

РЕОЛОГИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВ И ЭКСТРУЗИЯ ТРУБ

Волков И.В., Битт В.В., Калугина Е.В., Крючков А.Н, Кимельблат В.И.

Полиэтиленовые трубы получили широкое распространение в практике строительства. Рост их производства в России значительно опережает развитие экономики страны в целом [1]. Сополимеры полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) занимают доминирующую долю рынка трубных материалов. Объемы и ассортимент марок ПЭВП, выпускаемых в России, отстают от потребностей трубной отрасли. Поэтому в производстве труб наряду с отечественным сырьем используется целый ряд марок и типов ПЭВП зарубежного производства.

ПЭВП разных марок имеют отличия по природе и распределению сомономеров – бутена, гексена и октена, по макромолекулам разной длины, а также по макромолекулярным характеристикам. По показателям минимальной длительной прочности различают ПЭ 80 и ПЭ 100. Особое место занимают PE-RT (rised temperature) с повышенной стойкостью к высоким температурам и новейшие марки ПЭВП PE 100 RC (resistance to crack) с повышенной стойкостью к распространению трещин. По скорости стекания расплава под действием гравитации выделяют слабостекающие (LS – low sagging) марки, предназначенные для толстостенных труб, и трубные композиции общего назначения.

Количественным ориентиром для производителей труб обычно служит указываемый в сертификатах показатель текучести расплава (ПТР), который служит оценкой вязкости расплава при выбранной температуре и средней молекулярной массы. К недостаткам измерения ПТР можно отнести единственное значение показателя, получаемое в процессе измерения, невысокую точность и воспроизводимость, несоответствие скоростей сдвига при измерении реальным условиям переработки [2].

Таким образом, на практике технологи трубных производств вынуждены определять оптимальную область применения конкретных марок, затрачивая большие объемы сырья.

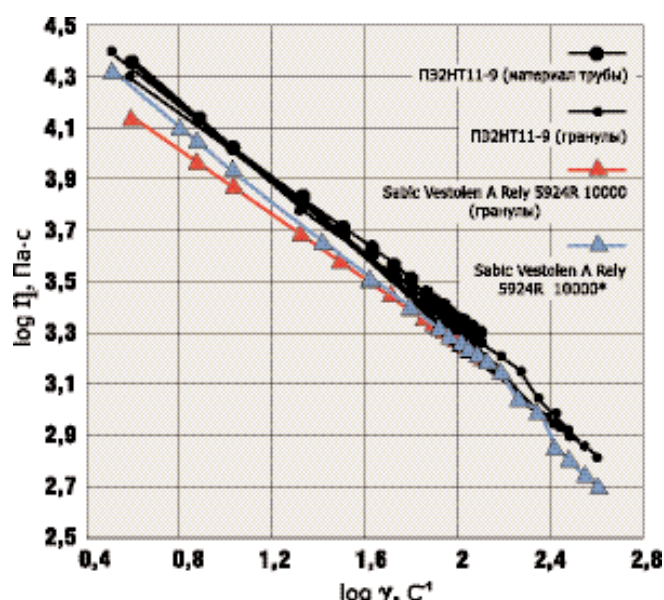
Реологические исследования призваны участвовать в формировании обширной базы данных о трубных марках ПЭВП. Информация об изменении напряжения сдвига расплавов τ в широких диапазонах скоростей сдвига $\dot{\gamma}$, характерных для переработки, в значительной мере может облегчить выбор технологических параметров процессов переработки, позволяет прово-

дить необходимые технологические расчеты, прогнозировать поведение конкретных марок в разных процессах переработки [3].

В частности, для расчетов поведения полиэтилена в экструзионной головке необходимо знание индекса течения расплава n – показателя степени в реологическом уравнении Оствальда – де Валя: $\tau = m\dot{\gamma}^n$, для чего определяют вязкость в широком диапазоне скоростей сдвига, характерном для переработки полимеров [2]. В этом диапазоне реологическое уравнение $\tau = m\dot{\gamma}^n$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в двойных логарифмических координатах. Кривые течения полимера определяются природой мономеров, шириной молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров, модальностью ММР, разветвленностью [4–6].

Настоящая работа предпринята с целью получения информации о реологических свойствах марок ПЭВП, получивших широкое применение на трубных заводах России.

Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для слабостекающих марок ПЭ 100 (*измерения выполнены на вискозиметре Smart RHEO SR50 Ceast&In-Stron)



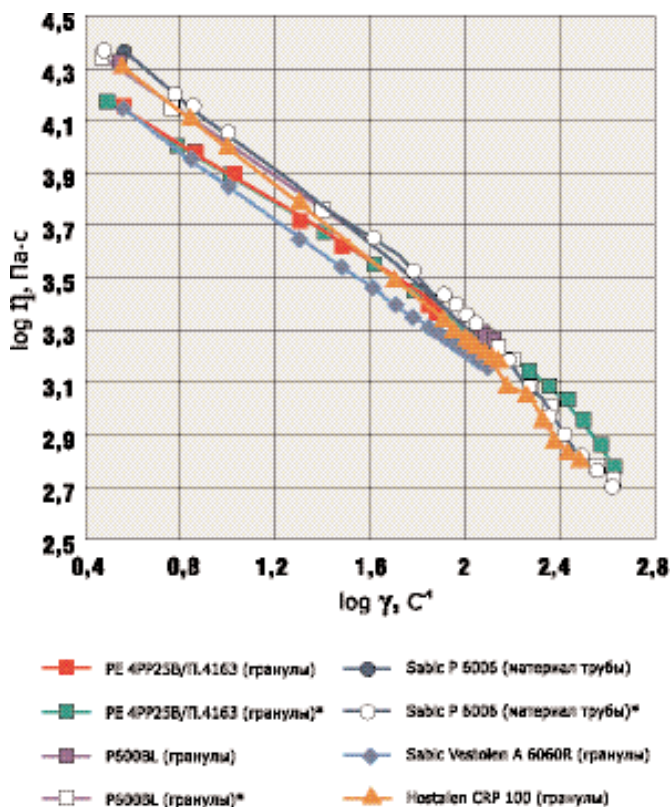


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для универсальных марок ПЭ 100 и ПЭ 80 (*измерения выполнены на вискозиметре Smart RHEO SR50 Ceast&Instron)

Реологические эксперименты, в частности, выявленные зависимости вязкости расплава от скорости сдвига, проводились на высокоточных капиллярных вискозиметрах Reograph 75 Goettfert (Казанский национальный исследовательский технический университет) и Smart RHEO SR50 фирмы Ceast&Instron (НИИ ПОЛИПЛАСТИК) при температуре испытаний 180°C, капилляр L/D=20/1 мм, диапазон скоростей сдвига от 3 до 400 с⁻¹. Погрешность измерения давления в цилиндре не превышала 0,1 бар.

Все исследованные материалы можно условно разбить на две группы: слабостекающие марки ПЭ 100 (рис. 1 и табл. 1) и универсальные марки ПЭ 100 (рис. 2 и табл. 1); к последним отнесен и ПЭ 80.

В табл. 1 приведены результаты измерений вязкости и расчетов констант реологического уравнения. ПТР приведены по сертификатам производителей

Вязкости η_{10} , η_{100} расплавов в Па·с определены при скоростях сдвига 10 с⁻¹ и 100 с⁻¹ соответственно. Индексы течения n и показатели консистенции m вычисляли путем линейной аппроксимации зависимости $\tau=f(\dot{\gamma})$ в двойных логарифмических координатах.

Данные, представленные на рис. 1 и 2, а также в табл. 1, характеризуют широкий спектр композиций ПЭВП, применяемых основными производителями труб в России. Результаты измерений, полученные в двух разных лабораториях, удовлетворительно совпадают, что является известным достоинством реологических измерений и свидетельствует о воспроизводимости основных результатов [5].

Таблица 1. Реологические характеристики расплавов ПЭВП

№	Марка/партия	ПТР, г/10 мин	η_{10} , Па·с	η_{100} , Па·с	n	$\lg m$	Примечания
ПЭ 80							
1	PE 4PP25B/4163	0,45–0,65	7959	2049	0,416	4,49	Гранулы
Универсальные ПЭ 100							
2	P600BL	0,21	11129	2167	0,300	4,75	Гранулы
3	Sabcic P 6006	0,2–0,26	11199	2100	0,290	4,77	Материал трубы Ø1000 SDR 17
4	Sabcic Vestolen A 6060R	0,24–0,36	8864	1746	0,290	4,60	Гранулы
5	Hostalen CRP 100	0,21	10183	1905	0,280	4,73	Гранулы
Слабостекающие ПЭ 100							
6	ПЭ2НТ11-9/2263	>0,1	10849	2092	0,281	4,75	Гранулы
7	ПЭ2НТ11-9/2263	>0,1	10780	2081	0,286	4,74	Гранулы
8	ПЭ2НТ11-9/2263	>0,1	10692	1999	0,278	4,75	Материал трубы Ø110 SDR 17
9	ПЭ2НТ11-9/2366	>0,1	10577	1853	0,273	4,75	Гранулы
10	ПЭ2НТ11-9/2366	>0,1	10337	1983	0,278	4,74	Гранулы
11	ПЭ2НТ11-9/822	>0,1	10141	1780	0,277	4,72	Гранулы
12	ПЭ2НТ11-9/415	>0,1	10501	1920	0,305	4,70	Гранулы
13	ПЭ2НТ11-9/512	>0,1	10083	1978	0,305	4,70	Гранулы
14	ПЭ2НТ11-9/710	>0,1	11030	2199	0,314	4,72	Материал трубы Ø 630 SDR 17
15	Sabcic Vestolen A Rely 5924 R 10000 (Sabcic LS)	0,23	9168	1788	0,254	4,71	Гранулы

Таблица 2. Скорости сдвига в формующей части головки (γ_i) при производстве труб малых диаметров из ПЭ 80

Номинальный диаметр труб, мм	Внутренний диаметр мундштука, мм	Внешний диаметр дорна, мм		SDR		Производительность, кг/ч		Скорость сдвига, γ_i , с ⁻¹	
		min	max	min	max	min	max	min	max
Экструдер 125									
32	40	31	34	11	17	80	120	98	319
40	48	37	41,5	11	17	80	120	55	225
50	60	47,5	52,5	11	17	80	120	34	134
63	75,5	60,5	66,5	11	17	90	150	21	92
75	89	71	77,5	11	21	150	350	20	181
90	106,5	86	96	11	21	250	550	22	174
110	130	105	117	11	21	350	750	17	127
125	145	115	130,5	11	21	350	750	11	92
Экструдер 225									
160	185	150	166,8	11	21	350	800	6	46
200	230	185	207	11	21	350	800	3	23
225	260	210	235	11	21	350	850	2	18
250	290	230	259	11	21	350	850	1	11

Для всех исследованных полимерных композиций характерна удовлетворительная линейаризация кривых течения в двойных логарифмических координатах в диапазоне скоростей сдвига от 3 с⁻¹ до начала высокоэластического срыва течения расплава.

Анализ характеристик срыва выходит за рамки настоящей работы, но можно отметить, что срыв наблюдался, как правило, при скорости сдвига выше 100 с⁻¹. Исключения составляют наиболее вязкие образцы с относительно ранним срывом, что вполне естественно и согласуется с результатами ранее выполненных исследований [3].

Вязкости расплавов ПЭ 80 при малых скоростях сдвига значительно ниже вязкостей расплавов ПЭ 100, а при высоких скоростях сдвига сближаются с последними. Этот результат является естественным следствием различий ширины ММР ПЭ 80 и ПЭ 100 и количественно отражается в существенной разнице индексов течения n , приведенных в табл. 1.

Показатели консистенции m у ПЭ 100 существенно выше, чем у ПЭ 80.

Переработка ПЭ методом шнековой экструзии в трубы характеризуется сравнительно слабым термомеханическим воздействием на макромолекулярную структуру ПЭ, поэтому реологические характеристики гранул и материала труб оказываются подобными и различаются меньше, чем характеристики отдельных марок и даже партий одной и той же марки.

С целью практического использования реологических измерений в технике и технологии производства

труб рассчитывают скорость сдвига расплава в цилиндрической части головки – формующем канале. Так, проблему разрушения расплава контролируют, в частности, управлением скоростью сдвига. Разрушения расплава можно избежать, если в формующем канале головки экструдера поддерживается скорость сдвига, не превышающая скорости высокоэластического срыва, наблюдаемого с помощью капиллярного вискозиметра [2].

Скорость сдвига в цилиндрической части головки γ_i можно рассчитать по известным формулам. Например:

$$\gamma_i = \frac{V(2n+1)}{n\pi R_{\text{дп}} h^2 c}$$

где

$$n = \frac{\lg(\tau_2/\tau_1)}{\lg(\gamma_2/\gamma_1)}$$

Результаты расчетов, основанных на экспериментальных данных табл. 1, приведены в табл. 2 и 3.

Трубы малых диаметров (до 160–225 мм) и толщин (до SDR 11) по ряду практических соображений, учитывающих стойкость к быстрому растрескиванию, повышенную гибкость, необходимость достаточной толщины стенки для намотки бухт и удобство сварки нагретым инструментом встык, во многих случаях целесообразно выпускать из ПЭ 80. Поэтому при расчетах скорости сдвига в табл. 2 использовали среднюю величину ин-

Таблица 2. Скорости сдвига в формующей части головки (γ_i) при производстве труб малых диаметров из ПЭ 80

Номинальный диаметр труб, мм	Внутренний диаметр мундштука, мм	Внешний диаметр дорна, мм		SDR		Производительность, кг/ч		Скорость сдвига, γ_i , с ⁻¹	
		min	max	min	max	min	max	min	max
Экструдер 125									
63	75,5	60,5	66,5	11	17	90	170	22	119,09
75	89	71	80	11	21	150	350	21	233,48
90	106,5	86	96	11	21	250	550	23	224,97
Экструдер 225									
110	130	105	117	11	21	350	750	18	164,07
160	185	150	166,8	11	21	350	800	6	58,77
200	230	185	207	11	21	350	800	3	29,63
225	260	210	235	11	21	350	850	2	23,61
250	290	230	259	11	21	350	850	1	14,71
Экструдер 400									
315	360	280	325	9	21	500	1000	0,9	9,25
355	400	325	360	11	21	500	1000	0,9	6,4
400	460	350	415	9	21	500	1000	0,4	4,4
450	510	415	460	11	21	500	1000	0,4	3,2
Экструдер 630									
500	565	460	537	11	41	500	1100	0,3	9,0
560	627	510	595	11	41	500	1100	0,2	6,2
630	700	570	665	11	41	500	1100	0,2	4,64
710	780	635	740	11	41	500	1100	0,1	3,19
800	880	690	839	9	41	500	1100	0,07	2,69
Экструдер 1200									
900	975	855	855	17	17	700	1200	0,20	0,42
1000	1080	950	950	17	17	700	1200	0,15	0,32
1200	1300	1140	114	17	17	700	1200	0,08	0,18
Экструдер 1600									
1400	1515	1284	1432	13,6	41	1100	1400	0,04	0,62
1600	1730	1518	1636	17	41	1100	1400	0,04	0,43

декса течения n , определенную для ПЭ 80 (см. табл. 1). Минимальные значения скоростей сдвига в формующей части головки γ_i соответствуют минимальным SDR (отношение номинального диаметра трубы и номинальной толщины ее стенки) и минимальной производительности экструдера. Максимальные значения γ_i – максимальным SDR и максимальной производительности.

Трубы средних, больших и супербольших диаметров с большой толщиной стенки (см. табл. 3) ответственные производители производят из ПЭ 100. Причем из технологических соображений (стабильность толщины

стенки) технологи предпочитают экструдировать толстостенные трубы больших и супербольших диаметров из слабостекающих марок ПЭ 100, для чего эти марки и предназначены.

Экспериментально определенный индекс течения n исследованных марок ПЭ 100 варьирует от 0,25 до 0,35. При этом расчетные значения скорости сдвига увеличиваются примерно на 20–25%.

Минимальные значения скоростей сдвига в формующей части головки γ_i , приведенные в табл. 3, соответствуют минимальным SDR, минимальной производительности экструдера и максимальной величине ин-



декса течения $n=0,35$, экспериментально определенное для ПЭ 100 (см. табл. 1). Максимальные значения γ_i – максимальным SDR, максимальной производительности и минимальной $n=0,25$.

Итак, типичные для процессов экструзии скорости сдвига в формующей части головки экструдера γ_i наблюдаются, в основном, при изготовлении труб малых диаметров. При этом дефекты внешнего вида труб можно предсказывать, ориентируясь на скорость высокоэластического срыва, определенного при измерениях вязкости на капиллярном вискозиметре.

Скорости сдвига γ_i , рассчитанные для случаев экструзии толстостенных труб, невелики и даже оказываются ниже области варьирования скоростей сдвига, выбранных для капиллярной вискозиметрии. Прогноз дефектов толстостенных труб должен выполняться с привлечением дополнительной информации, например, данных о вискозиметрии при очень низких скоростях сдвига, а также релаксационных измерений [10]. Анализ данных стойкости к термоокислительной и термомеханической деструкции также приобретает высокую степень актуальности, поскольку время пребывания материала при температуре переработки растет с увеличением размеров труб.

Выводы

1. Экспериментальные данные и результаты расчетов, полученные в настоящей работе, призваны помочь

технологам трубных производств принимать обоснованные решения по выбору трубного сырья и его оптимальному использованию.

2. Информация о пластических свойствах расплавов трубных композиций ПЭВП будет полезна при конструировании формующего инструмента экструдеров и разработках в области технологии производства полиэтиленовых труб.

3. Для глубокого понимания возможностей новейших трубных марок ПЭВП в их переработке, в дополнение к пластическим показателям, необходимо привлекать информацию о высокоэластических и упругих свойствах расплавов, которые также могут быть получены в реологических экспериментах [3, 8].

Литература

1. Трусов К.В. Обзор рынка ПЭ труб РУБК. Материалы VIII Международной конференции «Полимерные трубы и фитинги 2014».
2. Раувендаль К. Экструзия полимеров/Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. СПб.: Профессия, 2008. 768 стр.
3. Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г. Прогнозирование эксплуатационных качеств экструзионного полиэтилена низкого давления по реологическим характеристикам. Механика композитных материалов, №4, 1996, с. 558–663.
4. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения/Пер с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 стр.
5. Бриедис И.П. Реология и молекулярное строение расплавов полиэтилена. 3 Релаксационные спектры и характерное время релаксации / И.П. Бриедис, Л.А. Файтельсон / Механика полимеров. 1976. №2. – С.322–330.
6. Малкин А.Я. Применение непрерывного релаксационного спектра при описании вязкоупругих свойств полимеров. // ВМС, серия А, т. 48, № 1, 2006, с.49–50.
7. Бортников В.Г. Производство изделий из пластических масс. Учебное пособие для вузов в трех томах. Том 2. Технология переработки пластических масс. Казань: Дом печати, 2002. 399 с.
8. Волков И.В., Чупрак А.И., Кимельблат В.И. Вариации реологических свойств как стимул оптимизации основных параметров сварки нагретым инструментом встык. – Сварка и диагностика, № 2, 2012. с. 49–52
9. Волков И.В., Глухов В.В., Камалов А.Б, Кимельблат В.И. Связь показателей свариваемости ПЭ 100 и его макромолекулярной структуры, – Вестник Казанского технологического Университета. Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2010, № 10. С. 600–602.
10. Волков И.В., Глухов В.В., Дорогиницкий М.М., Кимельблат В.И. Контроль изменений ПЭ 100 в процессе переработки. – Пластические массы, 2012, № 10. С. 58–61