

СИБУР

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА И ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА КАЧЕСТВО ИЗДЕЛИЙ

Докладчики:

Екимов Александр Иванович,
Зуев Константин Владиславович,
Голованов Дмитрий Михайлович,

Группа переработки и развития
продуктов

СИБУР ПолиЛаб

Содержание

Часть 1:

- Молекулярное строение полиэтилена
- Отличия молекулярной структуры трубного ПЭ от марок общего назначения
- Преимущества бимодальных марок

Часть 2:

- Деструкция ПЭ при повторной переработке
- Типовые проблемы вторичного сырья
- Описание изменений в структуре под действием негативных факторов

Часть 3:

- Влияние температурных режимов на свойства труб
- Влияние нарушений технологии переработки на свойства труб

Трубы в древности

Великие цивилизации Древнего мира формировались в долинах полноводных рек. Так было в Египте, Месопотамии, Индии, Китае. Быстрое развитие этих регионов мира, несмотря на наличие значительных водных ресурсов, рано или поздно приводило к дефициту питьевой воды.

Поэтому уже в IV тыс. до н. э. в вышеупомянутых регионах начали строить трубопроводы для обслуживания наиболее густонаселённых территорий.

Первоначально использовались деревянные трубы, например, в Древнем Китае в качестве трубопроводов служили обработанные стволы бамбука, затем, с освоением керамики – гончарные трубы из обожжённой формованной глины. По мере развития металлургии возрастала роль металлических труб, имеющих перед деревянными и гончарными изделиями ряд технико-эксплуатационных преимуществ, прежде всего продолжительность срока эксплуатации и меньшие габариты.

Наиболее ранние из известных в настоящее время трубопроводов, в которых применялись металлические трубы, обнаружены в Египте. При раскопках дворцовой части пирамиды фараона Сухаре в Абусире были найдены фрагменты медных труб, применявшихся для сбора дождевой воды и отвода канализационных стоков. Трубы имели диаметр около 45 мм при толщине стенок 1,4 мм. Они были изготовлены из листового металла и соединялись друг с другом внахлест. Канализационные медные трубы были уложены между известняковыми плитами внутри постройки. Во дворе они сообщались с закрытыми канавами, выдолбленными в толще дворцового замощения, по которым загрязнённая вода отводилась за пределы сооружения. Приблизительное время создания трубопровода – 2500 г. до н. э.

Наиболее широкое применение в древних водопроводах нашёл свинец. Этот металл обладает массой достоинств: он очень пластичен, прокатывается до тончайшего листа, легко подвергается механической обработке, обладает прекрасными литейными свойствами. Из недостатков можно отметить лишь невозможность изготовления из него проволоки. Мягкость свинца не позволяла ему конкурировать с медью, бронзой или железом в качестве материала для производства орудий труда. Но он оказался прекрасным материалом для изготовления труб и деталей водопроводов. Построенные в Вавилоне и признанные одним из семи чудес света висячие сады Семирамиды орошались водой через сложную систему колодцев и труб, сделанных из свинца.

По одной из версий, причиной упадка Римской империи стало хроническое отравление населения соединениями свинца, вымываемыми из труб



Содержание

Часть 1:

- Молекулярное строение полиэтилена
- Отличия молекулярной структуры трубного ПЭ от марок общего назначения
- Преимущества бимодальных марок

Часть 2:

- Деструкция ПЭ при повторной переработке
- Типовые проблемы вторичного сырья
- Описание изменений в структуре под действием негативных факторов

Часть 3:

- Влияние температурных режимов на свойства труб
- Влияние нарушений технологии переработки на свойства труб

3 типа полиэтилена

1. Полиэтилен высокого давления (низкой плотности) - чистый ПЭ

ДЦР (длинноцепочечное разветвление) 1000-10000
углеродов

ПЭНП

Плотность = 915-935 кг/м³



2. Линейный полиэтилен низкой плотности - сополимер

~20 КЦР (короткоцепочечное разветвление)/1000
углеродов

ЛПЭНП

Плотность = 900-935 кг/м³



~ 10 % по весу для сомономера С6

3. Полиэтилен низкого давления (высокой плотности) - гомополимер или в большинстве случаев сополимер

ПЭВП

Плотность = 935-965 кг/м³

0-6 КЦР/1000
углеродов



~ 1 % по весу для сомономера С6

Содержание

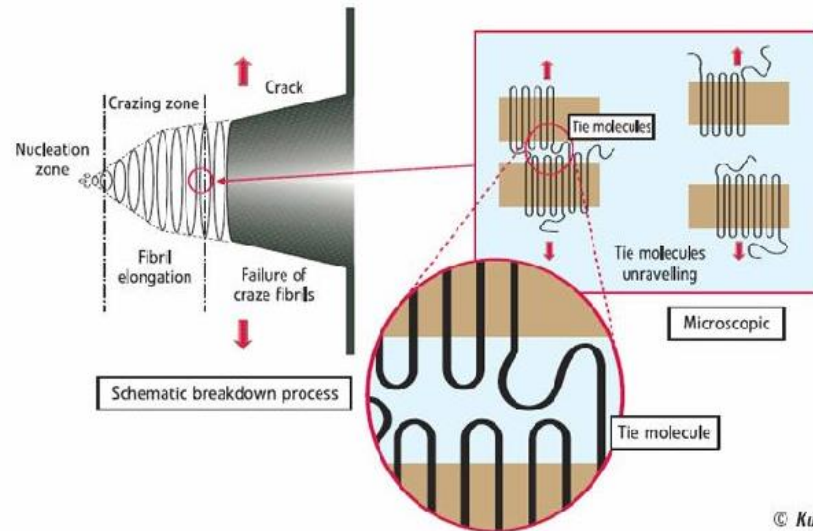
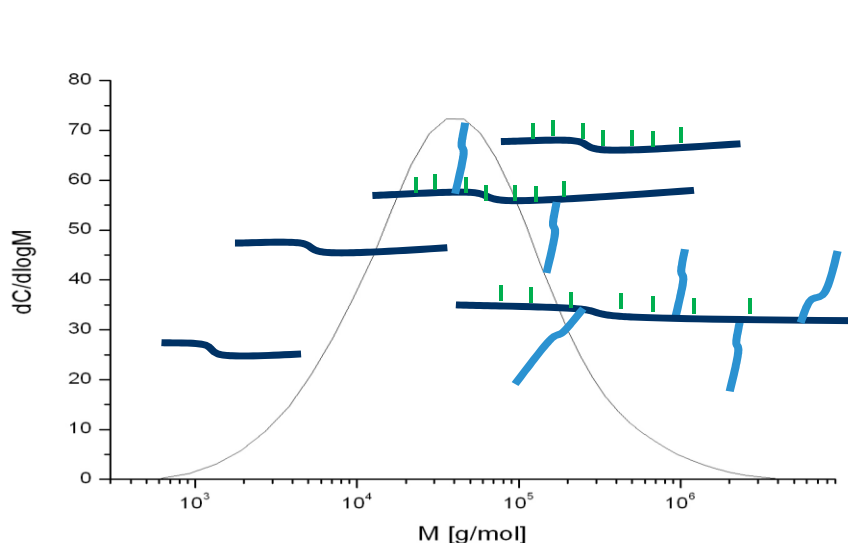
- Молекулярное строение полиэтилена
- Отличия молекулярной структуры трубного ПЭ от марок общего назначения
- Преимущества бимодальных марок

Требования к трубам:

- Высокая длительная гидростатическая прочность
- Высокая стойкость к распространению трещин
- Хорошая перерабатываемость, качество поверхности
- Прочность расплава (в особенности для ТБД)

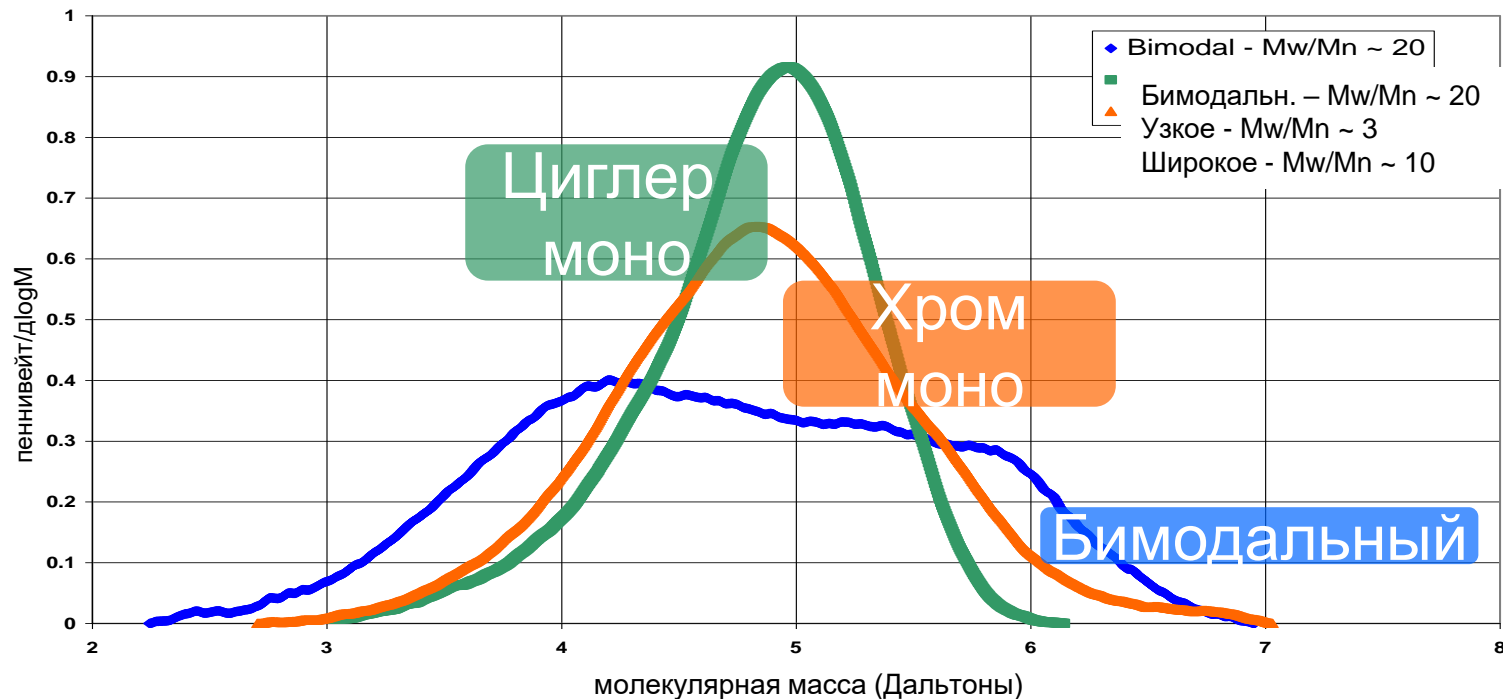
Молекулярная структура трубного ПЭВП

- Комплексная структура:
 - Распределение сомомера (короткоцепные ответвления **SCB** (бутен, гексен, октен...))
 - Длинноцепные ответвления (**LCB**)



© Kunststoffe

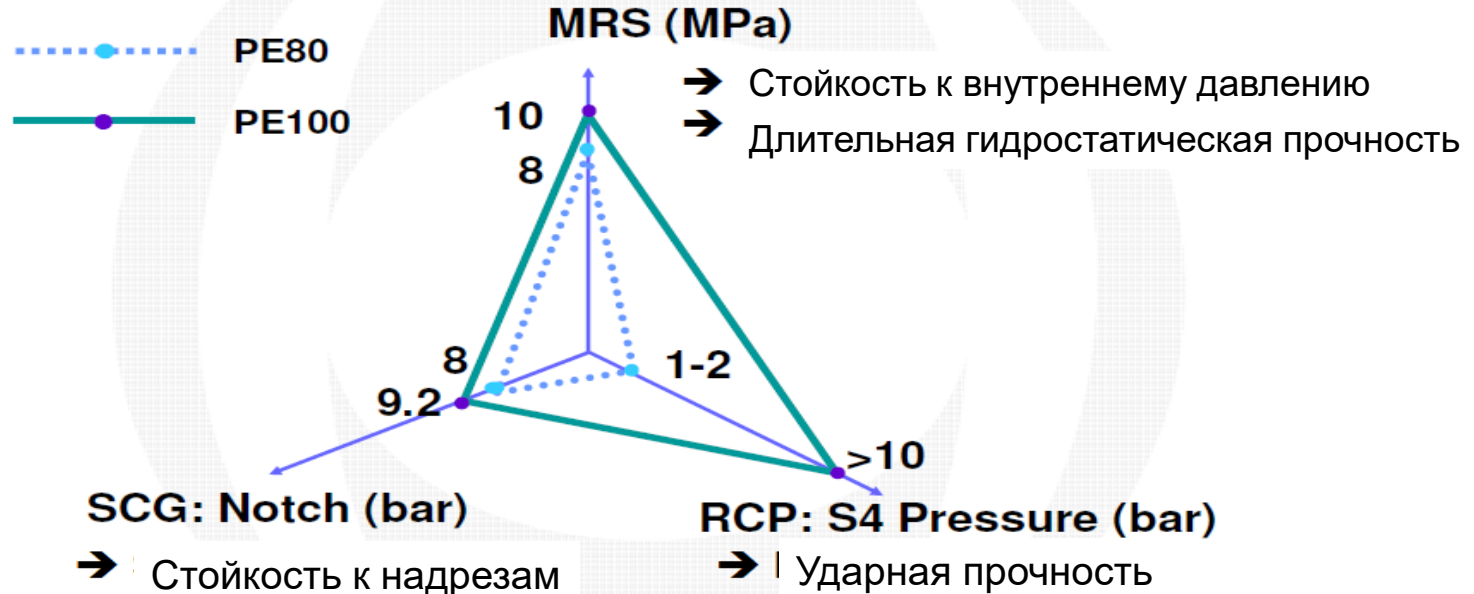
ПЭВП - различные типы продуктов



На различных рынках требуются различные продукты ПЭВП

ПЭВП = 45 % Cr + 35 % бимодальный катализатор Циглера + 20 % мономодальный катализатор Циглера

ПЭ100 (Бимодальный) и ПЭ80 (мономодальный)

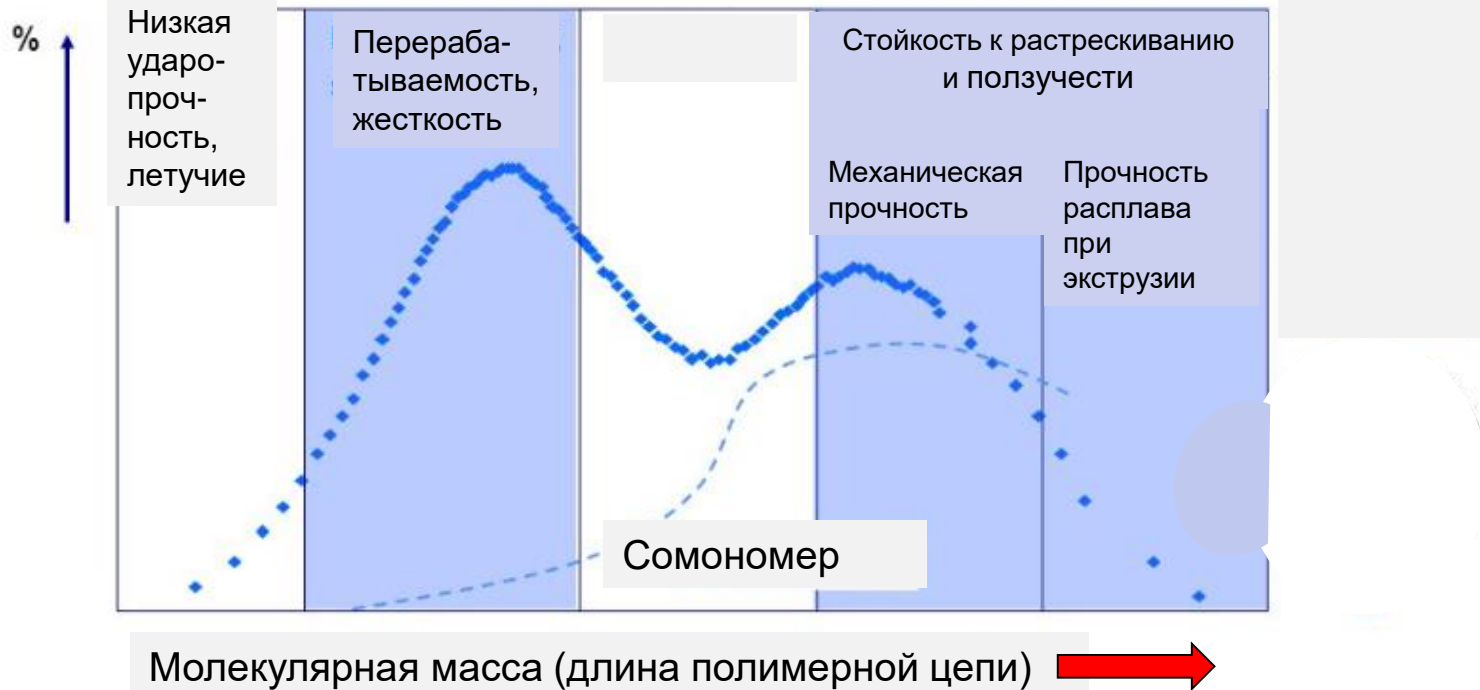


Источник: INEOS

© INEOS Sales (UK) Ltd. 2018. All rights reserved. This document is the property of INEOS and may not be altered or amended, copied, used or disclosed without the express permission of INEOS Sales (UK) Ltd.

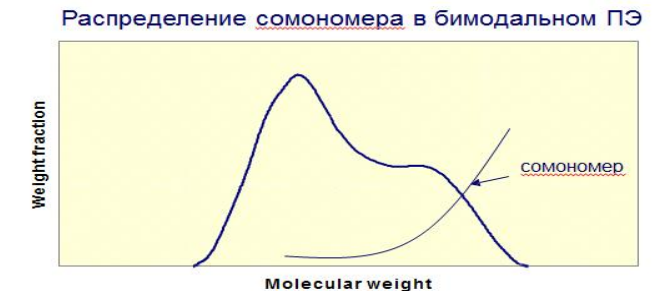
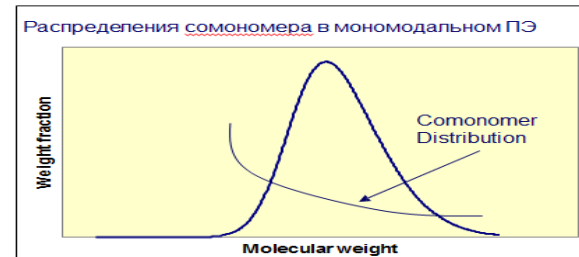
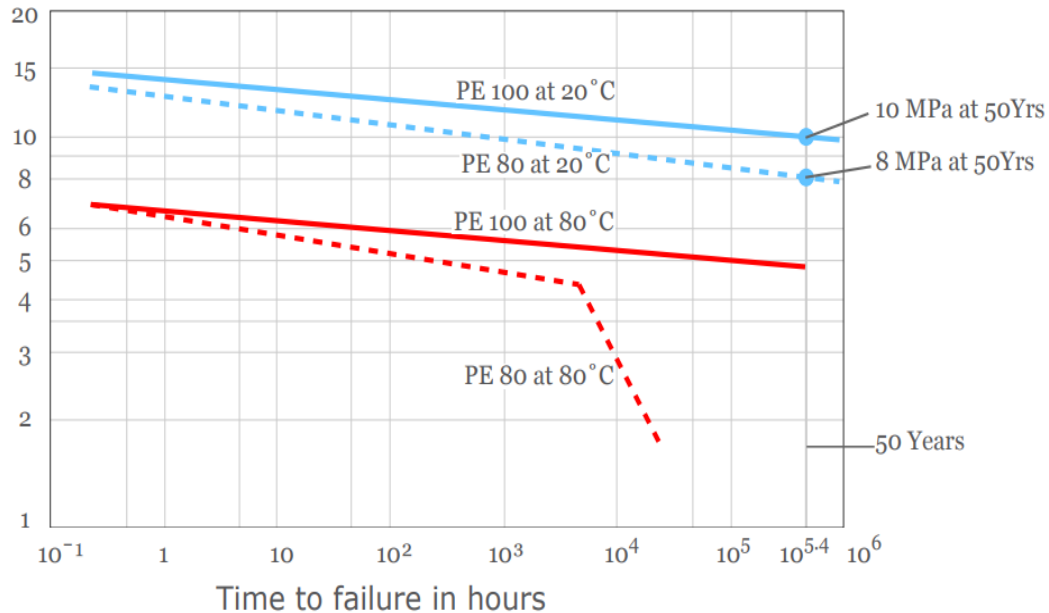
Молекулярная архитектура ПЭ-100.

Области управления основными свойствами бимодального ПЭ.



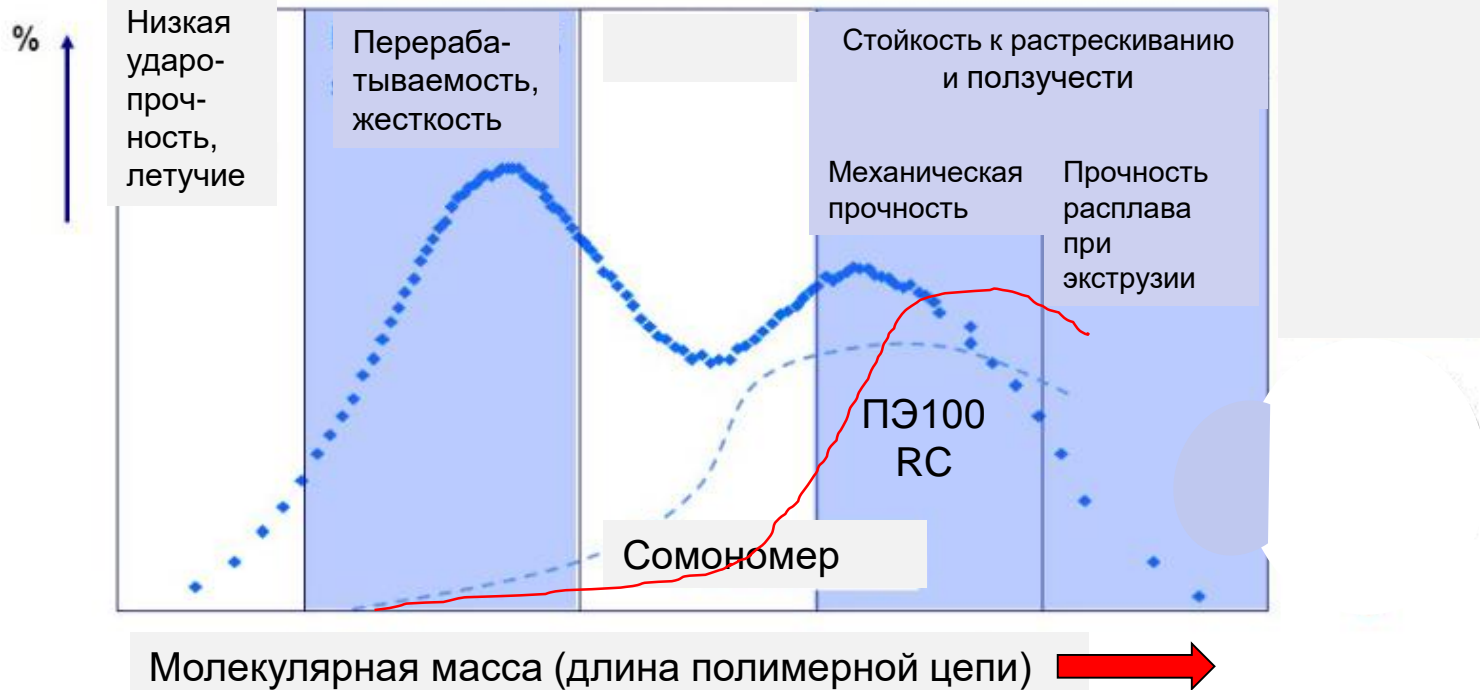
Преимущества бимодальных марок.

Кривые длительной гидростатической прочности ПЭ80 (мономодальный) и ПЭ100 (бимодальный)



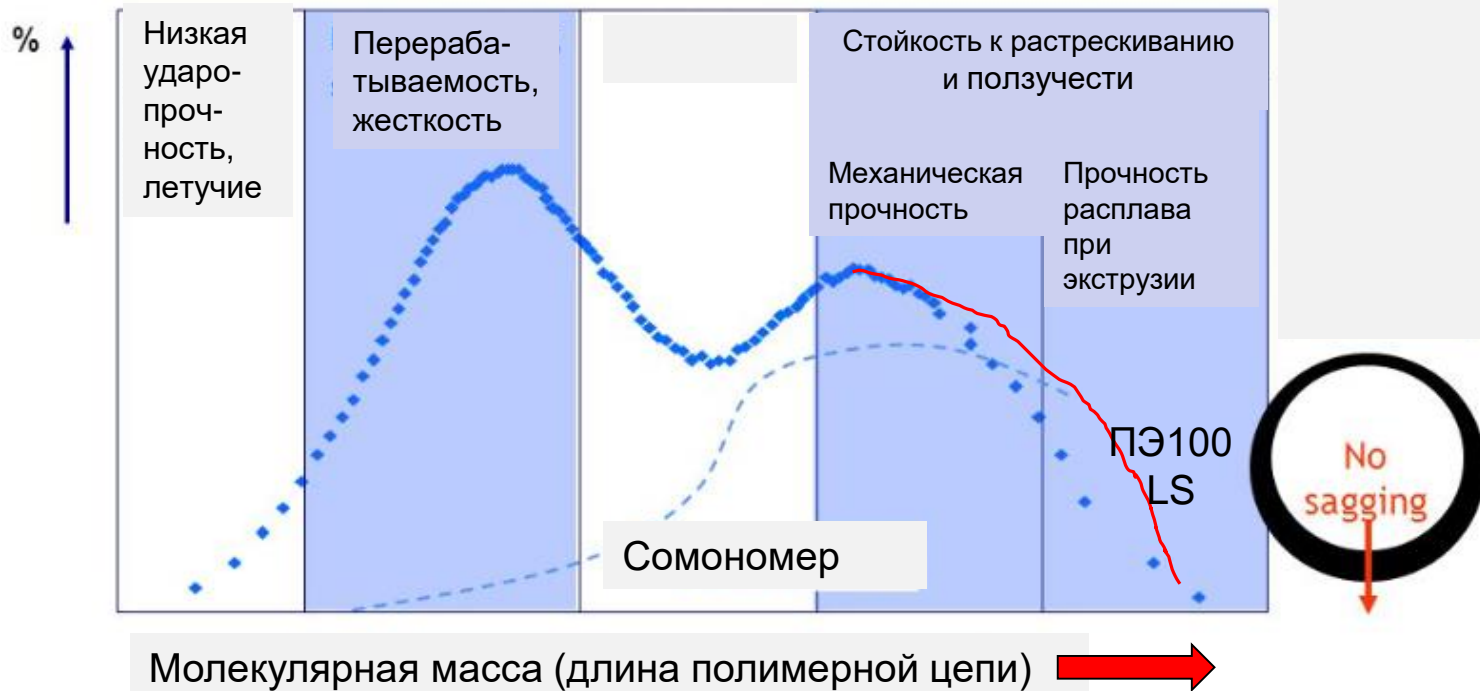
Молекулярная архитектура трубного ПЭ-100.

Области управления основными свойствами бимодального ПЭ.



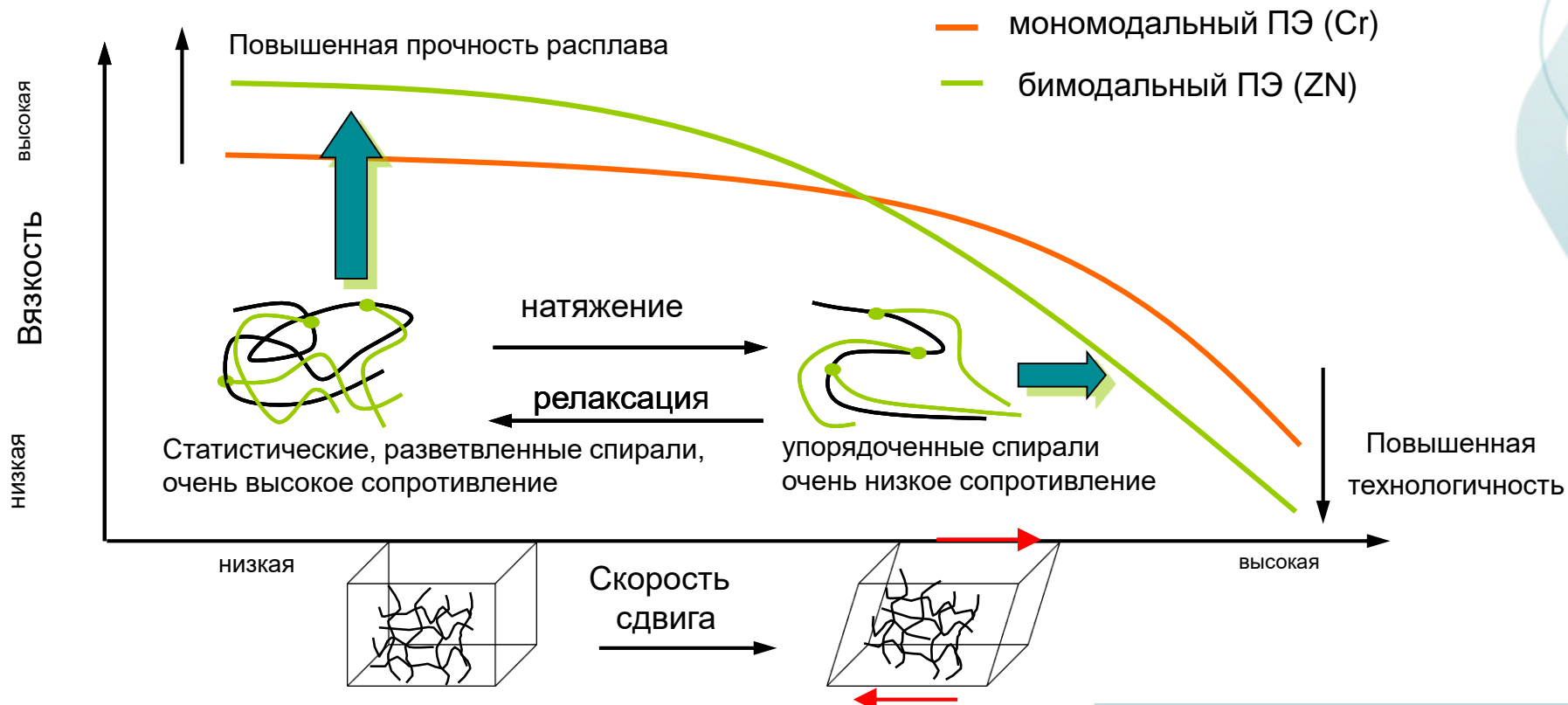
Молекулярная архитектура трубного ПЭ-100.

Области управления основными свойствами бимодального ПЭ.



Преимущества бимодальных марок ПЭ

Реология расплавов для (перерабатываемость)



ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА И ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА КАЧЕСТВО ИЗДЕЛИЙ

Содержание

- Молекулярное строение полиэтилена
- Отличия молекулярной структуры трубного ПЭ от марок общего назначения
- Преимущества бимодальных марок

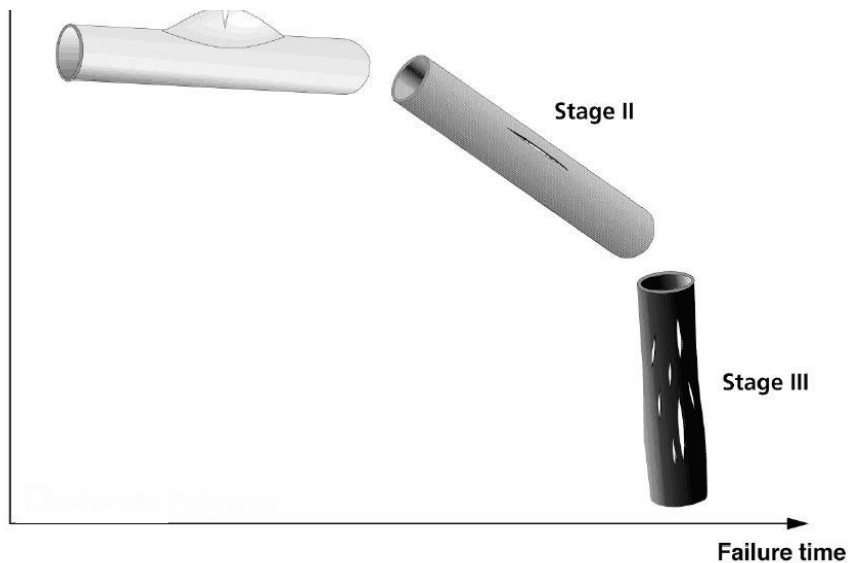
Требования к трубам:

- Высокая длительная гидростатическая прочность: ММР, LCB
- Высокая стойкость к распространению трещин: SCB, тип и % сомомера
- Хорошая перерабатываемость, качество поверхности: ММР (бимодальность)
- Прочность расплава (в особенности для ТБД): ММР (бимодальность)

Механизм разрушения трубы при гидростатическом напряжении

Hoop stress or
internal overpressure

Напряжение в стенке трубы



Время до разрушения

Стадия I: пластичное разрушение: осевые напряжения локально превышают предел текучести полимера с возникновением пластической деформации;

Стадия II: в основном хрупкое разрушение, вклад вносит термоокислительная деструкция, растрескивание происходит до достижения предела текучести («механическое колено»).

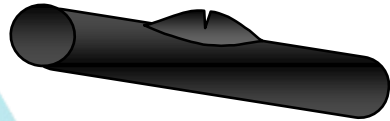
Стадия III: химическая деструкция – конец жизни полимера. Все стабилизаторы израсходованы. Растрескивание уже не зависит от нагрузки. Материал стал хрупким («химическое колено»)

Сопротивление старению

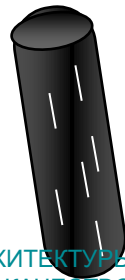
Сопротивление старению является основной проблемой в областях применения трубной продукции

Преждевременные **хрупкие разрушения** могут привести к нарушению гарантии срока службы в течение 50 (или 100) лет при номинальном давлении и возникновению претензий

- т.е. материал PE100 действительно имеет класс PE100 при условии, что на кривой экстраполяции длительной прочности не наблюдается “изгибов”

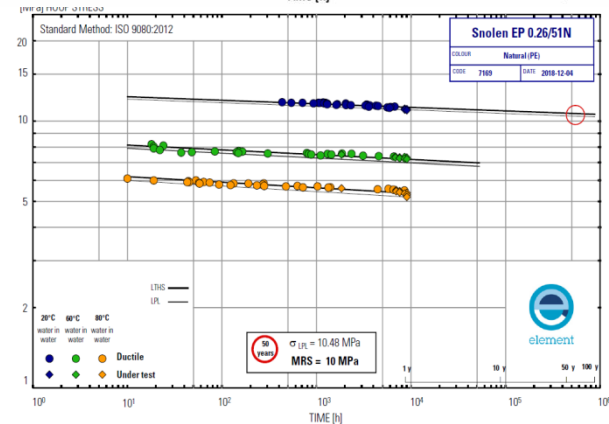
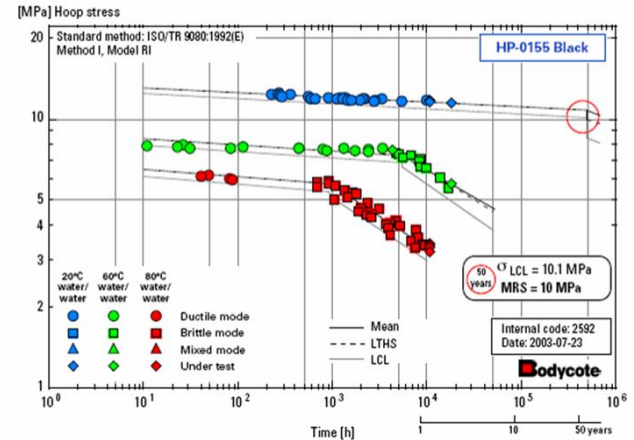


Пластическое разрушение ОК

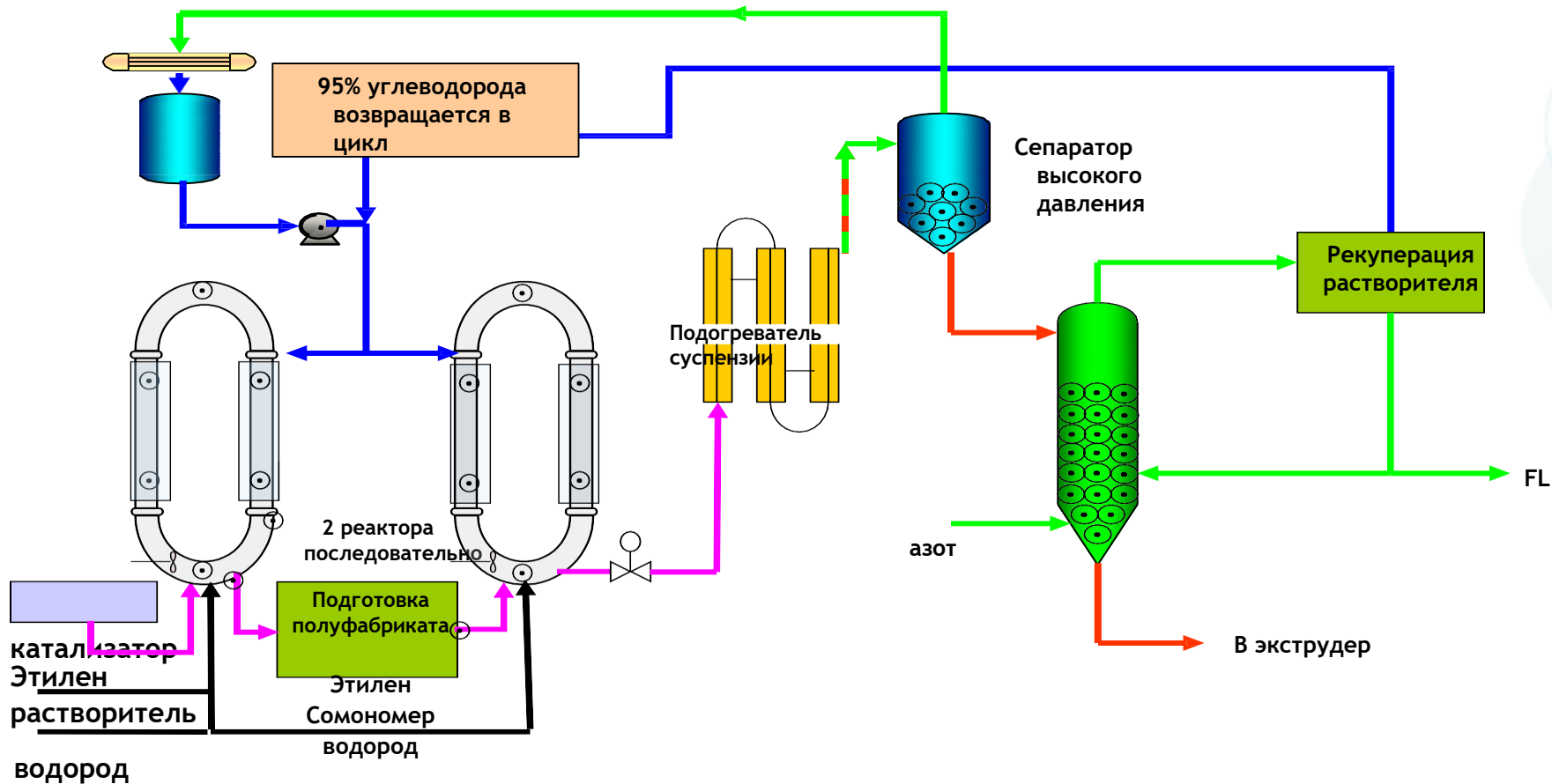


Все ли партии будут соответствовать классу PE100?

Охрупчивание Недопустимо!



Innovene™ S – схема процесса получения бимодального ПЭВП

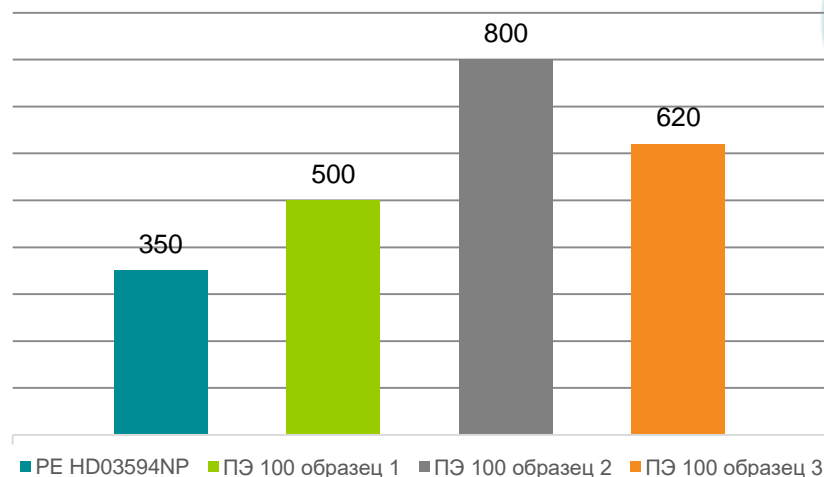


ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА И ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА КАЧЕСТВО ИЗДЕЛИЙ

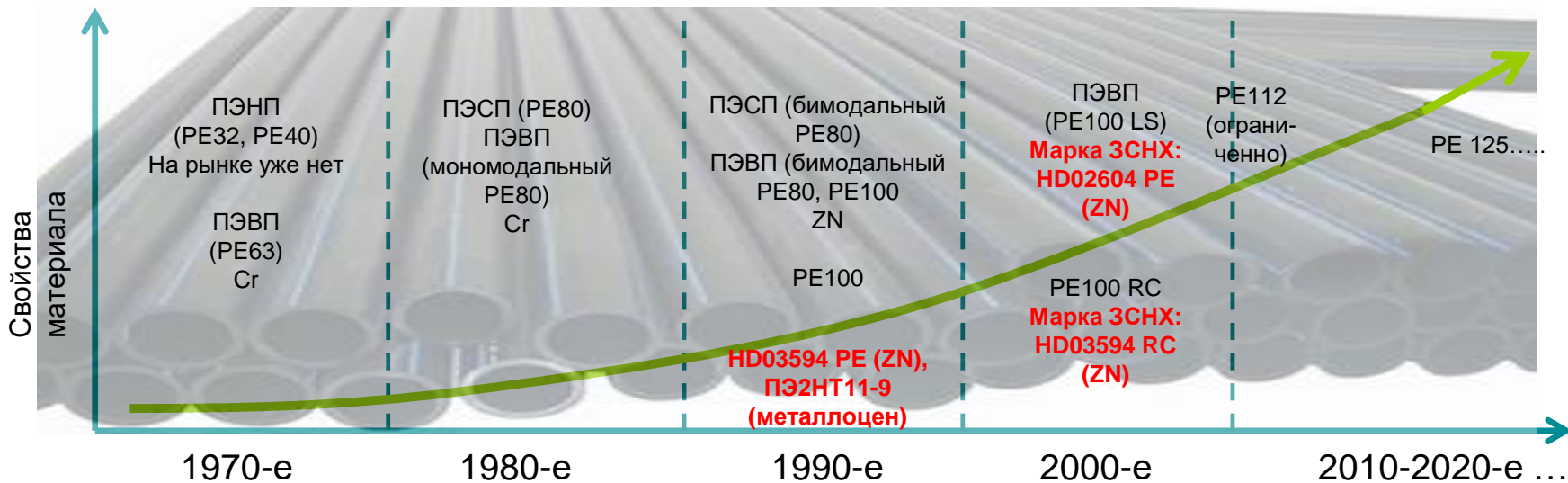
Одним из значимых параметров входного контроля сырья, является содержание летучих веществ.

Технология, используемая для производства PE HD 03490 PE и PE HD 03594 PE, вкупе с узлом органолептики, позволяет производить материал, полностью соответствующий требованиям нормативной документации, не требующий предварительной сушки при соблюдении условий хранения, и как следствие являющийся более выгодным как с точки зрения снижения энергозатрат, так и с точки зрения планирования производства.

Массовая доля летучих веществ по ГОСТ 26359



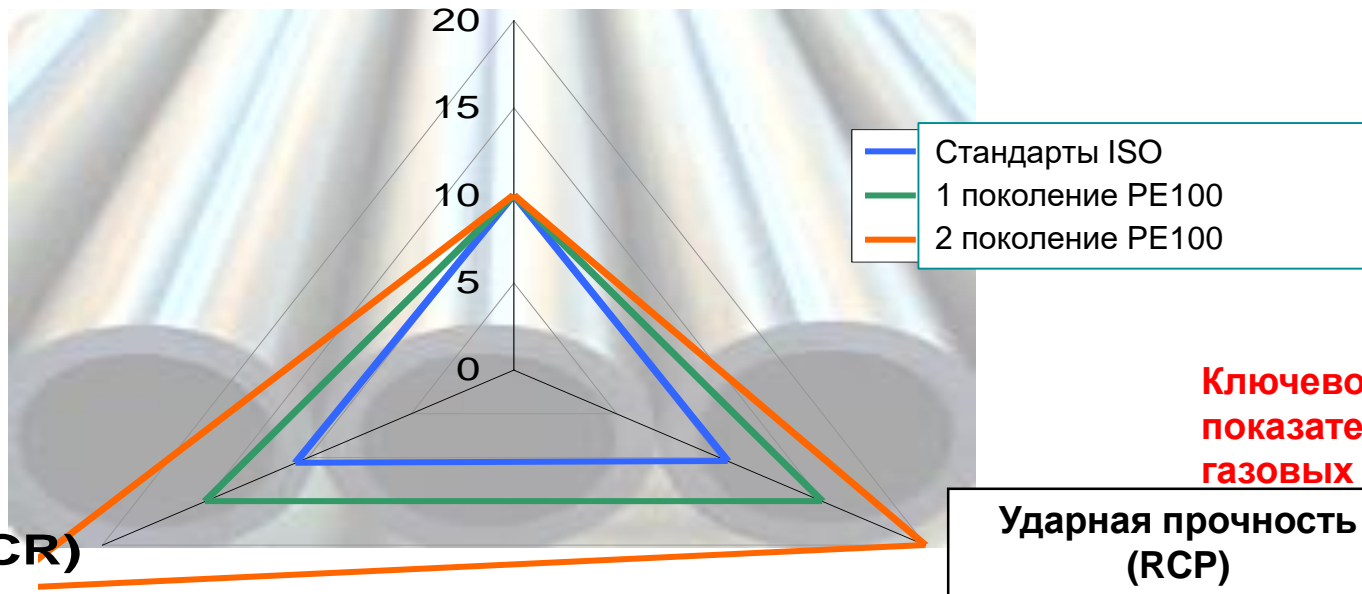
История и классификация сырья для ПЭ-труб



Классификация	MRS (50 лет, 20 °C), МПа	PN (вода, +20 C), бар Труба SDR11	МОР (газ, при 20C), МПа (бар) Труба SDR11
PE-63	6,3	10	Не применяется для газа
PE-80	8	12,5	0,6 (6)
PE-100	10	16	1,2 (12)

Основные свойства напорных труб из ПЭ100, преимущества технологии INEOS

Стойкость к внутреннему давлению - Базис для классификации PE100



Источник: INEOS

Стойкость к надрезам (ESCR)

Innovene™ S PE100
более, чем в 10 раз
превышают требования ISO

Ударная прочность (RCP)

Innovene™ S PE100
Риск растрескивания
практически устранен.

Содержание

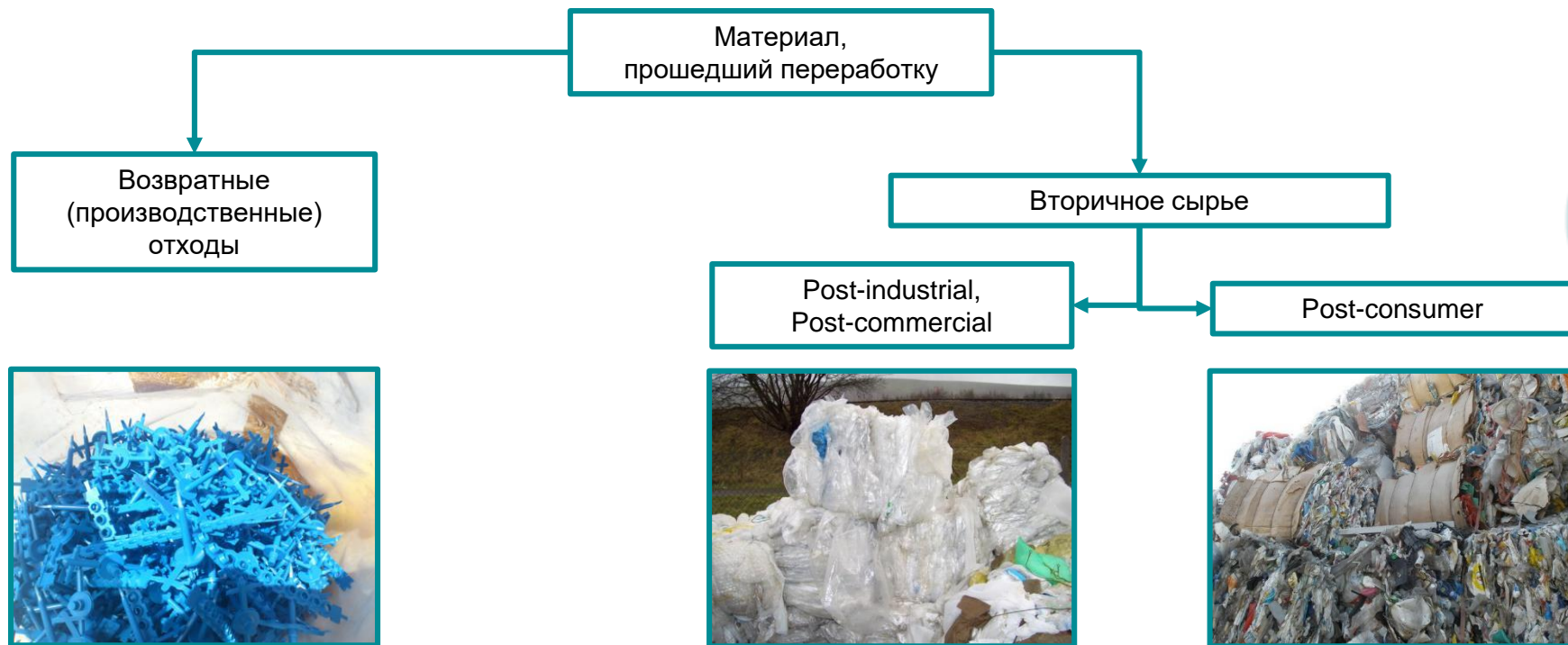
- Молекулярное строение полиэтилена
- Отличия молекулярной структуры трубного ПЭ от марок общего назначения
- Преимущества бимодальных марок

Требования к трубам:

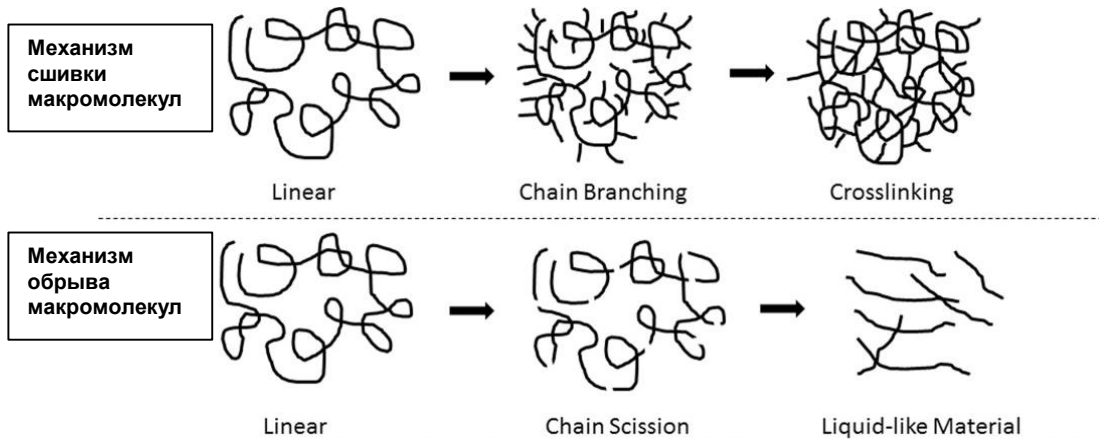
- Высокая длительная гидростатическая прочность: ММР, LCB
- Высокая стойкость к распространению трещин: SCB, тип и % сомомера
- Хорошая перерабатываемость, качество поверхности: ММР (бимодальность)
- Прочность расплава (в особенности для ТБД): ММР (бимодальность)
- Применимость выдувных марок (273-83, HD10530) для труб: только ПЭ-63, ненапорное применение.

Часть вторая: влияние вторичного сырья в производстве труб.

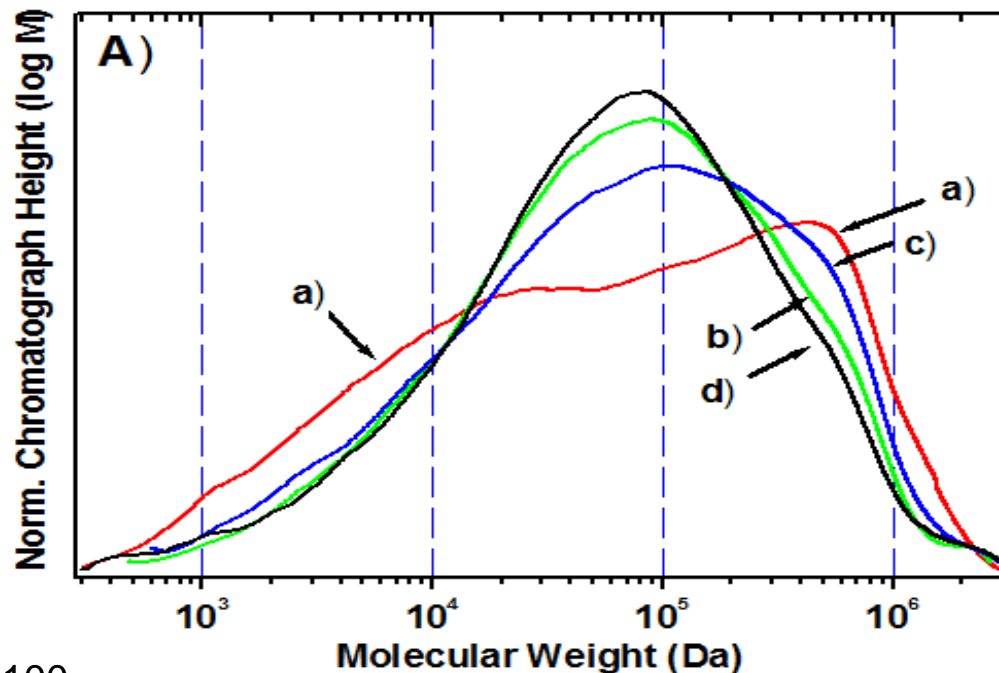
Вторичное сырье – что это?



Чем вторичный полимер хуже первичного?



Как изменяется структура полимера?



- a) первичный PE100
- b) смесь первичного PE100 (80%) и собственного переработанного материала
- c) собственный переработанный материал
- d) вторичный ПЭ

Что еще?

Остаточные
загрязнения

Земля

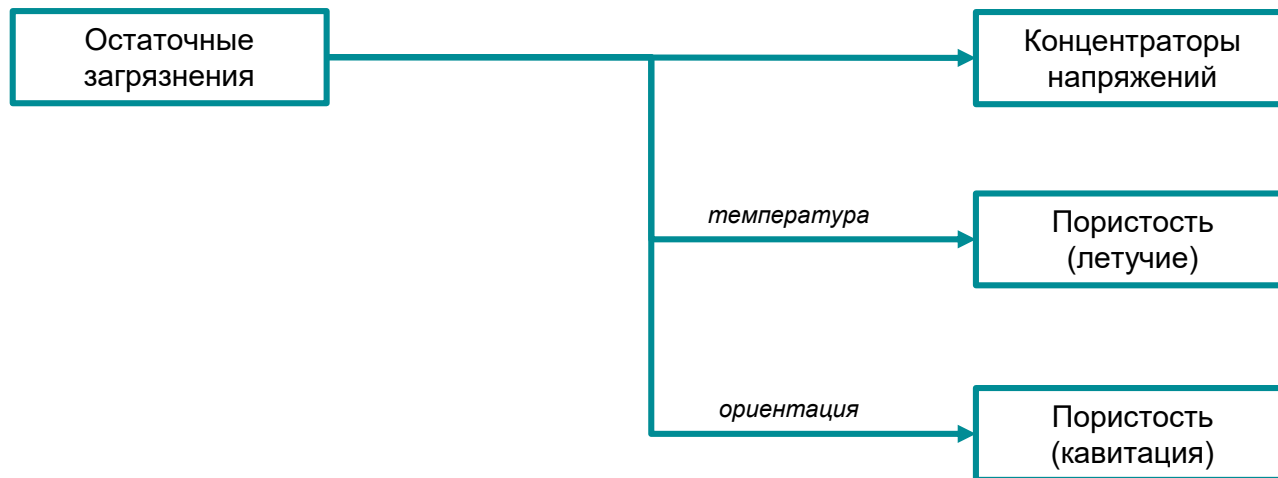
Металл

Пластик

Дерево

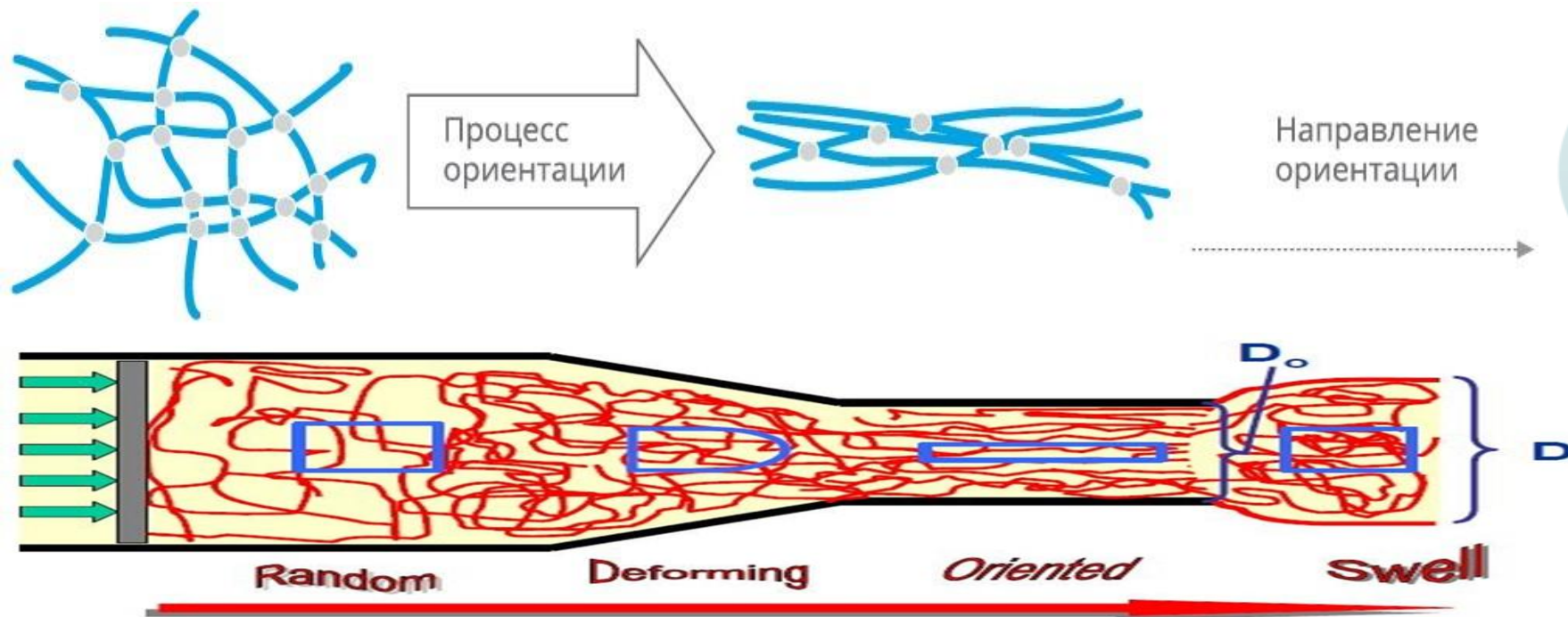
Бумага

Что еще?



Часть третья: Факторы, влияющие на свойства труб.

Ориентация полимеров в процессе формования



Разница между оснастками PP-R и HDPE

Оснастки, предназначенные для производства труб из различных полимеров, имеют значительные отличия. Особенно это заметно по соотношению сечения канала к его длине.

Трубы, получаемые с использованием неподходящей оснастки, будут иметь значительные отличия в прочностных характеристиках.



Разница между оснастками PP-R и HDPE

Для иллюстрации эффекта снижения прочности, были произведены трубы с некорректно подобранной оснасткой – предназначенной для производства труб из полипропилена:

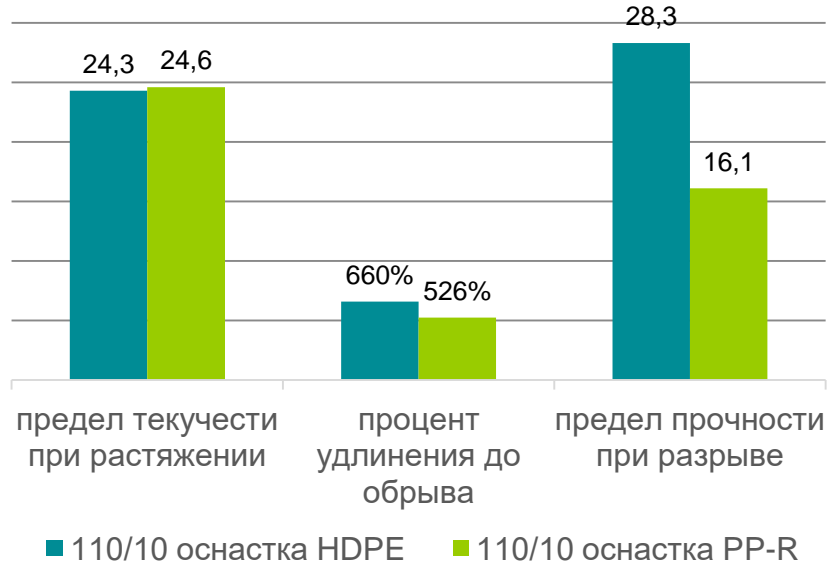
1) 110/11 полученные на оснастке предназначенной для HDPE

2) 110/11 полученные на оснастке предназначенной для PP-R

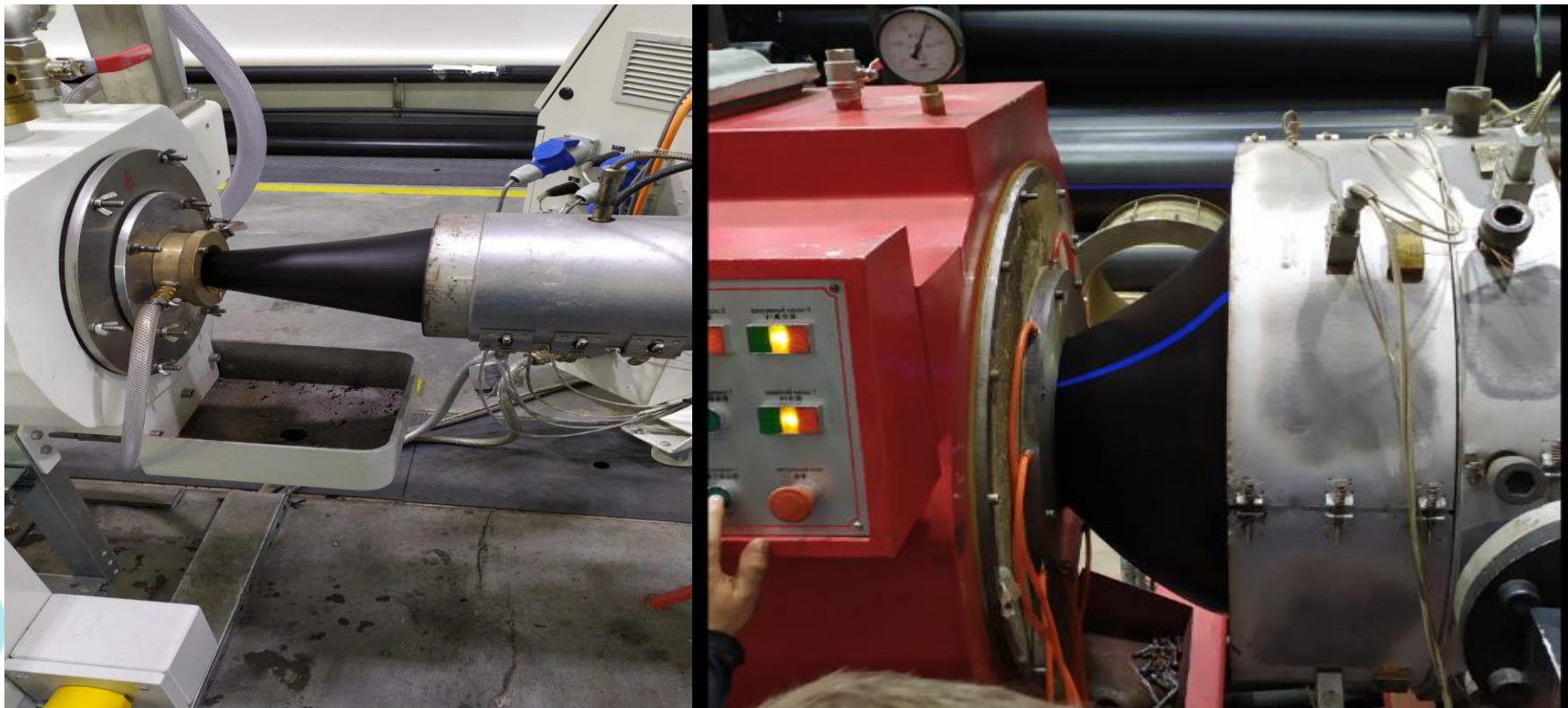
Полученные образцы были испытаны на удлинение, образцы полученные с нарушением технологии показали значительное снижение прочностных характеристик.

Все трубы были изготовлены из материала PE HD03594NP, на сопоставимых режимах переработки.

свойства при растяжении



Вытягивание труб



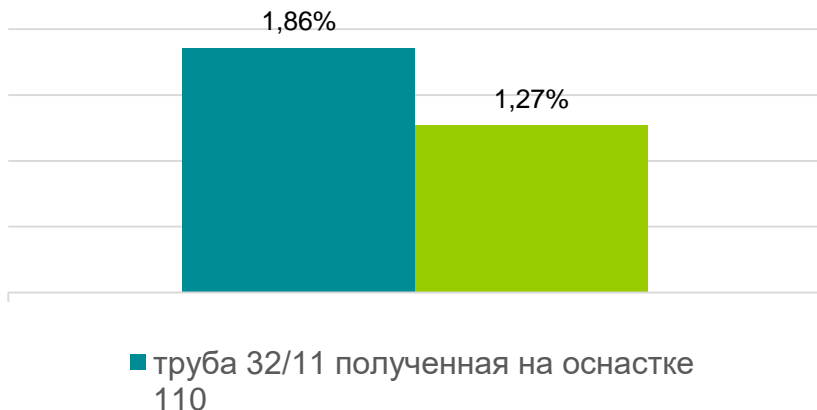
Вытягивание труб

Для иллюстрации негативного эффекта, были произведены трубы:

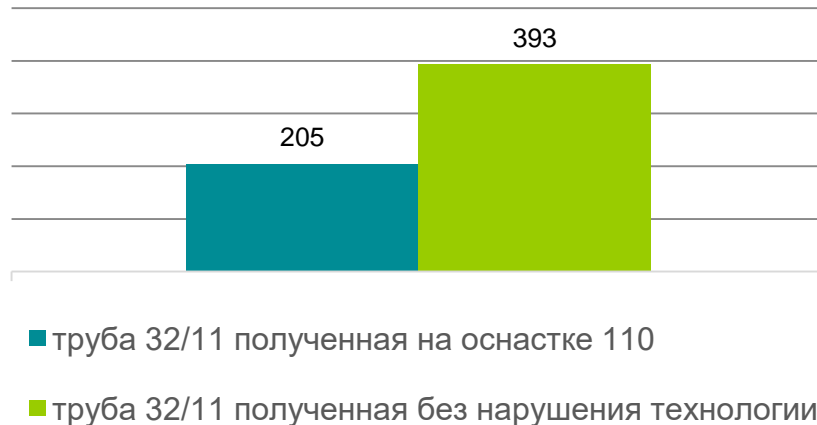
- 1) 32*11 без нарушения технологии
- 2) 32*11 полученная на оснастке 110

Все трубы были изготовлены из материала PE HD03594NP, на сопоставимых режимах переработки.

Изменение длины после прогрева



Стойкость к внутреннему давлению (4.4/95)



Вытягивание труб



Одним из способов решения данной проблемы могут стать новейшие технические разработки в области экструзии труб.

Особенности



Технические особенности



- Экструзионная головка: индивидуально регулируемая
- Всасывающий колокол: точное расширение
- Калибратор: с плавной регулировкой
- Торцевое уплотнение: надежное уплотнение
- Роликовая направляющая: ведение точно по центру
- Вытяжное устройство: постоянное усилие вытяжки
- Отрезное устройство: нет необходимости в переналадке
- Блок управления All-in-one: система управления более высокого уровня

Например, технология **QuickSwitch** от компании **KraussMaffei** позволяет изменять диаметр и SDR производимых труб без остановки производства.

<https://www.kraussmaffei.com/ru/products/tehnologiia-quickswitch>

Влияние температурных режимов на свойства труб

А что если недогреть?

При экструзии на пониженных температурах мы наблюдаем следующие негативные факторы:

- Повышенные механические нагрузки
- Сниженную текучесть расплава
- Большее расширение рукава

Маркеры, свидетельствующие о недогреве:

- Заметное повышение температуры расплава по отношению к температуре экструдера
- Увеличение давления расплава
- Разбухание материала на выходе из фильеры
- Матовая поверхность трубы

А перегреть?

Негативные факторы при экструзии на повышенных температурах:

- Локальный перегрев материала
- Большой коэффициент температурного расширения и большой температурный перепад

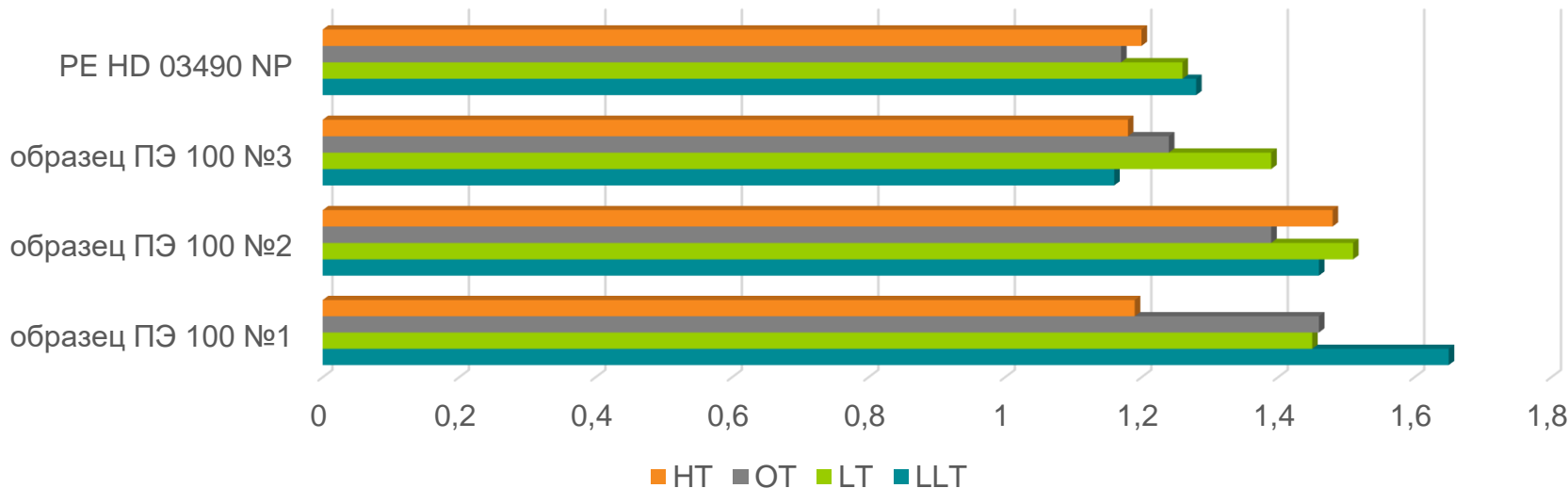
О экструзии на повышенных температурах могут сказать следующие факторы:

- заметное снижение температуры расплава по отношению к температуре экструдера
- снижение давления расплава, повышение оборотов шнека
- разбухание материала на выходе из фильеры
- нездоровый глянец на поверхности трубы

Оценка влияния температурного режима переработки на свойства труб.

Для оценки влияния температуры переработки были произведены трубы на четырех различных температурных режимах, и произведено сравнение полученных образцов по изменению длины после прогрева.

Сравнение изменения длины после прогрева (по ГОСТ 27078)



Влияние температурных режимов на свойства труб

Температура экструдера:

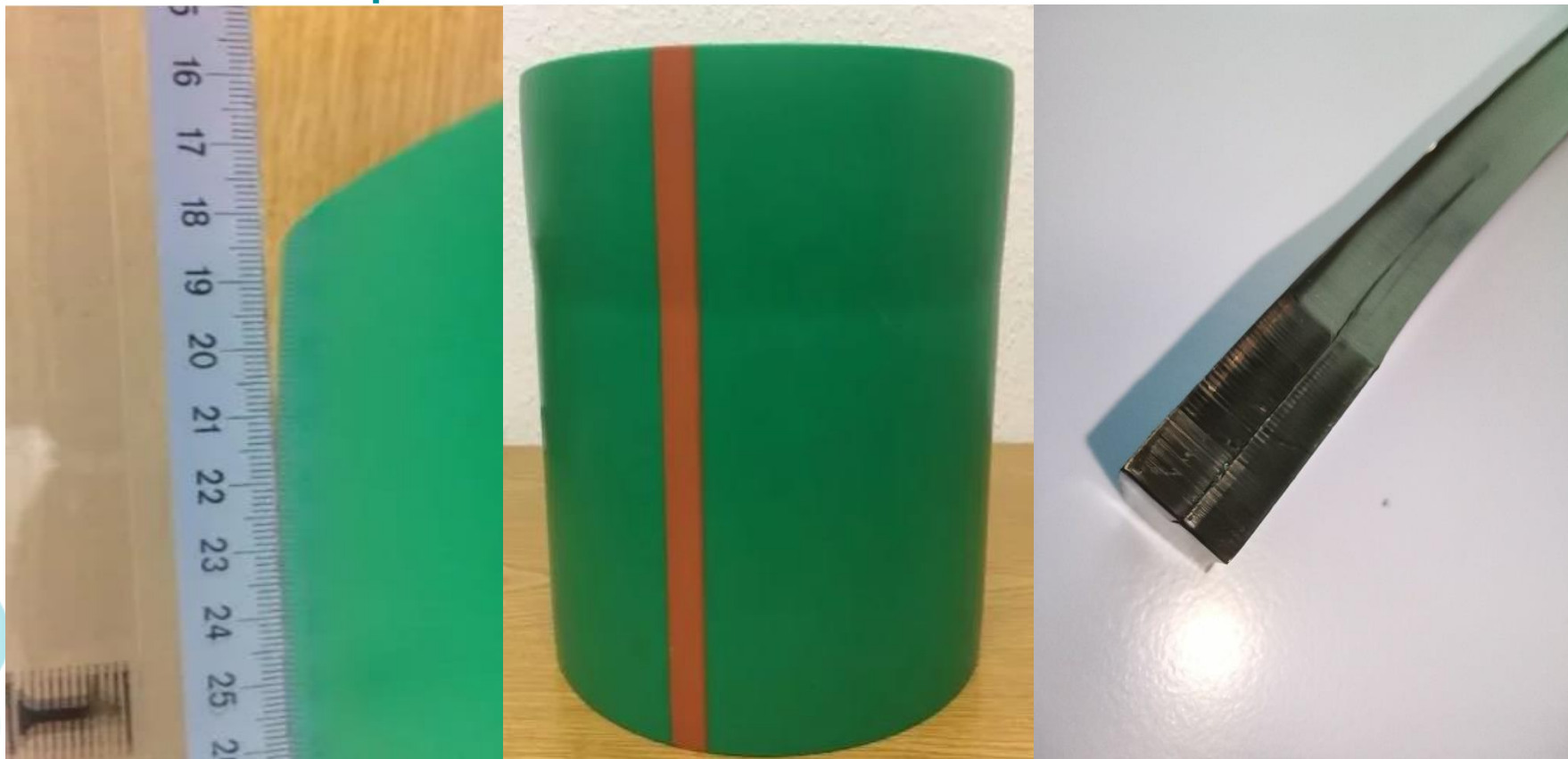
	D4	D3	D2	D1	A	Z4	Z3	Z2	Z1	↓
max	225	220	220	220	215	215	210	210	205	50
min	205	200	200	200	195	195	190	190	185	30

При подборе температур следует дополнительно учитывать следующие факторы:

- Сдвиговые нагрузки.
- Барьерные шнеки.
- Износ шнека.
- Форм фактор трубы.

Остаточные напряжения

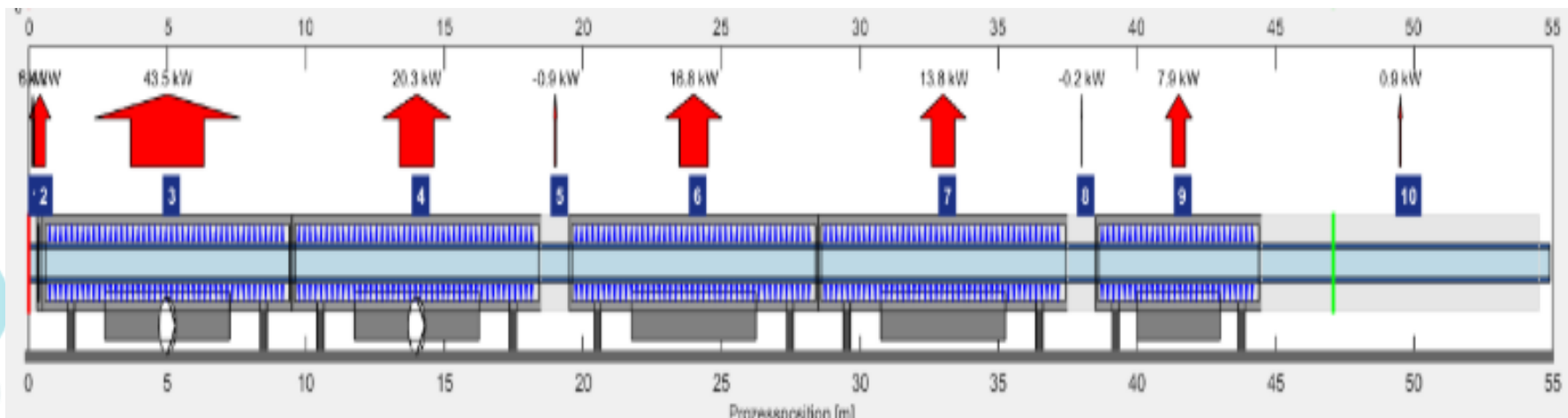
Остаточные напряжения



Снятие остаточных напряжений

Наибольшие напряжения развиваются в условиях чрезмерно интенсивного охлаждения.

- Увеличение расстояния между ваннами охлаждения позволяет снять часть напряжений.
- Ступенчатое повышение температуры (а в ряде случаев отключение части ванн) способствует выравниванию скорости охлаждения.



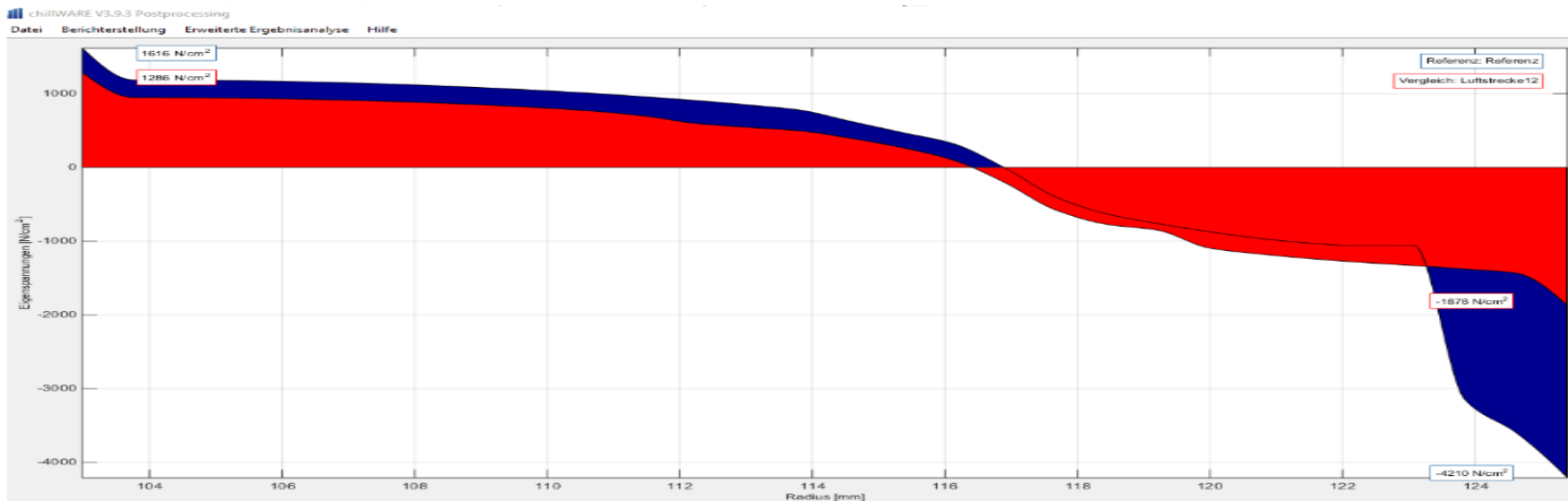
Эффективность

На данной диаграмме показано сравнение остаточных напряжений.

Синий график показывает трубу охлаждаемую водой температурой 12 градусов, расстояние между ваннами минимально.

Красный график показывает повышение температуры с 12 до 18 градусов, расстояние между ваннами увеличено до 2,5 метров

Как мы видим простой оптимизацией процесса возможно снизить остаточные напряжения более чем на 50%!



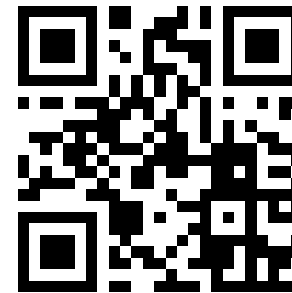
СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ



sibur_polylab



SIBUR PolyLab



siburpolylab

Голованов Дмитрий Михайлович

Оператор, Трубы и волокна

Екимов Александр Иванович

Главный эксперт, Рецептуростроение и компаунды

Зуев Константин Владиславович

Менеджер, Группа переработки и развития продуктов, Трубы и волокна