

Темпы роста производства полимерных труб, значительно опережают развитие глобальной экономики в целом. Эта тенденция характерна и для России [1]. Развитие отрасли производства труб носит в России несомненно устойчивый характер, о чем свидетельствует полный набор критериев устойчивости [2]. В силу объективных причин и исторических традиций, основным видом полимерных материалов, используемым в России, являются сополимеры полиэтилена низкого давления (ПНД). ПНД занимают около 75% рынка трубных материалов. Производство трубных полиэтиленов в России постоянно растет, прежде всего, усилиями основного производителя: Казанского завода ПНД. Полимеры других Российских производителей имеют существенные отличия от ранее освоенных марок, обусловленные объективными и субъективными причинами. Несмотря на рост производства, объемы и ассортимент марок ПНД, выпускаемых в России, не удовлетворяют все потребности трубной отрасли. Поэтому в производстве труб, наряду с отечественным сырьем используется целый ряд градаций и марок зарубежного производства (см. табл.1). Основные марки экструзионных ПНД, использованные на трубных производствах ГК Полипластик в 2012г и их ПТР приведены в табл. 1. Таблица составлена В. Ткаченко.

Таблица 1 - Области применения разных марок ПНД № Марка/производитель/ПТР (5кг, 190°C)/10 мин Область применения в производстве труб*

ПЭ80 1 PE4PP25B Ставролен	ПТР 0,45-0,65	Водо- и газопроводные трубы: $\varnothing \leq 315$ мм всех SDR (отношение толщины номинальной толщины стенки трубы и ее номинального диаметра), $315\text{ммД} \leq 400\text{мм}$ SDR > 11, $400\text{ммД} \leq 710\text{мм}$ SDR 21-26
2 275-80Б КОС	ПТР 0,35-0,70	Водо- и газопроводные трубы $\varnothing \leq 315$ мм всех SDR, $315\text{мм} \varnothing \leq 400\text{мм}$ SDR > 11, $400\text{мм} \varnothing \leq 710\text{мм}$ SDR 21-26
3 Vestolen A 5061R SABIC	ПТР 0,32-0,52	Водо- и газопроводные трубы малого диаметра, тонкостенных труб $\varnothing \leq 400$ мм
4 ПЭ2НТ-11-9 КОС		Водопроводные трубы большого диаметра, подходит для изготовления широкого диапазона труб
5 PE6949C НКНХ	ПТР 0,2-0,29	Водо- и газопроводные трубы: $\varnothing \leq 500$ мм всех SDR
6 P600BL KPIC	ПТР 0,20-0,26	Водо- и газопроводные трубы, подходит для изготовления широкого диапазона труб с толщиной стенки ≤ 60 мм
7 H 1000 PC SCG	ПТР 0,24-0,31	Водо- и газопроводные трубы, подходит для изготовления широкого диапазона труб с толщиной стенки ≤ 60 мм
8 Hostalen CRP100 Basell	ПТР 0,20-0,26	Водо- и газопроводные трубы, подходит для изготовления широкого диапазона труб с толщиной стенки ≤ 60 мм
9 Sabic 6006 SABIC	ПТР 0,20-0,26	Водо- и газопроводные трубы всех типоразмеров
10 Vestolen 6060R SABIC	ПТР 0,24-0,36	Водо- и газопроводные трубы, подходит для изготовления широкого диапазона труб с толщиной стенки ≤ 60 мм
11 Sabic A5924R SABIC	ПТР 0,20-0,25	Водо- и газопроводные трубы $\varnothing \geq 500$ мм
12 HE3490-LS Borealis		Водо- и газопроводные трубы $\varnothing \geq 500$ мм

* Область применения определена в ходе затратных технологических экспериментов. Полиэтилены, в том числе экструзионные марки ПНД известны несколько десятилетий, тем не менее, проблемы их

переработки далеко не исчерпаны и с появлением на рынке новых марок, перед переработчиками возникают новые проблемы. К ним относятся проблема стабильной экструзии труб, соответствующих нормам по геометрическим показателям, но с минимальными допусками, обеспечивающими экономию сырья. Другая проблема - ликвидация дефектов внешнего вида, часто обусловленных высокоэластическим срывом течения расплава. Как известно, базовые марки трубных полиэтиленов синтезируются из этилена и сомономеров (чаще всего бутена, гексена и октена) по различным технологиям и на различных каталитических системах, и по разным технологическим схемам. Так, например, в мировой и российской практике известны базовые марки ПЭ 100, получаемые суспензионным процессом, двух реакторным и одно реакторным методами. Последний, уникальный для глобальной практики метод, применяется в Казани, причем продукты Казанского завода завоевали более 40% Российского рынка трубных марок ПЭ 100. 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 также различных стабилизирующих систем. При компаундировании, в результате протекания комплекса термомеханических и термоокислительных реакций происходят существенные, причем негативные, изменения макромолекулярных характеристик базовых марок - деструкция и сшивка [3]. Баланс между этими тенденциями зависит от эффективности стабилизирующих систем и конструктивных особенностей компаундирующей техники [4]. В итоге производители сырья представляют на рынок, большое число марок, отличающихся по своим параметрам [5]. По показателям минимальной длительной прочности выделяют ПЭ 80 и ПЭ 100. Особое место занимают сополимеры этилена с октеном PE-RT обладающие повышенной стойкостью к высоким температурам. Новейшие марки ПНД PE 100 RC с повышенной стойкостью к распространению трещин нашли применение в качестве материала монолитных труб и защитных наружных слоев [2]. Большая часть ПЭ 80 относятся к унимодальным ПНД по форме ММР. ПЭ 100, как правило, характеризуются как бимодальные и полимодальные ПНД. Впрочем, объявляемая модальность ММР отражает не только физическую картину макромолекулярной структуры, но и методику ее оценки. Так безрастворные релаксационные методы построения спектров РДР высокого разрешения выявляют в экструзионных марках 3-5 мод релаксационных процессов [6]. Так называемые «слабо стекающие» марки ПНД отличаются высокой вязкостью и значительным условно-равновесным модулем упругости расплава. Они предназначены для производства толстостенных труб и обеспечивают стабильность толщины стенки труб после формующего инструмента и до

завершения охлаждения труб в ваннах трубных линий. Для экструзии труб средних и малых размеров оказываются практичнее трубные композиции общего назначения. Обобщая изложенное выше, можно резюмировать следующее. Переработчикам ПНД - производителям труб и фитингов России - доступно значительное число марок сырья, отличающихся по структуре, свойствам, и, следовательно, перерабатываемости. Количественным ориентиром для них служит лишь показатель текучести расплава (ПТР), указываемый в сопроводительной документации на ПНД. ПТР, с известными оговорками, характеризует вязкость расплава и среднюю молекулярную массу. Принято считать [7], что единственное значение показателя, получаемое в процессе измерения ПТР, невысокая точность и воспроизводимость, несоответствие условиям переработки являются недостатками анализа сырья путем контроля только ПТР. Оптимальную область технологических параметров переработки конкретных марок ПНД и области применения (см. табл.1) технологи трубных производств вынуждены определять на практике, затрачивая большие объемы сырья. Особенно большие проблемы и, соответственно, отладочные затраты сырья возникают при изменении марки сырья в непрерывном технологическом процессе производства, если заменяемая марка имеет существенные структурные отличия, не получившие адекватное отражение в величине ПТР. Кроме изменений геометрических размеров труб при смене сырья, технологи сталкиваются с появлениями недопустимых дефектов внешнего вида. Для прогнозирования подобных явлений необходима информация о характеристиках высокоэластического срыва, с одной стороны, и скоростях сдвига в формирующей зоне головки, с другой. Эта информация должна быть получена из классических реологических экспериментов. Данные об изменении напряжения сдвига расплавов τ в широких диапазонах скоростей сдвига $\dot{\gamma}$, характерных для переработки, в значительной мере облегчают выбор технологических параметров процессов переработки, позволяет проводить необходимые технологические расчеты, прогнозировать поведение конкретных марок в разных процессах переработки [7] и даже эксплуатационную надежность труб [8]. В частности [7], абсолютно 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. В этом диапазоне, реологическое уравнение $\tau = m \dot{\gamma}^n$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в двойных логарифмических координатах. Константа m - показатель консистенции, как и показатель степени n , являются эмпирическими константами, получаемыми из данных реологических экспериментов. Кривые течения полимера достаточно сложным образом зависят от короткоцепной разветвленности, ширины ММР полимеров, модальности ММР и длинноцепной разветвленности [9-11]. Настоящая работа предпринята с целью получения

информации о реологических свойствах марок ПНД, получивших широкое применение на трубных заводах и расчетов скоростей сдвига в формирующем инструменте широкого ряда экструзионного оборудования, применяемого в России. Реологические эксперименты проводились на капиллярном вискозиметре Reograph 75 Göttfert при температуре расплава 180°C, капилляр L/D=20/1 мм, диапазон скоростей сдвига от 3 до 400 с⁻¹. Эксперименты многократно дублировались до получения воспроизводимых данных и для исключения случайных флуктуаций дефектов сырья. На рисунках 1 и 2 Приведены зависимости вязкости от скорости сдвига исследованных ПНД. x - гранулы материала PE 4PP25B/4163; □ - гранулы материала P600BL; Δ - гранулы материала Hostalen CRP 100

Рис. 1 - Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для универсальных марок ПЭ 100 и ПЭ 80

Результаты измерений вязкости и расчетов констант реологического уравнения приведены в таблицах 2 и 3. Показатели текучести расплава - ПТР взяты из сертификатов производителей. Вязкости расплавов η_{10} , η_{100} получены 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.

1 - гранулы ПЭ2НТ11-9/2263; 2 - материал трубы ПЭ2НТ11-9/2263; 3 - гранулы ПЭ2НТ11-9/2266; 4 - гранулы ПЭ2НТ11-9/822; 5 - гранулы ПЭ2НТ11-9/415; 6 - гранулы ПЭ2НТ11-9/512; 7 - материал трубы ПЭ2НТ11-9/710; 8 - гранулы Sabic Vestolen A Rely 5924 R 10000 (Sabic LS)

Рис. 2 - Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для слабо стекающих марок ПЭ 100

Таблица 2 - Характеристики расплава ПЭ 80 и универсальных ПЭ 100

Марка/партия	ПТР, г/10мин	η_{10} Па с	η_{100} Па с	n	m	Прим.
ПЭ 80 1 PE 4PP25B /4163	0.45-0.65	7959	2049	0.416	4.49	гранулы
ПЭ 100 2 P600BL	0.21	11129	2167	0.300	4.75	гранулы
3 Hostalen CRP 100	0.21	10183	1905	0.280	4.73	гранулы

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

Таблица 3 - Характеристики расплавов слабо стекающих ПЭ 100

Марка/партия	ПТР, г/10мин	η_{10} Па с	η_{100} Па с	n	m	Примечания
1 ПЭ2НТ11-9/2263	>0,1	10849	2092	0.281	4.75	гранулы
2 ПЭ2НТ11-9/2263	>0,1	10692	1999	0.278	4.75	Материал трубы
3 ПЭ2НТ11-9/2366	>0,1	10577	1853	0.273	4.75	гранулы
4 ПЭ2НТ11-9/822	>0,1	10141	1780	0.277	4.72	гранулы
5 ПЭ2НТ11-9/415	>0,1	10501	1920*	0.305	4.70	гранулы
6 ПЭ2НТ11-9/512	>0,1	10083	1978	0.305	4.70	гранулы
7 ПЭ2НТ11-9/710	>0,1	11030	2199	0.314	4.72	материал трубы
8 Sabic Vestolen A Rely 5924 R 10000 (Sabic LS)	0.23	9168	1788	0.254	4.71	гранулы

* При скорости 100 с⁻¹ наблюдался высокоэластический срыв течения расплава. Данные, представленные на рисунках 1 и 2, а также таблицах 2 и 3, характеризуют достаточно широкий спектр композиций ПНД, применяемых основными производителями труб России. Результаты измерений, хорошо воспроизводятся, что является известным достоинством реологических измерений [9]. Наибольшее внимание уделено марке ПЭ2НТ11-9, доминирующей

на рынке ПЭ 100 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 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 [8]. 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 градаций ПЭ 80 и ПЭ 100 и количественно отражается в существенной разнице индексов течения n приведенных в таблицах 2 и 3. Показатели консистенции m для ПЭ 100 существенно выше, чем у ПЭ 80. Переработка ПЭ методом шнековой экструзии в трубы характеризуется сравнительно слабым термомеханическим воздействием на макромолекулярную структуру ПНД [3], 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 на рис. 1 для образца Sabic Vestolen A 6060R лежит существенно ниже остальных кривых. Логично 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 (см. табл.1). 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. Разрушение расплава можно избежать, если в формующем канале головки экструдера поддерживается скорость сдвига не превышающая скорость высокоэластического срыва, наблюдаемого с помощью капиллярного вискозиметра [7]. Скорость сдвига в цилиндрической части головки $\dot{\gamma}$ можно рассчитать по известным формулам. Например: $\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$, где Q или $\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$, где R . Известно, что экструзия расплавов термопластов обычно происходит в следующих интервалах скоростей сдвига и напряжений сдвига: $10^2 - 10^4 \text{ с}^{-1}$, [14]. Эти соображения справедливы для экструзии труб малых диаметров. Как показывают расчеты, основанные на приведенных выше экспериментальных данных (см. таблицы 4 и 5) скорости сдвига в формующей части головок значительно ниже. Размеры формующего канала головки и производительности получены от А. М. Дегтярева, НИИ Полипластик. Трубы общего назначения малых диаметров (до $\varnothing 225 \text{ мм}$) по ряду

практических соображений, учитывающих стойкость к быстрому распространению трещин и удобство сварки нагретым инструментом встык, целесообразно выпускать из ПЭ 80. Поэтому при расчетах скорости сдвига в таблице 4 использовали среднюю величину индекса течения n , определенный для ПЭ 80 (см. табл. 2). Минимальные значения скоростей сдвига в формующей части головки $\dot{\gamma}_i$ соответствуют минимальным SDR (отношение толщины номинальной толщины стенки трубы и ее номинального диаметра) и минимальной производительности экструдера. Максимальные значения - максимальным SDR и максимальной производительности. Газопроводные трубы всех размеров и трубы средних, больших и супербольших диаметров общего назначения (см. таблицу 5) чаще производят из ПЭ 100. Причем трубы малых диаметров предпочтительно производить из универсальных марок ПЭ 100. Трубы малых диаметров из слабо стекающих марок ПЭ 100 демонстрируют при сварке встык аномальные формы валиков грата, что вызывает нарекания органов контролирующих сварку [15,16]. Из технологических соображений (стабильность толщины стенки по периметру трубы) технологи предпочитают экструдировать толстостенные трубы больших и супербольших диаметров из слабо стекающих марок ПЭ 100.

Таблица 4 - Скорости сдвига в формующей части головки () при производстве труб малых диаметров из ПЭ 80

Номин. Ø труб, мм	Мундштук Ø внутр, мм	Дорн внешний Ø, мм	SDR трубы	Производительность, кг/ч	Скорость сдвига, с-1																	
					min max min max min max min max																	
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	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%.

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

Номин. Ø труб, мм	Мундштук Ø внутренний, мм	Дорн внешний Ø, мм	SDR трубы	Производительность, кг/ч	Скорость сдвига, с-1															
					min max min max min max min max															
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				

Минимальные значения скоростей сдвига в формующей части головки $\dot{\gamma}_i$, приведенные в таблице 5, соответствуют минимальным SDR (отношение номинальной толщины стенки трубы и ее номинального диаметра), минимальной производительности экструдера и максимальной величине индекса течения $n = 0.35$, экспериментально определенного для ПЭ100 (см таблицы 2,3).

Максимальные значения - максимальным SDR, максимальной производительности и минимальной $n = 0.25$. Итак, типичные для экструзии скорости сдвига в формующей части головки экструдера, наблюдаются, в основном при получении труб малых диаметров. При этом дефекты внешнего вида труб можно предсказывать, ориентируясь на скорость высокоэластического срыва, определенного при измерениях вязкости на капиллярном вискозиметре. Явления срыва ограничивают стремления технологов повысить производительность при экструзии труб малых размеров. Впрочем, повысив температуру расплава можно сместить скорость срыва в область более высоких значений скоростей сдвига. Скорости сдвига, рассчитанные для случаев экструзии толстостенных труб, невелики и даже оказываются ниже области варьирования скоростей сдвига, выбранных для капиллярной вискозиметрии. Роль высокоэластического срыва при образовании дефектов внешнего вида толстостенных труб очевидно незначительна. Эти соображения позволяют рекомендовать снижение температуры расплава в формующей части головки экструдера. Последняя мера полезна для торможения термоокислительных процессов и сохранения формы экструдата в процессе и после калибрования по внешнему диаметру. Последние соображения имеют практическое подтверждение. Прогноз дефектов толстостенных труб должен выполняться с привлечением дополнительной информации, например данных о вискозиметрии при очень низких скоростях сдвига, а также релаксационных измерений [17]. 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. Получены экспериментальные данные и результаты расчетов, позволяющие технологам трубных производств принимать научно обоснованные решения по выбору трубного сырья и его оптимальному использованию. 2. Информация о пластических свойствах расплавов трубных композиций ПНД будет полезна при разработках в области технологии применения полиэтиленовых труб. 3. Сопоставление результатов исследований и расчетов позволяют дать обоснованные рекомендации по управлению технологическими процессами. 4. Вместе с тем для более глубокого понимания связи структуры и свойств новейших трубных марок ПНД необходимо привлекать информацию о высокоэластических и упругих свойствах расплавов, которые также могут быть получены в специальных реологических экспериментах. Авторы выражают благодарность профессору А. Э. Аринштейну

(Технион, г. Хайфа) за участие в обсуждении результатов и полезные консультации.