

УДК 541 (64+127)

*Михайло ЯЦИШИН, Юрій СЕМЕНЮК, Євген КОВАЛЬЧУК,
Ігор КРУПАК*

ПОРІВНЯЛЬНА ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЗРАЗКІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Львівський національний університет імені Івана Франка

Пошук шляхів заміни дорогої імпоротної сировини на дешевшу в сучасних умовах господарювання, як свідчить практика, вимагає проведення додаткових фізико-хімічних досліджень властивостей пропонованих ринком замінників, а часом і зміни існуючого технологічного регламенту. Проведено порівняльний аналіз трьох різних потенційних видів сировини – зразків поліетилену (ПЕ), які використовують і пропонують для виготовлення труб для транспортування природного газу. Показана відмінність фізико-хімічних властивостей (густини, термічної стійкості, спектральних характеристик) та зовнішнього вигляду виробів на основі різних зразків поліетилену.

Заміна виробів із металів на вироби з полімерів надзвичайно актуальна та важлива проблема сьогодення. Полімери та металополімери широко використовують для виготовлення конструкційних матеріалів, зокрема труб різного призначення [1–4]. Важлива особливість цієї проблеми — знято питання антикорозійного захисту. Вони характеризуються довговічністю, економічністю, простотою в монтажі та прокладанні комунікаційних ліній. Велике значення має застосування поліетиленових труб для транспортування горючих газів. Ця проблема, як відомо, вимагає особливої уваги до сировини та кінцевого продукту — труб, що зумовлено безпекою життя. Сучасні технології дають змогу виробляти полімерні чи металополімерні композити, які за міцністю можуть конкурувати з виробами з металів. На трубному ринку України домінує імпортна сировина [4, 5]. На Україні налічується близько 25 підприємств, які займаються виробництвом поліетиленових труб для транспортування горючих газів на основі імпортованої сировини. В Калуші Івано-Франківської області є потужне виробництво так званого натурального [6] (незабарвленого) поліетилену низького тиску — ЗАТ „ЛУКОР”. У технічних умовах [7] на виробництво цього полімеру одним із можливих застосувань зазначена можливість виготовлення труб. Натуральний ПЕ, а також ПЕ названого виробництва категорично забороняють контролюючі та експертні установи для виробництва труб для транспортування горючих газів [6]. Товаро-

виробники газових труб інколи „грішать”, використовуючи натуральний ПЕ для виготовлення газових труб, „розводячи” відомі марки ПЕ.

До поліетиленової сировини, яку використовують для виробництва газових труб, ставлять серйозні вимоги — згідно зі стандартами ІСО 4427:1996: ПЕ для виробництва труб повинен бути класифікований як поліетилен ПЕ 63, ПЕ 80 або ПЕ 100 [6].

Як відомо, ПЕ належить до термопластів і є одним із найпоширеніших полімерів. Залежно від умов одержання поділяється на три групи: поліетилен низького тиску (ПНТ), поліетилен середнього тиску (ПСТ) та поліетилен високого тиску (ПВТ). Всі три групи використовують у різних галузях народного господарства. Поліетилен низького тиску називають ще поліетиленом високої густини. ПНТ одержують каталітичною полімеризацією (на комплексних каталізаторах) при тисках до 5 МПа. Найпоширеніші принаймні три технологічні схеми, які можна на певному виробництві дещо вдосконалити та видозмінити [1, 8, 9]:

- 1) одержання поліетилену в суспензії при температурі до 95°C у присутності, наприклад $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, нанесеного на $MgCl_2$ або MgO ;
- 2) у розчині понад 120°C у присутності, наприклад, CrO_3 на силікагелі;
- 3) у газовій фазі при ~100°C у присутності, наприклад, хромоорганічних сполук $[(R_3SiO)CrO_2 \cdot SiO_2]$ нанесених на силікагель.

Використання певного каталізатора або порядку його приготування в процесі полімеризації впливає на молекулярно-масовий розподіл.

Відомо також, що ПНТ серед перелічених поліетиленів характеризується середнім ступенем розгалуженості. Ці розгалуження зазвичай є метильними й етильними групами і перебувають одна від одної на відстані ~50 вуглецевих атомів. Розгалуження суттєво прискорюють окиснення ПЕ, наприклад, при кількості розгалужень 60 метильних груп, відносна швидкість окиснення зразків ПЕ збільшується в 200, 260 разів для холодно-вальцованих та пресованих, відповідно [10].

У макромолекулі ПЕ містяться також ненасичені зв'язки трьох типів: вініліденові $RR'C=CH_2$, вінільні $RCH=CH_2$ і транс-вініленові $RCH=CHR'$.

Кількість ненасичених зв'язків на 1000 атомів вуглецю в ПНТ 0.6 – 0.8. Крім перелічених груп, у ПЕ може міститись також незначна кількість груп $>C=O$ або $-OH$. Ступінь кристалічності в ПНТ може становити від ~70 до 85%. Середньомасова молекулярна маса промислових марок ПЕ становить 50 – 800 тис для ПНТ [8, 9].

Зауважимо такий важливий момент, а саме, межа плинності, модуль пружності при згині та твердість зростають із зменшенням кількості коротких бокових ланцюгів у макромолекулі. Міцність при розтягуванні, відносне видовження, температура крихкості, стійкість до розтріскування під напруженням і ударна в'язкість в значній мірі визначаються величиною молекулярної маси, а не ступенем кристалічності. Звуження молекулярно-масового розподілу лінійного полімеру призводить до підвищення міцності при розтягуванні, відносного видовження, ударної в'язкості, зменшення усадки і стійкості до розтріскування під напруженням.

При енергетичних і механічних впливах в ПЕ можуть відбуватись окиснення, деструкція та зшивання [8, 9, 10].

Для дослідження ми використали зразки ПЕ, а саме: ТУ6-05743160.018-96 густина (ρ) в межах 0.915–0.925 г/см³ (умовне позначення зразок 1) (виробництво ЗАТ „ЛУКОР”); Tipelin PS 380-30/302 $\rho = 0.920$ –0.930 г/см³ (умовне позначення зразок 2); та зразок вторинного ПЕ (тобто такого, що виготовлений переробкою утилізованої продукції) виробник КНР $\rho = 0.917$ –0.935 г/см³ (умовне позначення зразок 3). Для зразка 3 вихідні характеристики (паспорт невідомий).

Основні галузі застосування зразка 1 є: господарські товари — для використання під навантаженням (великі контейнери, баки для сміття) і без навантаження (кришки, посуда, відра, мішки, харчові ємності тощо); рекомендовані галузі використання: газові труби, газові резервуари, каналізаційні труби, трубопроводи для хімічних продуктів [7]. Другу марку ПЕ (зразок 2) використовують для виготовлення трубопровідної продукції в основному газових труб. Третя марка ПЕ (зразок 3) — вторинний поліетилен галузь використання трубна продукція, в тому числі і газові труби.

На рис. 1 зображено зразки ПЕ, які ми використали для досліджень.



Зразок 1



Зразок 2



Зразок 3

Рис. 1. Загальний вигляд досліджуваних зразків поліетилену.

Як видно з рис. 1, зразок 1 — це білі гранули округлої форми без гострих виступів розміром $3.0 \pm 0.2 \times 5.0 \pm 0.5$ мм. Зразок 2 — гранули чорного кольору круглої форми з характерним блиском і розміром $3.0 \pm 0.3 \times 4.5 \pm 0.3$ мм. Ці гранули можуть мати впадини до 0.2 мм. Зразок 3 — гранули (рубаний прутик) чорного матового кольору, овальної форми (приплюснуті по довжині) розміром $3.3 \pm 0.5 \times 3.5 \pm 1.0$ мм. Для деяких гранул цього зразка характерні видимі під мікроскоп пори в центрі зразка.

Зразок 3 – сировина імпортного виробництва (КНР), яку останнім часом активно пропонують постачальники виробникам газових труб в Україні.

Вимірювання густини досліджуваних зразків проводили пікнометричним методом і методом градієнтної колони. Термогравіметричний аналіз проводили на приладі NETZSCH-Geratebau GmbH Thermal Analysis у межах температур 20 – 550 та 20 – 600°C з швидкістю нагрівання 15°/хв. Маса зразка становила 12 ± 0.5 мг. Інфрачервоний спектральний аналіз зразків проводили на приладі марки IFS66 методом плівок або таблетування зразків ПЕ із КВr. Термомеханічні криві знімали на самосконструйованій установці, фіксацію зміщення виконували за допомогою катетометра марки КМ 6 500 при навантаженні 500 г/см².

Відомо, що відповідь на питання про температуру переходу полімерів із одного із фізичних станів (склоподібного, еластичного та в'язкоплинного) в інший можуть дати термомеханічні випробування зразків полімерів [11 – 13]. Термомеханічний аналіз дає змогу виявити в полімерному зразку температурні межі існування склоподібного, еластичного та в'язкоплинного стану, визначити температури плавлення та переходу в різні стани, а також визначити ступінь полімеризації (чи структурування — просторового зшивання).

На рис. 2 зображено термомеханічні криві досліджуваних зразків ПЕ. З рис. 2 видно, що досліджувані зразки перебувають за звичайних умов у склоподібному стані — лінійна ділянка термомеханічної кривої в межах температур: зразок 1 (20–~140°C); зразок 2 (20–~90°C); зразок 3 (20–~70°C).

Як видно з рис. 2, крива 1, зразок 1 стійкіший у межах температур 50 – 130°C. Перехід із еластичного стану у в'язкоплинний починається при температурі 135°C. Ця температура є температурою плавлення досліджуваного зразка ПЕ. Зміщення значення температури розм'якшення до $T \approx 95^\circ\text{C}$ зразка 3 ПЕ стосовно температури розм'якшення зразка 2 ПЕ $T \approx 75^\circ\text{C}$ може засвідчувати наявність фракцій ПЕ з низькими молекулярними масами та частково структурованих молекул і наявність різних додатків.

Характер ділянок термомеханічних кривих зразків ПЕ (зразки 2, 3) у межах температур $\sim(70 - 100)^\circ\text{C}$ подібні (наявність похилої гілки кривої). Температури плавлення зразків ПЕ (зразки 2 і 3) близькі і становлять $132 \pm 5^\circ\text{C}$, що може засвідчувати практичне збігання молекулярних мас цих зразків. Зразок 1 плавиться при дещо вищій температурі $\sim 140^\circ\text{C}$. Наявність сходинки на кривих 1 і 2 може засвідчувати про початок плавлення кристалітів у масі ПЕ. Відомо, що наявність в ПЕ великої кількості метильних груп 87 на 1000 вуглецевих атомів знижує температуру плав-

лення до 105°C, а збільшення ступеня кристалічності до 91 % зумовлює підвищення температури плавлення до 135°C [10]. Залежно від типу поліетилену (ПЕВТ чи ПЕНТ) температура плавлення може бути 100 – 105°C або 125 – 135°C, відповідно [14].

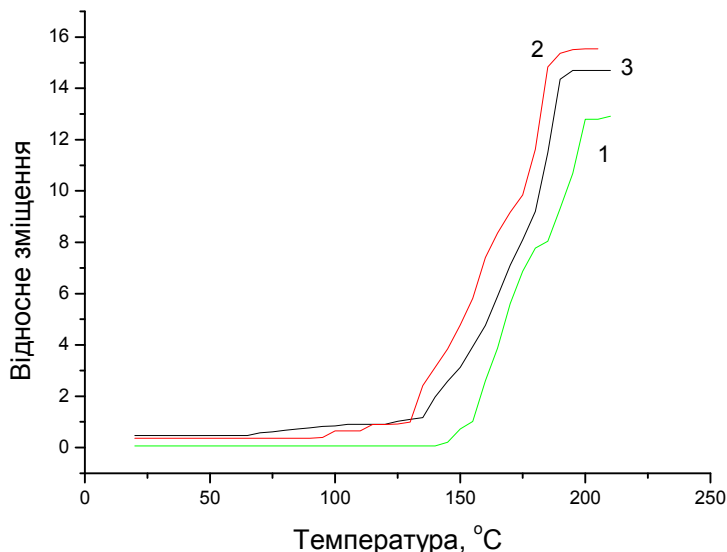


Рис. 2. Термомеханічні криві зразків ПЕ. Температурний діапазон 20 – 200°C.
1 — зразок 1, 2 — зразок 2, 3 — зразок 3.

На рис. 3 – 5 зображено криві термогравіметричного аналізу (ТГ криві) досліджуваних зразків ПЕ. Суцільна лінія — ТГ крива (залежність зміни маси зразка від температури), пунктирна — ДТГ крива (ця сама залежність тільки продиференційована) — виражає температурну залежність швидкості втрати маси зразком (у %/хв).

Як видно з рис. 3, ДТГ крива має асиметричний характер — наявні додаткові малоінтенсивні піки при $T = 404^\circ\text{C}$ і $T = 430^\circ\text{C}$ та інтенсивний основний пік при $T = 460^\circ\text{C}$, а також слабоінтенсивний пік при $T = 500^\circ\text{C}$. Це свідчить про багатостадійний характер процесу деструкції зразка 1 ПЕ. Досліджуваний зразок практично повністю втрачає масу, досягнувши температури 600°C.

На рис. 4 зображено криві термічного аналізу зразка 2.

Як видно з рис. 4, крива ДТГ практично симетрична, за винятком малоінтенсивного піка при $T = 425^\circ\text{C}$. Це підтверджує простіший механізм деструкції цього зразка ПЕ. Втрата маси зразком при 600°C становить 100%.

Для зразка 3 (див. рис. 5) за даними термогравіметричного аналізу властива втрата маси ~0.1 – 0.2% при температурі 200°C, яка для зразків 1 і 2 розпочинається при $T = \sim 280$ та 290°C (див. рис. 2 і 3), відповідно. У випадку зразка 3, втрату маси можна пояснити наявністю фізично поглинутої (сорбованої) води зразком поліетилену. ДТГ пік зразка 3 прак-

тично строго симетричний, що засвідчує одностадійність процесу дес-
 трукції в межах температур 400 – 500°C.

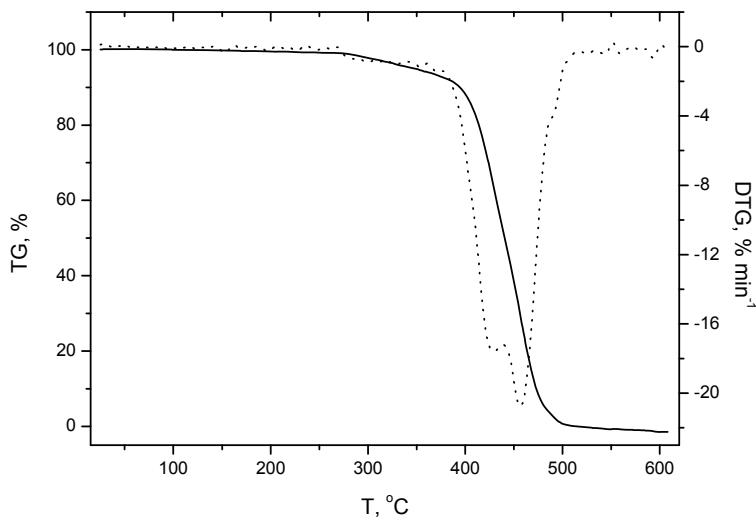


Рис. 3. ТГ (суцільна лінія) та ДТГ (пунктирна лінія) криві зразка 1.

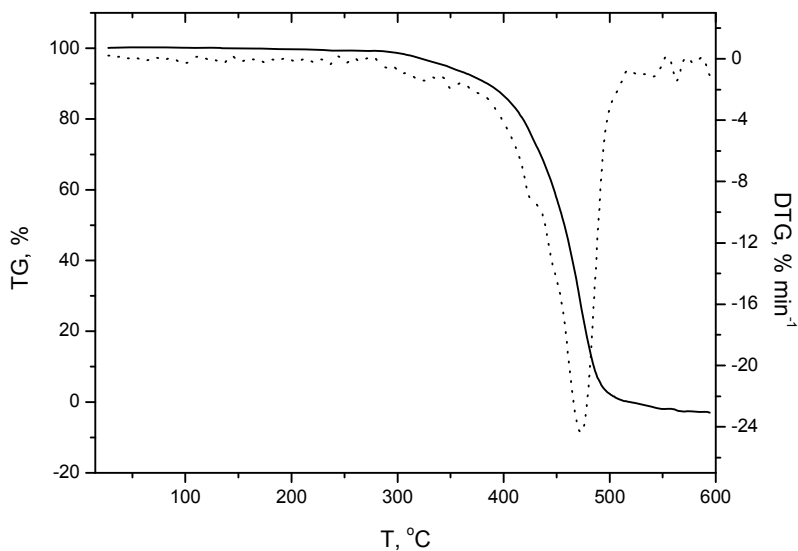


Рис. 4. ТГ (суцільна лінія) та ДТГ (пунктирна лінія) криві зразка 2.

Характерний твердий залишок (~15%, мас), виявлений за допомогою
 термогравіметричного аналізу в зразку 3 може бути зумовлений наявніс-

тю сажі, яку часто використовують як світлостабілізатор полімерів. Згідно з нормативами, сажу вводять у кількостях, які не перевищують 2 – 2.7 (% мас) [14, 15].

Втрата маси зразком 1 відбувається від 260 до 390°C (див. рис. 2) а зразком 2 і від 280 до 390°C (див. рис. 3, суцільна крива) має інший характер і не спричинена водою. Варто звернути увагу на фотографії вихідного зразка ПЕ (див. рис 1, зразок 3) і на поверхню зразка готової продукції (труби), виготовленої на основі зразка 3, для якого характерна пористість і висока рапавість. Відомо, що вода може міститися не тільки в поверхневих шарах, а й у середині гранул полімеру [15].

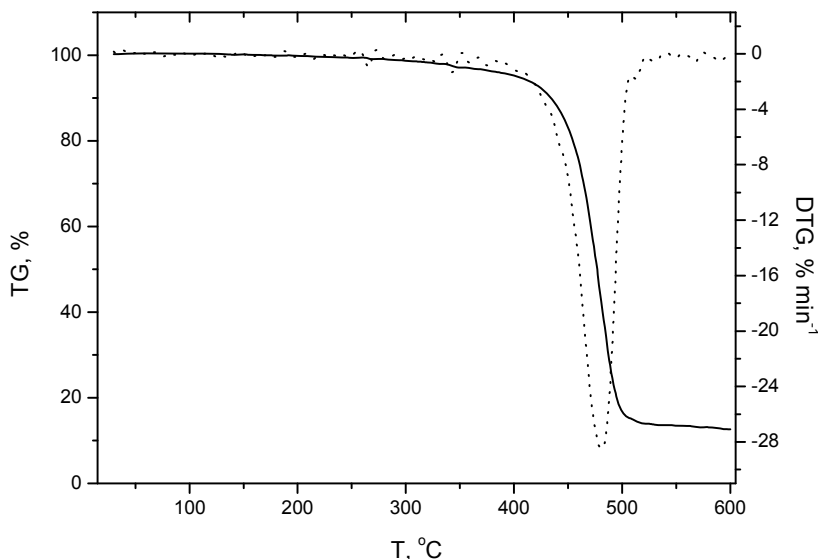


Рис. 5. ТГ (суцільна лінія) та ДТГ (пунктирна лінія) криві зразка 3

Для зразка 3 згідно з термогравіметричним аналізом характерне вище значення температури завершення термічної деструкції (~500°C). Активна термічна деструкція розпочинається при температурі на 420°C, що на 20°C вища, ніж для зразка 2 (рис. 4) і відбувається практично з рівномірною швидкістю у температурному інтервалі (440 – 500°C).

Активна термічна деструкція зразка 1 розпочинається при нижчих температурах ~390°C (рис. 3), а зразка 2 — ~400°C (рис. 4).

На рис. 6 зображено ІЧ-спектр „натурального” ПЕ низького тиску [16]. Як видно, зразок ПЕНТ достатньо прозорий в ІЧ-ділянці спектра і характеризується трьома інтенсивними смугами поглинання при ~720, 1465 та ~2900 cm^{-1} , що зумовлено валентними коливаннями груп $-\text{CH}_2-$ (2853 і 2925 cm^{-1}). Смуги при ~720 та 1450 cm^{-1} , якщо вони розщеплені в дуплет, є характерною ознакою кристалічності ПЕ [16, 17].

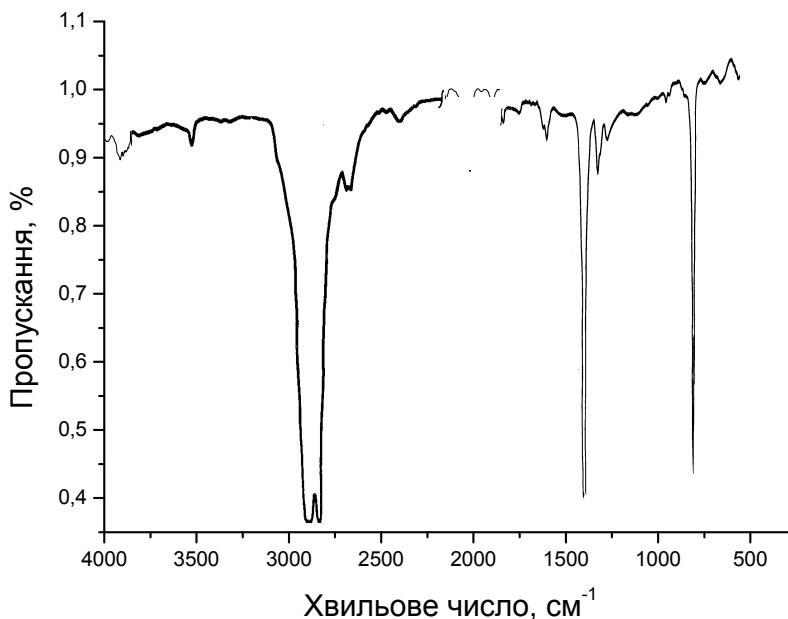


Рис. 6. ІЧ-спектр ПЕ низького тиску (межі 4000 – 600 cm^{-1}). Плівка [16].

На рис. 7 – 9 зображено ІЧФП-спектри (FTIR) досліджуваних зразків ПЕ. Для дослідження зразки пресували у плівку при тиску 8 тонн/м². З характеру спектрів (див. рис. 7 – 9) видно, що плівка зразка 2 значно тонша, тобто зразок легше піддався пресуванню (розтіканню) при заданому тиску. Це, очевидно, можна пояснити структурою вихідного зразка ПЕ. Переважаюча кількість макромолекул цього зразка має лінійну будову з мінімальною кількістю бокових розгалужень. Як видно із рис. 7 – 9, основні характеристичні смуги, при наведених частотах, властиві і для зразків досліджуваних нами ПЕ.

Деяка відмінність смуг поглинання ІЧФП-спектрів, зображених на рис. 8 і 9 від спектра рис. 7, зумовлена, очевидно, інтенсивністю характеристичних смуг. Смуга при 720 cm^{-1} характеризує кристалічність та аморфність зразка одночасно. Ця смуга в усіх трьох досліджуваних нами зразках практично однакова за інтенсивністю. Можна стверджувати, що співвідношення двох фаз практично однакові. Дещо інший характер мають смуги на ділянці спектра 1200 – 1800 cm^{-1} . У спектрах зразків 1 та 2 характерна інтенсивна смуга при 1469.6 cm^{-1} .

У спектрі зразка 3 ця смуга широка — розтягнута. Це може бути пов'язано з впливом інертного наповнювача (сажі) та компонентів (додатків) наприклад антиоксидантів до вихідного продукту.

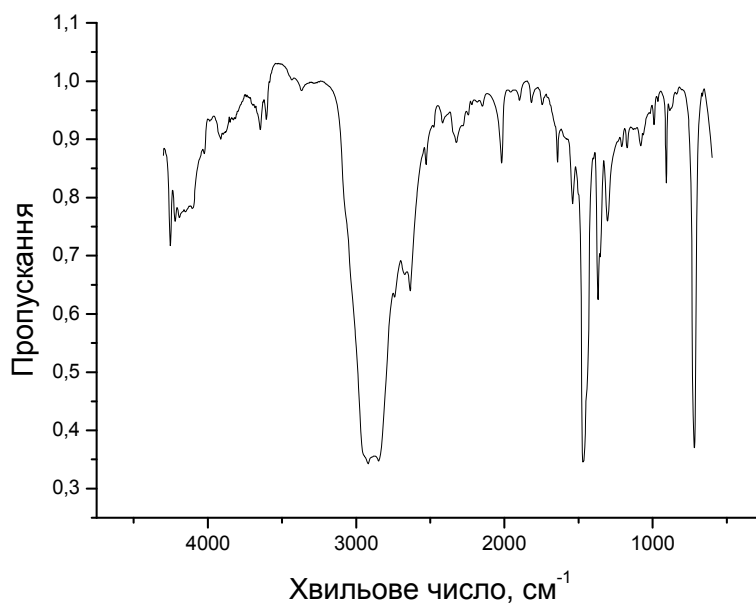


Рис. 7. ІЧФП-спектр ПЕ зразок 1 (межі 4000 – 600 см⁻¹). Плівка.

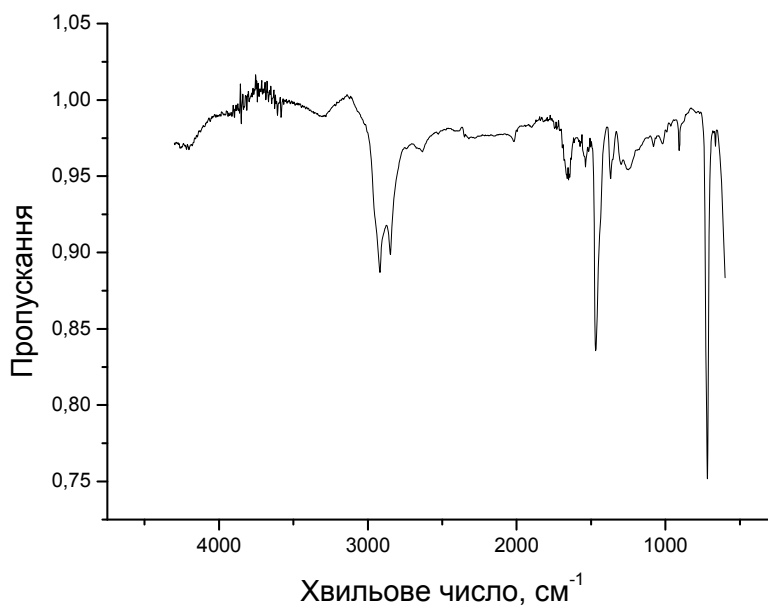


Рис. 8. ІЧФП-спектр ПЕ зразок 2 (межі 4000 – 600 см⁻¹). Плівка.

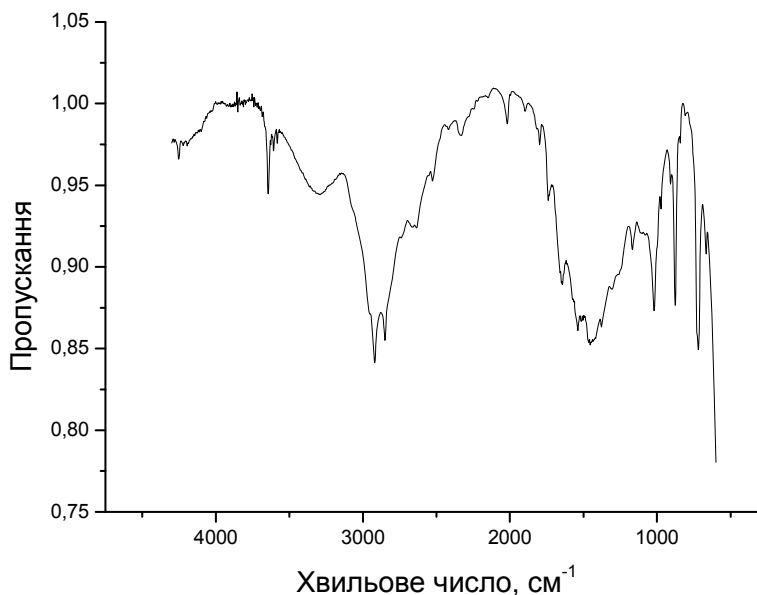


Рис. 9. ІЧФП спектр ПЕ зразок 3 (межі 4000 – 600 см⁻¹). Плівка.

Підтвердженням існування аморфних областей у структурі ПЕ є наявність у спектрах зразків 1 та 2 смуг при 1306, 1367 і 1384 см⁻¹. У зразку 1 та 2 ці смуги досить інтенсивні порівняно з смугою при 1469 та 720 см⁻¹. У зразку 3 — слабоінтенсивні. Отже, можна стверджувати про вищу кристалічність зразка 3.

Розширення смуги в межах 2500 – 3600 см⁻¹ може свідчити про наявність у зразку 3 продуктів окиснення, які містять гідроксильні групи (спирти, кислоти) [17].

Інтенсивні смуги на ділянці спектра 740 – 800 см⁻¹ можуть засвідчувати про наявність бокових коротких груп ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). Хоча слабоінтенсивна смуга при 908 см⁻¹ може підтверджувати також наявність незначної кількості ланцюгів $-\text{C}_4\text{H}_9$ у зразках ПЕ 1 та 2.

На рис. 10 видно фотографії поверхні двох зразків труб, виготовлених із вихідних зразків поліетиленів 2 та 3 в однакових виробничих умовах. З рисунка видно відмінність у якості поверхні виробів. Труба із ПЕ зразка 3 (рис. 10, б) дуже шорстка — подібна до різаної пилою поверхні деревини. Водночас той труба, виготовлена із ПЕ зразка 2, досить гладка.

Наявність у вихідній сировині (зразок 3) для виготовлення труб високої кількості сажі, яка значно перевищує 3 %, адсорбованої води та продуктів термічної переробки (структуровані макромолекули, окиснені полімерні ланки тощо) та інших неідентифікованих домішок, роблять цю сировину непридатною для формування труб шляхом екструзії, за розробленими для зразка 2 умовами.

Проведене дослідження зразків ПЕНТ дає змогу стверджувати про структурну та компонентну відмінність цих зразків.

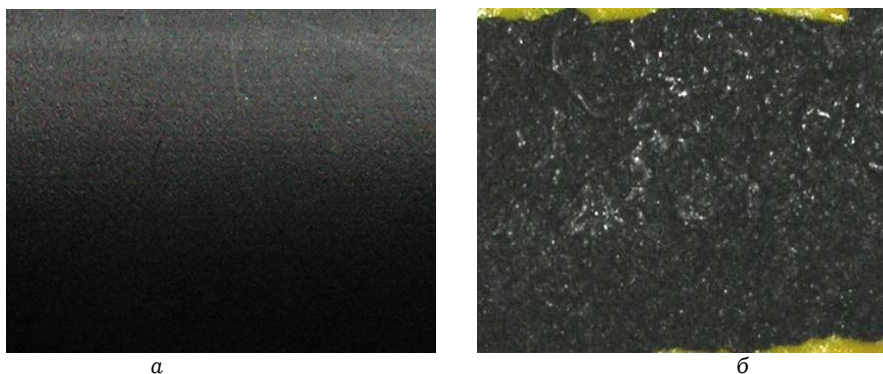


Рис. 10. Фотографія поверхні поліетиленової труби. а) сировина зразок 2; б) сировина зразок 3. Збільшено у 5 разів.

Втрата маси зразка 3 (~0.1 – 0.2 %), що розпочинається при температурі 200°C за даними термогравіметричного аналізу, може бути зумовлена випаровуванням води.

Характерний твердий залишок (~15%), виявлений за допомогою термогравіметричного аналізу у зразку 3, може бути зумовлений наявністю сажі чи іншого наповнювача, що міг бути використаний при виготовленні первинного виробу з поліетилену (зразок 3 — вторинний матеріал).

Активна термічна деструкція зразка 1 розпочинається при нижчих температурах (~390°C), а зразка 2 ~400°C, що засвідчує про відсутність (малу кількість) структурованих фрагментів поліетиленових макромолекул.

Вище значення температури завершення термічної деструкції (~500°C) для зразка 3 може бути зумовлене вмістом у зразку частки зшитого поліетилену утворення якого можливе при повторній, багаторазовій термічній переробці. Активна термічна деструкція розпочинається при температурі на 20°C вищій ніж для зразка 2 і відбувається з рівномірною швидкістю у температурному інтервалі (410 – 500°C).

Відмінність у фізико-хімічних характеристиках поліетилену (зразки 2 та 3) спричиняє вражаючу відмінність у зовнішньому вигляді внутрішніх і зовнішніх стінок сформованого зразка труби.

Л І Т Е Р А Т У Р А

1. *Сергей Стрюк.* Basell: Полиолефины для нужд трубной промышленности / Полимерные трубы Украины. — 2006. — №1(1). — С. 15 – 20.
2. *Мирон Горилковский, Игорь Гвоздев.* Трубы из различных типов полиэтилена / Полимерные трубы Украины. — 2006. — №1(1). — С. 24 – 26.
3. *Современные технологии производства полимерных труб.* Техническое руководство. Двухслойные гофрированные трубы Корсис. Безнапорная и ливневая канализация. — Изд-во Торгового дома ЕвроТрубПласт, 2006.

4. Украинский рынок трубного полиэтилена и ПЭ труб / Полимерные трубы Украины. — 2007. — №1(2). — С. 10 – 14.
5. Рынок — вчера, сегодня, завтра (обзор украинского рынка трубного полиэтилена и производителей ПЭ труб) / Полимерные трубы Украины. — 2007. — №1(2). — С. 8 – 16.
6. Натуральный полиэтилен при производстве труб. Возможно ли это? // Полимерные трубы Украины. — 2006. — №1(1). — С. 21 – 23.
7. Поліетилен з етилену і співполімерів. Технічні умови ТУ У 6-057 43160.018-96. 1996.
8. Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия. — 1977. — Т. 3. — С. 1002 – 1011.
9. Краткая химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия. — 1965. — Т. 4. — С. 222 – 223.
10. Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров. — М.: Госхимиздат, 1963.
11. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. — М.: Высш. шк, 1981.
12. Практикум по высокомолекулярным соединениям // Под ред. В.А. Кабанова. — М.: Химия, 1985.
13. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів / Пер. з пол. М. Братичака. — Вид-во Варшавської політехніки. Варшава, 1999.
14. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. — К.: Наук. думка, 1971 — С. 241.
15. Горбунова Т., Иоффе А., Калугина Е., Шишки Т., Солдатенко Л., Горилловский. М. Исследование летучих фракций и воды в трубных марках полиэтилена // Полимерные технологи и материалы. — 2007. — №2(3). — С. 48 – 51.
16. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем. В.Д. Архангельского под ред. Э.Ф. Олейника. — Химия, 1976.
17. Тарутина Л.И., Позднякова Л.И. Спектральный анализ полимеров. — Л.: Химия, 1986.

SUMMARY

Mykhaylo YATSYSHYN, Yury SEMENYUK, Eugen KOVAL'CHUK, Igor KRUPAK

COMPARATIVE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE SPECIMENS

Ivan Franko National University of Lviv

As it corroborate the practice, the search of ways of the replacement of expensive imported raw materials on more cheap requires the additional physical and chemical studies of the properties of substitutes, which are proposed on the market, and, sometimes, even the changes of existing technological regulations during the modern conditions for management. A comparative analysis of three different potential types of raw material (namely the specimens of polyethylene), which are utilized and offered for the production of pipes for transporting of natural gas was carried out. The difference of physical and chemical properties (density, thermal stability, spectral features) and external appearance of products has been shown for different specimens of polyethylene.