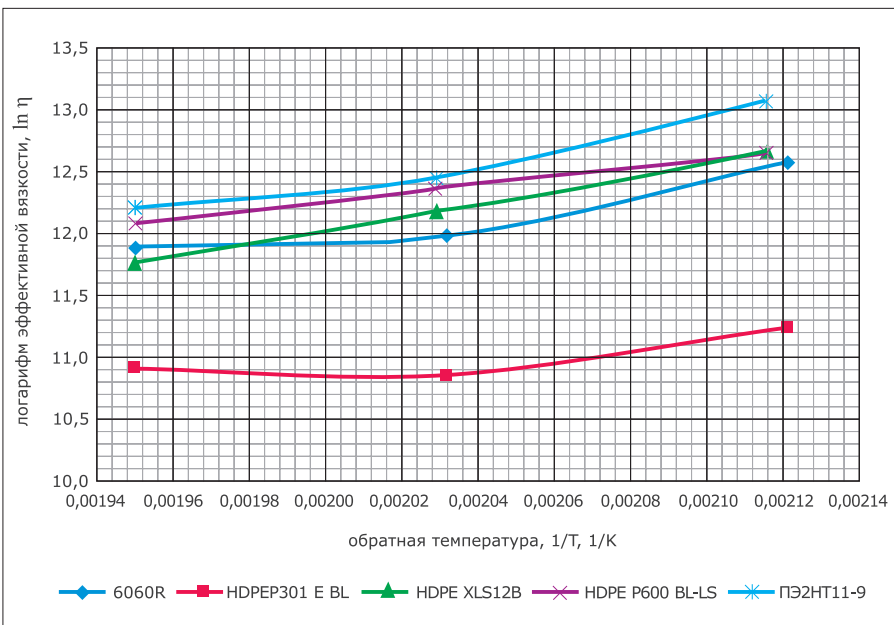


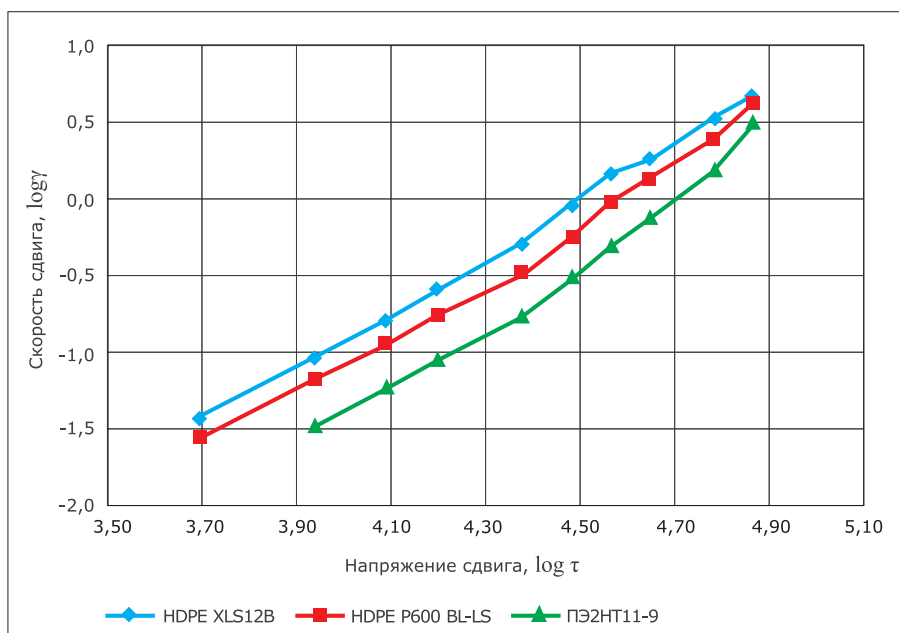
Рис. 4. Зависимость логарифма эффективной вязкости (ln η) исследуемых марок ПЭ 100 от обратной температуры (1/T)

кое ухудшение качества внутренней поверхности трубы – образование «бугров», что может быть связано с протеканием реакций структурирования (разветвленность и сшивка) в высокомолекулярной части полимера.

Марки ПЭ P600BL-LS (Korea Petrochem Ind. Co. Ltd) и XLS 12B (Total

Petrochemicals) относятся к специальным нестекающим маркам ПЭВП, рекомендованным для изготовления труб большого диаметра. Сравним характеристики импортной марки P600BL-LS с ПЭ 100 ПЭ2НТ11-9. Образец импортного ПЭВП P600BL-LS характеризуется существенно меньшей среднечис-

Рис. 5. Кривые течения исследуемых марок ПЭВП при 240°C: зависимость логарифма скорости сдвига (log γ̇) от логарифма напряжения сдвига (log τ)



ленной молекулярной массой по сравнению с отечественным ПЭВП, при том, что средневесовая масса у них достаточно близка, т. е. импортный ПЭВП характеризуется существенно большим значением полидисперсности: $n = 19,35$ против $n = 12,71$ у отечественного. При этом значения моментов M_v у обоих полимеров различаются не так существенно: 239 287 и 263 105 у импортного и отечественного ПЭВП, соответственно. Хотя в целом отечественный ПЭ2НТ11-9 имеет более высокий молекулярный вес по всем моментам молекулярной массы: по M_n – на 60%, а по M_w , M_z и M_v – около 10%, судя по величине соотношения M_z/M_w , оба образца имеют практически одинаковую разветвленность: 4,91 и 4,94, соответ-

ственно. Однако различие в ПТР существенно – практически вдвое. Сравнение различных марок ПЭ 100 по вязкости при сдвиговом деформировании в интервале температур 200–240°C показывает, что отечественный ПЭ 100 довольно близок к нестекающим маркам HDPE P600BL-LS и HDPE XLS12B (рис. 4).

Кривые течения нестекающих марок ПЭ 100 XLS12B, P600 BL-LS и ПЭ2НТ11-9 достаточно близки (рис. 5). Исследование этих материалов при продольном деформировании также показало, что отечественный ПЭ 100 очень близок по характеру поведения расплава к нестекающим маркам ПЭВП. Это достигается, в том числе, благодаря более высокой молекулярной массе отечественного материала по срав-

нению с другими марками ПЭ 100. Очевидно, что высокие температуры переработки и сдвиговые нагрузки приводят к механодеструкции материала, что проявляется в «накоплении бороды» на головке экструдера. Импортные нестекающие марки ПЭВП имеют меньший молекулярный вес, но более широкое ММР.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры ХТПП и ПК МИТХТ им. М.В. Ломоносова за проведение реологических исследований и обсуждение результатов.

Литература

1. Handbook of Polyethylene Pipe. Second Edition. – Plastics Pipe Institute, 2007.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики, ПТР и термоокислительная стабильность исследованных ПЭВП

Марка ПЭВП	M_n	M_w	$n=M_w/M_n$	M_z	M_v	M_z/M_w	ПТР, г/10 мин. (экспер.)	ПТР, г/10 мин. (пасп.)	ИПО, мин. и макс. значения 5 экспер.
LH4100BL	32337	327469	10,13	1214199	252791	3,707823	0,36	0,27	68–70
P600BL-LS	18221	352524	19,35	1731210	239287	4,910905	0,043	0,039	58–63
P600BL	22777	330689	14,52	1580503	243207	4,779426	0,054	0,046	59–66
XLS12B	29505	276803	9,38	1116678	209577	4,034205	0,27	0,24	33–35
6060R	19029	256562	13,48	1299894	183373	5,066582	0,28	0,29	53–69
P301 EBL	23586	271975	11,53	1321070	195695	4,857325	0,17	0,14	30–37
ПЭ2НТ11-9	29720	377861	12,71	1867258	263105	4,941645	0,13	0,1	45–49
H1000PC	21120	344311	16,30	1836156	227008	5,332845	0,21	0,28	42–62

M_n – среднечисленная молекулярная масса;

M_w – средневесовая молекулярная масса;

M_z – z-средняя молекулярная масса;

M_v – средневязкостная молекулярная масса;

n – полидисперсность.