

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

УДК 620.162.2:678.01

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОВРЕМЕННЫХ МАРОК ЭКСТРУЗИОННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

© В. В. Битт¹, И. В. Волков², Р. С. Мысяк²,
Е. В. Калугина³, А. Н. Крючков¹, В. И. Кимельблат²

Статья поступила 13 мая 2014 г.

На двух капиллярных вискозиметрах получены кривые течения основных марок полиэтиленов низкого давления градации ПЭ 80 и ПЭ 100, применяемых при производстве труб и фитингов на основных Российских заводах. Рассчитаны реологические параметры и скорости сдвига в формующей части головок экструдеров. Полученные экспериментальные данные и результаты расчетов позволят технологам трубных производств принимать научно обоснованные решения по выбору трубного сырья, его оптимальному использованию и прогнозированию дефектов.

Ключевые слова: реология; полиэтилен; скорость сдвига.

Производство полимерных труб в России растет высокими темпами, о чем свидетельствует полный набор критериев устойчивости [1]. Основным видом полимерных материалов, используемым в России, являются сополимеры полиэтилена низкого давления (ПНД). ПНД занимают около 75 % рынка материалов для труб. Сравнительно недавно на рынок вышли такие производители трубных марок ПНД, как НКНХ (г. Нижнекамск) и Газпромнефтехим (г. Салават). Их полимеры имеют существенные отличия от ранее освоенных марок, обусловленные объективными и субъективными причинами.

Поскольку объемы и ассортимент марок ПНД, выпускаемых в России, уступают потребности трубной отрасли, в производстве труб используются также марки зарубежного производства.

Базовые марки трубных полиэтиленов синтезируются из этилена и сомономеров (чаще всего бутена, гексена и октена) на различных каталитических системах и по разным технологическим схемам. В результате ПНД разных марок имеют отличия в природе и распределении сомономеров по макромолекулам разной длины, а также по макромолекулярным характеристикам, молекулярно-массовому распределению (ММР), модальности ММР и средним молекулярным массам.

Трубные композиции получают введением в базовые марки концентратов технического углерода, а так-

же различных стабилизирующих систем. При компаундировании в результате протекания комплекса термомеханических и термоокислительных реакций происходят существенные изменения макромолекулярных характеристик базовых марок — деструкция и сшивка.

В результате производители сырья получают большое число марок, отличающихся по своим параметрам. По показателям минимальной длительной прочности выделяют ПЭ 80 и ПЭ 100. Особое место занимают РЕ-RT с повышенной стойкостью к высоким температурам и новейшие марки ПНД РЕ 100 RC, стойкие к распространению трещин. По форме ММР различают унимодальные, бимодальные и полимодальные ПНД. По скорости стекания расплава под действием гравитации выделяют слабо стекающие марки, предназначенные для супертолстостенных труб, и композиции общего назначения.

Таким образом, переработчикам ПЭ — производителям труб и фитингов России — доступно значительное число марок ПЭ, отличающихся по перерабатываемости. Количественным ориентиром для них служит указываемый в сертификатах показатель текучести расплава (ПТР), который с известными оговорками характеризует вязкость расплава и среднюю молекулярную массу.

Основные марки экструзионных ПНД, использованные на трубных производствах ГК Полипластик в 2012 г., и их ПТР приведены в табл. 1.

Недостатками измерения ПТР принято считать [2]: единственное значение показателя, получаемое в процессе измерения; невысокую точность и воспроизводимость; несоответствие условиям переработки.

¹ НИИ Полипластик, Москва, Россия; e-mail: ivvolkov@mail.ru

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия.

³ Московский государственный университет тонких химических технологий (МИТХТ) им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

Оптимальную область применения конкретных марок труб приходится определять на практике, затрачивая большие объемы сырья.

Информация об изменении напряжения сдвига расплава τ в широких диапазонах скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ в значительной мере облегчает выбор параметров процессов переработки, позволяет проводить необходимые технологические расчеты, прогнозировать поведение конкретных марок в разных процессах переработки и даже эксплуатационную надежность труб [3].

В частности, необходимо знание индекса течения расплава n — показателя степени в реологическом уравнении Оствальда де Вэля $\tau = m\dot{\gamma}^n$. Для этого определяют вязкость в широком диапазоне скоростей сдвига, характерном для переработки полимеров [2], в котором указанное реологическое уравнение хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в двойных логарифмических координатах. Хотя показатель консистенции m , а также n являются эмпирическими константами, можно проследить их связь со структурой полимеров.

Кривые течения полимера определяются природой мономеров, шириной молекулярно-массового распределения полимеров, модальностью ММР, разветвленностью [4–6]. Этот факт создает известные проблемы в решении обратной задачи определения параметров макромолекулярных характеристик из реологических данных [4], но не уменьшает практи-

ческой значимости классических реологических экспериментов.

Цель данной работы — исследование реологических свойств марок ПНД, получивших широкое применение для изготовления труб на заводах России.

Реологические эксперименты проводили согласно ISO 11443 на двухкапиллярных вискозиметрах — Smart RHEO SR50 Ceast & Instron в лаборатории НИИ Полипластик и Reograph 75 Goettfert в Казанском национальном исследовательском технологическом университете. Температура испытаний 180 °С, капилляр $L/D = 20/1$ мм, диапазон скоростей сдвига от 3 до 400 с^{-1} .

Полиэтилены и образцы труб предоставлены КТЗ ГК Полипластик (г. Климовск), ОАО Казаньоргсинтез (г. Казань) и ЗАО Техстрой (г. Казань).

Все исследованные материалы можно разбить на две группы: слабо стекающие марки ПЭ 100 (рис. 1 и табл. 2) и универсальные марки ПЭ100 (рис. 2 и табл. 3).

В табл. 2 и 3 приведены результаты измерений вязкости и расчетов констант реологического уравнения. Показатели текучести расплава определяли при 190 °С и нагрузке 5 кг (сертификаты производителей). Вязкости расплавов η_{10} , η_{100} получены при скоростях сдвига 10 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.

Таблица 1. Марки экструзионных полиэтиленов, использованных в 2012 г.*

№	Марка/производитель/ПТР (5 кг, 190 °С)	Область применения**
ПЭ 80		
1	PE4PP25B /Ставролен/0,45 – 0,65 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб: $D \leq 315$ мм всех SDR, $315 \text{ мм} < D \leq 400$ мм, SDR > 11; 400 мм < $D \leq 710$ мм, SDR 21 – 26
2	275-80Б /КОС/0,35 – 0,70 /10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб: $D \leq 315$ мм всех SDR; $315 \text{ мм} < D \leq 400$ мм, SDR > 11; 400 мм < $D \leq 710$ мм, SDR 21 – 26
3	Vestolen A 5061R /SABIC/0,32 – 0,52 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб малого диаметра, тонкостенных труб $D \leq 400$ мм
ПЭ 100		
4	ПЭ 2НТ-11-9 /КОС/0,09 – 0,12 г/10 мин	Для пр-ва водопроводных труб большого диаметра, подходит для изготовления широкого диапазона труб
5	PE6949C /НКНХ/0,2 – 0,29 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб: $D \leq 500$ мм всех SDR
6	P600BL /КРП/0,20 – 0,26 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб, подходит для изготовления широкого диапазона труб с толщиной стенки ≤ 60 мм
7	H 1000 PC /SCG/0,24 – 0,31 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб, подходит для изготовления широкого диапазона труб с толщиной стенки ≤ 60 мм
8	Hostalen CRP100 /Basell/0,20 – 0,26 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб, подходит для изготовления широкого диапазона труб с толщиной стенки ≤ 60 мм
9	Sabic 6006 /SABIC/0,20 – 0,26 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб всех типоразмеров
10	Vestolen 6060R /SABIC/0,24 – 0,36 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб, подходит для изготовления широкого диапазона труб с толщиной стенки ≤ 60 мм
11	Sabic A5924R /SABIC/0,20 – 0,25 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб $D \geq 500$ мм
12	HE3490-LS Borealis /0,21 – 0,25 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб $D \geq 500$ мм
13	Tasnee 100 /0,23 г/10 мин	Для пр-ва водо- и газопроводных труб всех типоразмеров

* Таблица составлена В. Ткаченко.

** Выбрана путем технологических экспериментов.

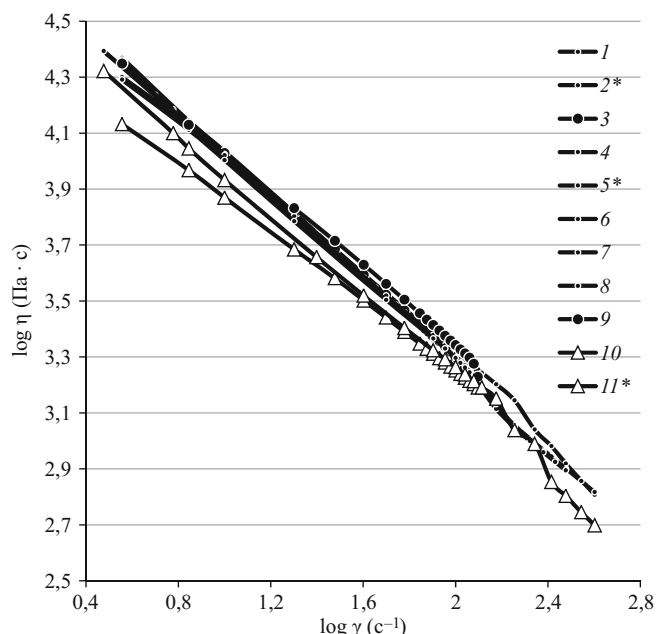


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для слабо стекающих марок ПЭ 100 (измерения выполнены на вискозиметре Smart RHEO SR50 Ceast & Instron): 1 – 11* соответствуют №№ 1 – 11 табл. 2

Данные рис. 1 и 2, а также табл. 2 и 3 свидетельствуют о достаточно широком спектре композиций ПНД, применяемых основными производителями труб России. Результаты измерений, полученные в двух разных лабораториях, удовлетворительно совпадают, что является известным достоинством реологических исследований [5]. Наибольшее внимание уделено марке ПЭ 2НТ11-9, градации ПЭ 100, доминирующей на рынке России.

Для всех исследованных полимерных композиций характерна удовлетворительная линеаризация кривых течения в двойных логарифмических координатах в диапазоне скоростей сдвига от 3 с^{-1} до начала вы-

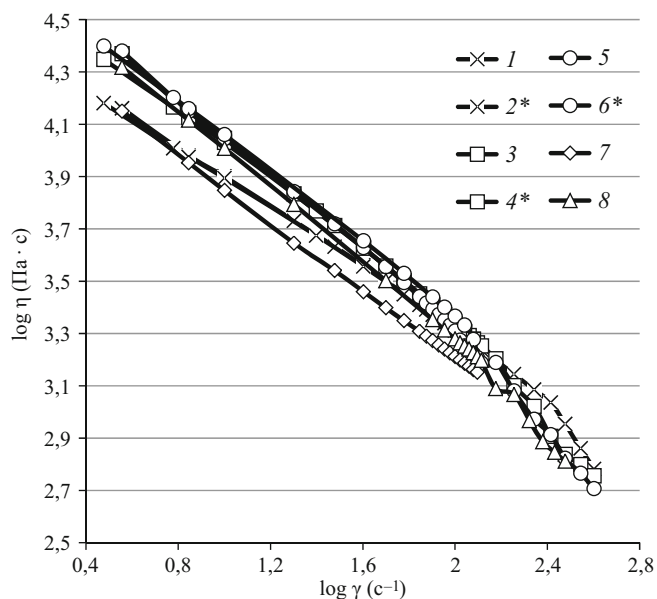


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для универсальных марок ПЭ 100 и ПЭ 80 (измерения выполнены на вискозиметре Smart RHEO SR50 Ceast & Instron): 1 – 8 соответствуют №№ 1 – 8 табл. 3

сокоэластического срыва течения расплава. Анализ характеристик срыва выходит за рамки данной работы, но можно отметить, что срыв наблюдался, как правило, при скорости сдвига выше 100 с^{-1} . Исключения составляют наиболее вязкие образцы № 7 (см. табл. 2) и №№ 5, 6 (см. табл. 3) с относительно ранним срывом, что вполне объяснимо 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 они сближаются с последними. Этот результат является следствием различий ширины ММР градаций ПЭ 80 и ПЭ 100 и коли-

Таблица 2. Реологические характеристики расплавов слабо стекающих ПЭ 100

№	Марка/партия	ПТР, г/10 мин	η_{10} , Па·с	η_{100} , Па·с	n	$\log m$	Примечания
1	ПЭ 2НТ11-9/2263	>0,1	10849	2092	0,281	4,75	Гранулы
2*	ПЭ 2НТ11-9/2263	>0,1	10780	2081	0,286	4,74	Гранулы
3	ПЭ 2НТ11-9/2263	>0,1	10692	1999	0,278	4,75	Материал трубы Ø110 SDR 17
4	ПЭ 2НТ11-9/2366	>0,1	10577	1853	0,273	4,75	Гранулы
5*	ПЭ 2НТ11-9/2366	>0,1	10337	1983	0,278	4,74	Гранулы
6	ПЭ 2НТ11-9/822	>0,1	10141	1780	0,277	4,72	Гранулы
7	ПЭ 2НТ11-9/415	>0,1	10501	1920**	0,305	4,70	Гранулы
8	ПЭ 2НТ11-9/512	>0,1	10083	1978	0,305	4,70	Гранулы
9	ПЭ 2НТ11-9/710	>0,1	11030	2199	0,314	4,72	Материал трубы Ø630 SDR 17
10	Sabic Vestolen A Rely 5924 R 10000 (Sabic LS)	0,23	9168	1788	0,254	4,71	Гранулы
11*	Sabic Vestolen A Rely 5924 R 10000 (Sabic LS)	0,23	8557	1837	0,302	4,64	Гранулы

* Измерения выполнены на вискозиметре Smart RHEO SR50 Ceast & Instron.

** При скорости 100 с^{-1} наблюдался высокоэластический срыв течения расплава.

чественно отражается в существенной разнице индексов течения n , приведенных в табл. 2 и 3. Показатели консистенции m для ПЭ 100 существенно выше, чем для ПЭ 80.

При переработке ПЭ методом шнековой экструзии в трубы происходит сравнительно слабое термомеханическое воздействие на их макромолекулярную структуру, поэтому реологические характеристики гранул и материала труб оказываются подобными и различаются меньше, чем характеристики отдельных марок и даже партий одной и той же марки.

Зависимость вязкости от скорости сдвига для образца № 7 (см. рис. 2) расположена ниже остальных кривых. Можно предположить, что наряду с хорошей перерабатываемостью этот полимер менее других пригоден для производства толстостенных труб, поскольку относительно сильное стекание его расплава под гравитационной силой создаст проблемы контроля толщины стенки. Эти соображения получили подтверждение на практике.

С целью практического использования реологических измерений в технике и технологии производства труб рассчитывают скорость сдвига расплава в цилиндрической части головки — формующем канале. Так, разрушение расплава контролируют, в частности, управлением скоростью сдвига. Разрушение расплава можно избежать, если в формующем канале головки экструдера поддерживать скорость сдвига, не превышающую скорость высокоэластического срыва, наблюдаемую с помощью капиллярного вискозиметра [2].

Скорость сдвига в цилиндрической части головки $\dot{\gamma}$ можно рассчитать по известным формулам, например [7],

$$\dot{\gamma} = \frac{2(m+2)V}{\pi DH^2},$$

где $m = \frac{\Delta \lg \dot{\gamma}}{\Delta \lg \tau}$, или [8]

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

$$\text{где } n = \frac{\lg(\tau_2/\tau_1)}{\lg(\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1)}.$$

Известно, что экструзия расплавов термопластов обычно происходит в следующих интервалах скоростей сдвига и напряжений сдвига [9]:

$$\lg(\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}) = 2 - 3, \quad \lg(\tau, \text{Па}) = 4,5 - 5,5.$$

Однако, как показывают расчеты, основанные на приведенных выше экспериментальных данных, эти наблюдения справедливы для экструзии труб малых диаметров (табл. 4 и 5)⁴.

Трубы общего назначения малых диаметров (до 225 мм) по ряду практических соображений, учитывающих стойкость к быстрому растрескиванию и удобство сварки нагретым инструментом встык, целесообразно выпускать из ПЭ 80. Поэтому при расчетах скорости сдвига в табл. 4 использовали среднюю величину индекса течения n , определенную для ПЭ 80 (см. табл. 3). Минимальные значения скоростей сдвига в формующей части головки $\dot{\gamma}_i$ соответствуют минимальным SDR (отношениям номинальной толщины стенки трубы к ее номинальному диаметру) и минимальной производительности экструдера; максимальные $\dot{\gamma}_i$ — максимальным SDR и максимальной производительности.

Газопроводные трубы всех размеров и трубы средних, больших и супербольших диаметров общего назначения (см. табл. 5) производят главным образом из ПЭ 100. Газопроводные трубы малых диаметров предпочтительно изготавливать из универсальных марок ПЭ 100. Трубы малых диаметров из слабо стекающих марок ПЭ 100 при сварке встык демонстрируют аномальные формы валиков грата, что вызывает нарушения контролирующих органов [10, 11].

⁴ Размеры формующего канала головки и производительность получены А. М. Дегтяревым (НИИ Полипластик).

Таблица 3. Характеристики расплавов универсальных ПЭ 100 и ПЭ 80

№	Марка/партия	ПТР, г/10 мин	η_{10} , Па · с	η_{100} , Па · с	n	$\log m$	Примечания
ПЭ 80							
1	PE 4PP25B/4163	0,45 – 0,65	7959	2049	0,416	4,49	Гранулы
2*	PE 4PP25B/4163	0,45 – 0,65	7841	2048	0,438	4,45	Гранулы
ПЭ 100							
3	P600BL	0,21	11129	2167	0,300	4,75	Гранулы
4*	P600BL	0,21	10727	2174	0,340	4,68	Гранулы
5	Sabic P 6006	0,2 – 0,26	11199	2100**	0,290	4,77	Материал трубы Ø1000 SDR 17
6*	Sabic P 6006	0,2 – 0,26	11503	2323**	0,327	4,73	Материал трубы Ø1000 SDR 17
7	Sabic Vestolen A 6060R	0,24 – 0,36	8864	1746	0,290	4,60	Гранулы
8	Hostalen CRP 100	0,21	10183	1905	0,280	4,73	Гранулы

* Измерения выполнены на вискозиметре Smart RHEO SR50 Ceast & Instron.

** При скорости 100 с⁻¹ наблюдался высокоэластический срыв течения расплава.

Из технологических соображений (стабильность толщины стенки) технологи предпочитают экструдировать толстостенные трубы больших и супербольших диаметров из слабо стекающих марок ПЭ 100.

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 скорости сдвига γ_i в формующей части головки (см. табл. 5) соответствуют минимальным SDR (отношениям номинальной толщины стенки трубы к ее номинальному диаметру), минимальной производительности экструдера и максимальной величине индекса течения $n = 0,35$, экспериментально

определенного для ПЭ 100 (см табл. 2 и 3); максимальные γ_i — максимальным SDR, максимальной производительности и минимальной $n = 0,25$.

Итак, типичные для экструзии скорости сдвига γ_i в формующей части головки экструдера наблюдаются в основном при получении труб малых диаметров. При этом внешние дефекты 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

Таблица 4. 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 трубы		Производительность, кг/ч		Скорость сдвига γ_i , c ⁻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

Таблица 5. Скорости сдвига в формующей части головки (γ_i) при производстве труб средних и больших диаметров из ПЭ 100

Номинальный диаметр труб, мм	Внутренний диаметр мундштука, мм	Внешний диаметр дорна, мм		SDR трубы		Производительность, кг/ч		Скорость сдвига γ , с ⁻¹	
		min	max	min	max	min	max	min	max
Экструдер 400									
315	360	280	325	9	21	500	1000	1,0	9,25
355	400	325	360	11	21	500	1000	0,9	6,4
400	460	350	415	9	21	500	1000	0,5	4,4
450	510	415	460	11	21	500	1000	0,5	3,2
Экструдер 630									
500	565	460	537	11	41	500	1100	0,33	9,0
560	627	510	595	11	41	500	1100	0,24	6,2
630	700	570	665	11	41	500	1100	0,17	4,64
710	780	635	740	11	41	500	1100	0,12	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	0,37
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	0,43
1600	1730	1518	1636	17	41	1100	1400	0,04	0,43

дефектов толстостенных труб должен выполняться с привлечением дополнительной информации, например данных о вискозиметрии при очень низких скоростях сдвига, а также релаксационных измерений [12]. Анализ стойкости к термоокислительной и термомеханической деструкции также актуален, поскольку время пребывания материала при температуре переработки растет с увеличением размеров труб.

Таким образом, результаты реологических исследований, выполненных в двух лабораториях, в удовлетворительно согласуются.

Получены экспериментальные и расчетные данные, позволяющие технологам принимать научно обоснованные решения по выбору сырья для изготовления труб и его оптимальному использованию.

Информация о пластических свойствах расплавов композиций ПНД полезна при разработках в области технологии применения полиэтиленовых труб. Вместе с тем для более глубокого понимания связи структуры и свойств новейших марок ПНД необходимо привлекать информацию о высокоэластических и упругих свойствах расплавов, которые также могут быть получены в реологических экспериментах [3, 10].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кимельблат В. И.** Устойчивое развитие трубной отрасли / Пластикс. 2013. № 10(128). С. 40 – 44.
2. **Раувендаль К.** Экструзия полимеров / Пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. — СПб.: Профессия, 2008. — 768 с.
3. **Кимельблат В. И., Вольфсон С. И., Чеботарева И. Г.** Прогнозирование эксплуатационных качеств экструзионного полиэтилена низкого давления по реологическим характеристикам / Механика композитных материалов. 1996. № 4. С. 558 – 663.
4. **Малкин А. Я., Исаев А. И.** Реология: концепции, методы, приложения / Пер. с англ. — СПб.: Профессия, 2007. — 560 с.
5. **Бриедис И. П., Файтельсон Л. А.** Реология и молекулярное строение расплавов полиэтилена. Релаксационные спектры и характерное время релаксации / Механика полимеров. 1976. № 2. С. 322 – 330.
6. **Малкин А. Я.** Применение непрерывного релаксационного спектра при описании вязкоупругих свойств полимеров / ВМС. Сер. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 49 – 50.
7. **Микаэли В.** Экструзионные головки для пластмасс и резины: Конструкции и технические расчеты / Пер. с англ.; под ред. В. П. Володина. — СПб.: Профессия, 2007. — 427 с.
8. **Бортников В. Г.** Производство изделий из пластических масс: Учебное пособие для вузов в 3 томах. Т. 2. Технология переработки пластических масс. — Казань: Изд-во «Дом печати», 2002. — 399 с.
9. **Власов С. В., Кандырин Л. Б., Кулезнев В. Н. и др.** Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов. — М.: Химия, 2004. — 600 с.
10. **Волков И. В., Чупрак А. И., Кимельблат В. И.** Вариации реологических свойств как стимул оптимизации основных параметров сварки нагретым инструментом встык / Сварка и диагностика. 2012. № 2. С. 49 – 52.
11. **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. 2010. № 10. С. 600 – 602.
12. **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.