

УДК 678.724.23.66.095.262.002.51

СВОЙСТВА ВЫСОКОИНДЕКСНЫХ МАРОК ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ «POLIMIR»

Е.М. Скворцевич, Е.О. Коваль, Э.А. Майер*

ООО «Томскнефтехим»

*Томский политехнический университет

E-mail: keo@tnhk.ru

Приведены результаты работ по расширению марочного ассортимента полиэтилена высокого давления на базе ООО «Томскнефтехим» за счет совершенствования технологического процесса. Представлено сравнение значений показателей качества производимых высокоиндексных марок полиэтилена с широко используемыми импортными аналогами.

Ключевые слова:

Полиэтилен высокого давления, структура и свойства полимера, реология расплава.

Key words:

High pressure polyethylene, structure and properties of polymer, melt rheology.

Производство полиэтилена высокого давления в ООО «Томскнефтехим» осуществляется на технологических линиях «Polimir-75» по технологии, разработанной совместно с НП «Лейна- Werke» [1]. В результате модернизации технологического процесса [2], дооснащения узла дозирования пероксидов, применения смешанного инициирования [3] улучшилась управляемость процесса и стабильность работы реактора. Данная модернизация позволила проводить работы по расширению марочного ассортимента продукции, в частности производства высокоиндексных марок полиэтилена.

Полиэтилен низкой плотности с высокими значениями показателя текучести расплава от 4 до 10 г/10 мин, также как и многие другие полимеры, используется для ламинирования методом экструзии таких материалов как бумага, алюминиевая фольга, картон и других. Данные покрытия используют как адгезивы, барьерные слои для защиты от влаги и механических воздействий, промежуточные слои, поверхности для нанесения печати. Это те применения, где линейный полиэтилен низкой плотности используется редко [4]. Актуальность работы в данном направлении также связана с тем, что для работы современного высокоскоростного оборудования требуется полимер с высокими значениями показателя текучести расплава [5].

Для изготовления покрытий методом экструзии применяют, как правило, такие марки полиэтилена, как Petrothene NA 204-000, Petrothene NA 219-000, Ultrathene UE 635-000 производства Lyondell Basell Industries, LD 250, LD 251, LD 258, LD 259 производства Exxon Mobil™ и т. д. На российском рынке, по данным Федеральной таможенной службы [6], наиболее востребована марка Novex 20P730 производства Ineos Polyolefins. Импорт данной марки в Россию в 2011 г. составил 85 тыс. т. На плацдарме экономического союза СНГ получить новую высокоиндексную марку полиэтилена высокого давления — ПЭВД 12203-250 с показателем текучести расплава 25 г/10 мин. — удалось заводу «Полимир» (Белоруссия) в автоклавных реакторах [7].

С целью замещения импортного полиэтилена отечественным сырьем и расширения марочного ассортимента на одной из линий производства полиэтилена ООО «Томскнефтехим» были отработаны режимы работы трубчатого реактора по температуре, давлению, расходу инициаторов, и выпущена опытная партия полиэтилена марки 16803-070 объемом 60 т. В качестве иницирующей системы использовались смеси органических перекисей с кислородом [3]. Для правильного позиционирования данной марки на рынке изучены физико-метрические, молекулярно-массовые, калориметрические, реологические свойства полученного продукта в сравнении с широко используемой на российском рынке маркой Novex 20P730.

Для определения физико-механических свойств полиэтиленов марки 16803-070 и Novex 20P730 образцы готовили по ГОСТ 11262-80 методом прессования. Исследование проводили на разрывной машине Zwick Z010. Показатель текучести расплава измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73. Молекулярно-массовые характеристики регистрировали на гелепроникающем хроматографе типа Waters GPCV2000. Значения температур и энтальпий фазовых переходов, степень кристалличности определяли на приборе DSC 204F1 (NETSCH), в соответствии с ASTM D3418-82 и ASTM D3417-83. Реологические характеристики полиэтиленов записывали на вискозиметре Smart Rheo 1000 (CEAST).

Значения показателей качества исследуемых образцов, определенных по ГОСТ 16337-77, отличаются в пределах точности метода (табл. 1) и соответствуют требованиям стандарта.

Значения полидисперсности (M_w/M_n) исследованных образцов сопоставимы и находятся в интервале 15...16, что типично для полиэтилена высокого давления (табл. 2). Средневесовые (M_w) и среднечисловые (M_n) молекулярные массы образцов имеют близкие значения.

На гелъхроматограммах полиэтилена марки 16803-070 и Novex 20P730 (рис. 1) явно выражены три моды полимера с различной молекулярной

массой. Вероятнее всего, наличие трёх мод в молекулярно-массовом распределении полиэтилена марки 16803-070 с максимумами 190, 70, 20 тыс. а.е.м. связано с наличием трёх зон инициирования реакторного блока [8].

Таблица 1. Физико-механические характеристики полиэтиленов марок 16803-070 и Novex 20P730

Показатель	Значение для марок полиэтиленов		
	16803-070*	Novex 20P730	16803-070
Показатель текучести расплава, г/10 мин	7,0±25 %	8,6±0,6 %	7,0±0,5 %
Плотность, г/см ³	0,9170...0,920	0,91837	0,9171
Предел текучести при растяжении, МПа	Не менее 8,8	12,1	10,2
Прочность при разрыве, МПа	Не менее 8,8	9,8	9,0
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 450	480	660
Модуль упругости при растяжении, МПа	Не нормируется	131	84
Модуль упругости (секущий), МПа	88...127	235	136
		205	126
		168	109
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	11,8...19,6	9,4	6,6
Твердость по Шору, отн. ед.	Не нормируется	Д1/55	Д1/52
Температура размягчения по Вика, при 10 Н, °С	Не нормируется	88	79

*Требования ГОСТ 16337-77.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов полиэтилена

Марка полиэтилена	M_N	M_W	M_W/M_N	M_Z	M_{Z+1}	q'
168	16868	261530	15,49	3151774	12341710	0,3131
20P730	18555	293695	15,85	2971118	8977405	0,2985

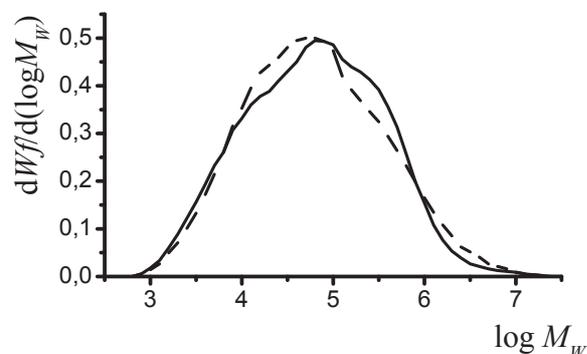


Рис. 1. Гельхроматограммы полиэтиленов марок 16803-070 (сплошная линия) и Novex 20P730 (пунктирная линия)

Значения температур и энтальпий фазовых переходов, степени кристалличности являются важными характеристиками для процесса изготовления покрытий методом экструзии. Значительных различий между образцами полиэтилена марок 16803-070 и Novex 20P730 выявлено не было (табл. 3). На термограмме обоих полиэтиленов наблюдается присутствие экзотермического пика с температурой кристаллизации 55...58 °С. Данный пик, вероятнее всего, можно отнести к кристаллизации низкомолекулярного полиэтилена, присутствующего в продукте.

Таблица 3. Калориметрические характеристики полиэтиленов марок 16803-070 и Novex 20P730

Показатель	Значение для марки	
	16803-070	Novex 20P730
Температура плавления, °С	106	108
Энтальпия плавления, Дж/г	124	122
Температура кристаллизации, °С	91,3	92,4
Энтальпия кристаллизации, Дж/г	127	130
Кристалличность, %	42,5	41,8

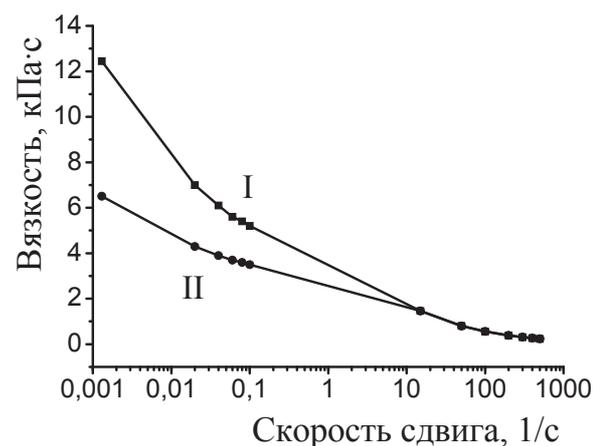


Рис. 2. Реологические кривые полиэтиленов 16803-070 (I) и Novex 20P730 (II)

Полученная реологическая кривая полиэтилена марки 16803-070 сопоставима с реологической кривой полиэтилена Novex 20P730 при скоростях сдвига 500...15 с⁻¹ (рис. 2) и изменяется от 230 до 1600 Па·с. При скоростях сдвига менее 15 с⁻¹ вязкость расплава полиэтилена марки 16803-070 выше, чем у аналога. Это, очевидно, связано с различиями в разветвленности структуры полимеров, о чем свидетельствуют более высокие значения q' -фактора (табл. 2) и большее количество высокомолекулярной составляющей (M_Z и M_{Z+1}) для полиэтилена марки 16803-070 [9].

Выводы

Установлено, что физико-механические, молекулярно-массовые, калориметрические и реологические свойства полиэтилена марки 16803-070 сопоставимы с полиэтиленом марки Novex 20P730.

Показано, что полученный полиэтилен марки 16803-070 имеет более высокую вязкость расплава при скоростях сдвига менее 15 с^{-1} по сравнению с

Novex 20P730. Это связано, вероятно, с большей разветвленностью полимера и более высоким содержанием высокомолекулярной составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клаус Г. Основные направления совершенствования производства ПЭНП на ТНХК // Пластические массы. – 1992. – Т. 86. – № 6. – С. 10–12.
2. Климов И.Г., Кондратьев Ю.Н., Власов А.В., Коваль О.В., Майер Э.А. Позиционирование производства ПЭВД на постсоветском пространстве по развитию технологии и выпуску продукции // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 6. – С. 314–321.
3. Способ полимеризации этилена: пат. 2447088 Рос. Федерация. № 2010126994/04; заявл. 01.04.10; опубл. 10.04.12, Бюл. № 1.
4. Encyclopedia of Polymer and Technology / Ed. N. Maraschin. – N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 2005. – V. 2. – P. 436–439.
5. Фомин М.Ф., Гордеев В.К. Ситуация на мировых рынках ПЭВД, перспективы расширения марочного ассортимента ПЭВД на рынках СНГ // Полиэтилен 2006: Труды III Московской Междунар. конф. – М., 2006. – С. 45–46.
6. Федеральная таможенная служба // Таможенная статистика по внешней торговле. 2012. URL: <http://www.customs.ru> (дата обращения: 01.12.2011).
7. ОАО «НАФТАН» завод «ПОЛИМИР» // Полиэтилен высокого давления. 2012. URL: <http://www.polymir.by/sale/PVD2/> (дата обращения: 05.06.2012).
8. Климов И.Г. Модернизация технологического процесса «Polimig» производства полиэтилена в ООО «Томскнефтехим» // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 169–174.
9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. – 440 с.

Поступила 14.06.2012 г.

УДК 678.743.2

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛИМОДАЛЬНОСТИ ЭНДОТЕРМ ПЛАВЛЕНИЯ МАРОК ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.А. Трубоченко, Е.О. Коваль, М.А. Мацько*, Э.А. Майер**

ООО «Томскнефтехим»

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

**Томский политехнический университет

E-mail: keo@tnhk.ru

Методом рентгенофазового анализа установлено образование гексагональных β_1 , β_2 -фаз и моноклинных α_1 , α_2 -фаз полипропилена при определении температур фазовых переходов второго плавления методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Доказано, что основной причиной полимодальности эндотерм плавления является наличие в полимере β -нуклеатора – стеарата кальция, инициирующего полиморфизм структуры.

Ключевые слова:

Дифференциально-сканирующая калориметрия, производство полипропилена, свойства полимеров.

Key words:

Differential scanning calorimetry, polypropylene plant, properties of polymers.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), благодаря относительной аппаратурной простоте, экспрессности и информативности, в последние десятилетия из инструмента научных исследований структуры и характеристик полимеров превратилась в распространенный метод аналитического контроля технологического процесса производства полипропилена (ПП), статистических и гетерофазных сополимеров пропилена и этилена. Данный метод был впервые использован в ООО «Томскнефтехим» для экспрессного определения tacticности ПП, критичного показателя качества при использовании низкостереоспецифической каталитической системы на основе δ -TiCl₃ [1]. При внедрении микросферического TiCl₃ ДСК успешно применялась при изучении влияния спосо-

ба синтеза на структуру и морфологию синтезируемого ПП [2, 3], для оценки свойств получаемых полимеров при испытаниях разрабатываемых титан-магнелиевых катализаторов полимеризации ПП [4], для контроля качества производимых блок-сополимеров пропилена и этилена [5, 6], при разработке и постановке на производство статистических сополимеров пропилена и этилена [7], производстве композиционных материалов [8] и разработке технологий физико-химического модифицирования полимерных материалов [9, 10].

В последние годы ДСК применяют на производстве как метод технологического контроля ведения процесса при производстве статистических сополимеров пропилена с этиленом [11] и специальных марок ПП, предназначенных для произ-