

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ПЭВП НА КАЧЕСТВО ТРУБ

Ольга Борисова, Татьяна Горбунова, Татьяна Контарева, Елена Калугина

Влияние летучих фракций на качество полиэтиленовых труб мы неоднократно обсуждали на страницах журнала «Полимерные трубы» [1, 2]. Впервые мы попытались разобраться в этой проблеме в 2005, затем в 2011 году. Однако проблема остается по сей день весьма актуальной. В представленной работе приведены результаты исследования ПЭ 100 и ПЭ 80 отечественного и импортного производства.

Объекты и методы исследований

В работе исследовали гранулированные ПЭ трубных марок отечественного и импортного производства, серийно используемые на предприятиях Группы ПОЛИПЛАСТИК. Их технические характеристики приведены в таблице 1.

Методы исследований

Для определения общего содержания летучих термообработку гранул проводили несколькими способами: по ГОСТ 26359 (105°C, 2 часа), на термовесах HR83 Halogen фирмы Mettler Toledo (105°C до выхода на плато), в термошкафу в динамическом вакууме при температурах 105, 150, 200 и 250°C по 2 часа.

Содержание воды определяли методом кулонометрического титрования с использованием реагента Фишера на приборе DL32, оснащенный нагревательной печью D0307 фирмы Mettler Toledo.

Для качественного и количественного исследования состава летучих применили метод хромато-масс-спектрометрии (ISQ – Single Quadrupole MS, Trace 1310 производства фирмы Thermo Scientific) в варианте парофазного анализа.

Результаты и обсуждение

ГОСТ 26359 распространяется на ПЭ низкого и высокого давления и композиции на его основе в виде гранул или порошка. Сущность метода заключается в определении потери массы образца после

Таблица 1. Характеристики объектов исследования – нормативные значения по ТУ

Образец	Свойства				
	ПТР, 190°C, 5 кг, г/10 мин.	Плотность при 23°C, г/10 мин.	Массовая доля технического углерода, мас. %	Массовая доля летучих веществ, не более мг/кг	Индукционный период окисления, мин.
ПЭ 100 2НТ11-9	не менее 0,1	0,954–0,960	2,0–2,5	350	не менее 20 (при 200°C)
ПЭ 100 PE6949C	0,1–0,4	0,946–0,950	2,0–2,5	350	не менее 20 (при 200°C)
ПЭ 80 PE4PP25B	0,45–0,65	0,945–0,951	2,0–2,5	350	
ПЭ Hostalen* CRP100	0,23	0,959	2,25	не нормируется	не менее 30 (при 210°C)

* Данные сертификата. Для данного материала показатель «Содержание летучих не нормируется. Нормируются: содержание воды и запах (органолептическая методика GSW=1,5).

Образец	Брутто-содержание летучих при 105°C, мг/кг			Содержание воды по методу К.Фишера, мг/кг	
	при 105°C на воздухе (ГОСТ 26359) в бюксах		при 105°C в динамическом вакууме		
	без использования крышки	с использованием крышки			
ПЭ 100 2НТ11-9	260	530	760	530	70
ПЭ 100 РЕ6949С	307	470	540	530	210
ПЭ 80 РЕ4РР25В	270	270	530	470	240
ПЭ Hostalen CRP100	170	180	290	250	50

Таблица 2. Брутто-содержание летучих и воды

сушки при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ на воздухе в термощкафу.

В таблице 2 представлены результаты оценки брутто-содержания летучих при 105°C , полученные с использованием различного оборудования, а также содержание влаги (прямой анализ воды по методу К.Фишера).

Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что значения брутто-содержания летучих при одинаковой температуре, измеренные с использованием разного типа оборудования, различаются существенно. Как правило, максимальное содержание летучих получается при сушке в динамическом вакууме, несколько меньшее значение получаем на термовесах и самое низкое значение – при оценке по ГОСТ 26359. Вполне естественно, что мы должны руководствоваться требованиями стандарта. Однако в ГОСТ 26359 не указаны четкие требования, касающиеся ряда важных с методической точки зрения вопросов. Например, в качестве емкости, в которой проводят сушку испытуемого образца, указан стаканчик для взвешивания типа СН по ГОСТ 25336, представляющий собой конструкцию, состоящую из стаканчика и крышки. В стандарте на определение летучих не прописано, как проводится измерение: с использованием крышки или нет. При этом значения показателя при измерении с использованием крышки (крышка также подвергается термообработке и располагается рядом со стаканчиком, стаканчик накрывается только при взвешивании) и без ее использова-

ния порой существенно различаются. Аналогичную картину мы видим при использовании стаканчиков разного типа – разной формы, разной высоты, не говоря уже о типе стекла, из которого они изготовлены (по ГОСТ 25336 типу СН соответствуют четыре типоразмера стаканчика, существенно различающиеся по размерам). Все эти, казалось бы, незначительные нюансы вносят существенный вклад в результат анализа. В табл. 3 приведены результаты, полученные по ГОСТ 26359 в двух лабораториях для одной и той же партии сырья из одной усредненной пробы (отбирали усредненную пробу, делили пополам, помещали в ПЭ мешки, которые запаивали и помещали в эксикатор). Анализ проводили одновременно.

В лаборатории №1, где использовали бюксы меньшего диаметра, толщина слоя гранул при одинаковой навеске была больше, соответственно, результат содержания летучих получался заниженным. Результаты анализов влаги по методу К.Фишера, сделанных в этих лабораториях, совпадают.

Все вышеизложенное показывает, что при оценке содержания летучих по ГОСТ 26359 необходимо согласовать методику эксперимента, а лучше всего провести перекрестные испытания одного и того же сырья.

Остановимся на негостированных методах оценки содержания летучих. В таблице 2 показано, что сушка в динамическом вакууме позволяет удалить большее количество летучих, по сравнению с другими методами,

Таблица 3. Сравнительные данные оценки летучих по ГОСТ 26359 на примере ПЭ 100 2НТ11-9

Образец	Содержание летучих по ГОСТ 26359 мг/кг		Содержание воды (по методу К.Фишера), мг/кг	
	Результаты лаборатории №1	Результаты лаборатории №2	Результат лаборатории №1	Результат лаборатории №2
1	444	602	62	63
2	534	624	65	64
3	409	546	69	69
4	499	503	74	75

Образец	Содержание летучих (анализатор влажности, 105°С), мг/кг	Содержание воды по методу К.Фишера, мг/кг	Массовые потери после сушки в термошкафу в динамическом вакууме в течение 2 ч, мг/кг, при температуре			
			105°С	150°С	200°С	250°С
ПЭ 100 2НТ11-9	530	60	480	880	1870	3470
ПЭ 100 РЕ6949С	530	210	540	880	1530	2640
ПЭ 80 РЕ4РР25В	350	330	760	840	2020	3870
ПЭ Hostalen CRP100 Black	250	50	290	330	830	1790

Таблица 4. Содержание летучих веществ в образцах ПЭНД, определенное различными методами

при одинаковой температуре 105°С. Повышение температуры сушки также позволит удалить большее количество летучих.

Полученные результаты измерений приведены в таблице 4.

В таблице 4 в качестве примера приведены результаты для единичной партии исследованного марочного ассортимента. В действительности, мы исследовали достаточно представительный массив (от 20 до 50 партий разного типа сырья) и получили аналогичную картину. Во всех исследованных партиях ПЭ 80 содержание воды настолько велико, что либо находится на пределе допустимого стандартами [1, 2] содержания летучих, либо даже превышает нормативный показатель. Ранее [3] мы обсуждали природу водопоглощения в ПЭ: это сорбционная поверхностная влага, которая легко удаляется сушкой при 105°С, и влага,

адсорбированная техническим углеродом. Удаление этой влаги возможно только при высоких температурах – из расплава.

Проведенные исследования показывают, что сушка по ГОСТ 26359 позволяет удалить поверхностную влагу и легколетучие фракции с температурой кипения до 105°С. Превышение нормативного показателя по содержанию этих продуктов (по [1, 2] не более 350 мг/кг) сказывается на качестве готового изделия и обычно проявляется в виде шероховатости на внутренней поверхности трубы (рис. 1).

При изготовлении толстостенных труб большого диаметра из ПЭВП в технологическом режиме реализуются достаточно высокие термомеханические нагрузки. Материалы, используемые для производства подобных изделий, обладают малыми значениями показателя текучести расплава (ПТР = 0,5–0,05 г/10 мин при тем-

Рис. 1. Труба, изготовленная из ПЭНД, имеющая дефекты в виде шероховатости на внутренней поверхности

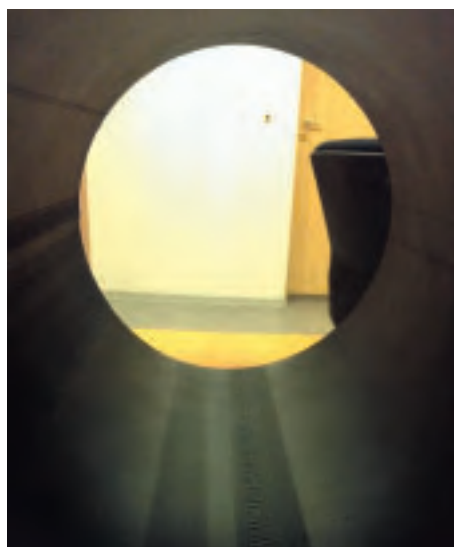


Рис. 2. Труба, изготовленная из ПЭНД, имеющая дефекты в виде закрытых пор на внутренней поверхности



Рис. 3. Сварной шов труб, изготовленных из ПЭНП, имеющий дефекты в виде раковин на внешней поверхности



Вещества	ПЭ 80 PE4PP25B	ПЭ 100 PE6949C	ПЭ 100 2HT11-9	ПЭ Hostalen CRP100 Black
N ₂ , CO ₂ , O ₂	41,3%	44,4%	40,4%	42,2%
Соединения с температурой кипения ниже 110°C	4,7%	13,7%	2,4%	4,4%
Соединения с температурой кипения в интервале 110–200°C	13,91%	23,6%	11,2%	25,6%
Соединения с температурой кипения 200–250°C	40,1%	18,3%	46,0%	27,8%

Таблица 5. Фракционный состав летучих веществ, содержащихся в ПЭНД отечественного и импортного производства

пературе 190°C и нагрузке 5 кг) и высокой вязкостью расплава при низких скоростях сдвига.

Если в материале содержатся летучие с температурой кипения, попадающей в диапазон температур переработки, на внутренней поверхности трубы появляются дефекты в виде закрытых и открытых микро- и макропор. Открытые поры, вскрываясь, образуют полости в виде раковин, закрытые выглядят как бугры на внутренней поверхности трубы (рис. 2).

При этом также существует мнение, что трубы, изготовленные из ПЭВП с высоким содержанием летучих, плохо свариваются. При сварке материал «кипит», сварной шов имеет недостаточную прочность, в редких случаях – даже вспененную структуру (рис. 3).

Анализ массива образцов арбитражных проб показал, что для всех проблемных партий единственным показателем, не соответствующим нормам ГОСТ [1, 2], оказался показатель «Массовая доля летучих веществ», превышение по нему было существенным – достигало 50–70%.

Для качественного и количественного исследования состава летучих применили метод хромато-масс-спектрометрии в варианте парофазного анализа.

В составе летучих соединений для всех указанных марок полиэтилена в наибольшем количестве представлены углеводороды с различной длиной цепи: додекан, тридекан, тетрадекан, гексадекан, октадекан и др. с температурами кипения, находящимися в интервале температур 216–250°C.

Сравнительные данные брутто-содержания летучих по ГХ-МС-анализу для исследованных образцов приведены в таблице 5.

Данные по массовым потерям после сушки в термощкафу в динамическом вакууме при различных температурах согласуются с данными ГХ-МС-анализа по составу летучих соединений.

Проведенные исследования показали, что как в импортном, так и в отечественном образцах ПЭ 80 и

ПЭ 100 от 10 до 30% от общей массы летучих веществ составляют высококипящие фракции, выделяющиеся из расплава в интервале температур переработки. Однако интересен тот факт, что в «беспроблемном» образце ПЭ Hostalen CRP100 Black общее содержание летучих при 250°C составило 1800 мг/кг, в то время как в отечественных ПЭ 80 этот показатель находится на уровне 4000 мг/кг. Считается, что примеси высококипящих продуктов в количестве до 100 мг/кг не сказываются на качестве получаемого изделия, но при этом оказывают незначительное пластифицирующее действие при переработке [4]. В случае отечественных ПЭНД таких примесей значительно больше. По всей вероятности, именно этот факт и вызывает проблемы при изготовлении толстостенных труб, выражающиеся в наличии дефектов на их внутренней поверхности.

Следует отметить, что в данной ситуации предварительная сушка сырья бесполезна, поскольку осуществляется в более низком температурном интервале.

Список литературы

1. ГОСТ Р 50838-2009 Трубы из полиэтилена для газопроводов. Технические условия (Табл. Г1 Приложения Г).
2. ГОСТ 18599-2001 Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия (изм.№2, Табл. Г1 Приложения Г).
3. Горбунова Т.Л., Иоффе А.А., Калугина Е.В., Шишко Т.Н., Солдатенко Л.И., Горюловский М.И., Коврига В.В. Исследование летучих фракций и воды в трубных марках полиэтилена. – Полимерные трубы, №3(8), 2005. С. 28–32.
4. Рыжов В.В., Калугина Е.В., Бисерова Н.В., Горюловский М.И., Киселева Н.В., Максимова Н.В., Смоленцева И.И., Казаков Ю.М., Слипченко А.А. Полиэтилены трубных марок. Структура и свойства. – Пластические массы, №8, 2011. С.44–46.