

11. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. – 491 с.
12. Хитрин Л.Л. Физика горения и взрыва. – М.: МГУ, 1957. – 442 с.
13. Булгаков В.К., Кодолов В.И., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
14. Вильямс Ф.А. Теория горения. – М.: Наука, 1971. – 615 с.
15. Берлин А.А. и др. Старение и стабилизация полимеров. – М.: Наука, 1964. – 133 с.
16. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. – М.: Химия, 1973. – 222 с.
17. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. – М.: Мир, 1972. – 236 с.

*Получено 30.10.2007*

УДК 678.5

В.Л.АВРАМЕНКО, канд. техн. наук

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

### **НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА (обзор)**

Выполнен обзор современных технологий получения традиционных и новых марок полиэтилена – линейного металлоценового, бимодального. Рассматриваются преимущества новых марок полиэтилена.

Бурный рост производства полимеров начался в 1955 г., когда были открыты катализаторы Циглера-Натта, которые дали возможность получать полиэтилен при низком давлении. Начиная с 1955 г. мировое производство пластических масс каждые 5 лет удваивалось и к 2000 г. достигло 200 млн. т. По различным прогнозам мировой объем производства полимеров к 2010 г. превысит 300 млн. т [1].

Машиностроение, авиация, космонавтика, радиоэлектроника, приборостроение, электро- и радиотехника, легкая промышленность, транспорт, строительство, медицина, сельское хозяйство, производство пищевых продуктов не могут обойтись без широкого использования полимеров. Современные отрасли культуры – печать, кино, радио, телевидение широко используют полимерные материалы.

С каждым годом все больше и больше необычных свойств находят у полимеров. Именно в этом главная причина их триумфального шествия: они открывают принципиально новые возможности технического производства, научного и художественного творчества, оказывают сильнейшее влияние на формы существования, помогают обеспечить комфорт даже в очень сложных условиях.

Полимерные материалы включают в себя: природные, искусственные и синтетические полимеры.

Полимерное состояние – одна из основных форм существования

материи во Вселенной.

По объему производства синтетические полимеры разделяют на крупнотоннажные, среднетоннажные и мелкотоннажные.

К крупнотоннажным относят полиолефины (полиэтилен, полипропилен, их сополимеры), поливинилхлорид и полистирольные пластики.

Эксперты считают, что в ближайшие 10-25 лет такое деление не изменится, поскольку именно эти полимеры находят все более широкое применение и объемы их производства растут.

Исходя из анализа объемов мирового производства пластмасс, вне сомнения бесспорным лидером среди крупнотоннажных полимеров является полиэтилен, объем его производства составляет 35 % мирового объема выпуска пластмасс [2].

Основное его использование – производство пленок, листов, труб, покрытий, изоляции, пленочных волокон (рафия) и др. методом экструзии.

Тенденция расширения производства полиэтилена обусловлена как увеличением его потребления, так и заменой других материалов в различных сферах производства.

На сегодняшний день мировые мощности производства полиэтилена оцениваются приблизительно в 60 млн. т [2].

Остановимся кратко на характеристике традиционных и новых видов полиэтилена (ПЭ).

*Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП).* Молекулы ПЭНП имеют по несколько длинных ответвлений и очень много коротких. Типичным случаем является три длинных и 30 коротких ветвей на молекулу. Молекулярная масса сравнительно низка, а молекулярно-массовое распределение – широкое. Прочность расплава (вязкость нулевого сдвига), а также склонность ПЭНП к снижению вязкости с увеличением скорости сдвига способствуют переработке. ПЭНП получается в радикальном процессе под высоким давлением. Существует два основных типа реакторов: автоклав и трубчатый реактор. Автоклавная полимеризация имеет тенденцию давать больше ответвлений и более широкое молекулярно-массовое распределение. Температурный интервал плавления ПЭНП – широкий; пиковая температура плавления 110 °С. Плотность ПЭНП может варьироваться от 0,915 до 0,930 г/см<sup>3</sup>.

*Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП).* ПЭВП имеет линейную структуру с небольшим числом ответвлений или вообще без таковых. Обычно ПЭВП формируется с помощью катализатора Циглера-Натта, по методам компании Phillips и Unipol. Каждый процесс ведется при сравнительно низком давлении и катализируется металлоорга-

ническим комплексом с переходным металлом. Полимеризация обычно проводится в суспензии с жидкостью, например, гептаном, или в газовой фазе с катализатором в форме флюидизированного слоя. Разновидностями ПЭВП являются полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы (ПЭСВММ) (порядка 1000000 г/моль) и полиэтилен средней плотности (ПЭСР), в который некоторое количество ответвлений вводится сополимеризацией с 1-алкеном, например, 1-бутеном. ПЭВП имеет более высокую кристалличность и потому проявляет более высокую прочность при растяжении по сравнению с ПЭНП, хотя его ударная прочность не отвечает требованиям многих приложений. ПЭСВММ обладает повышенной прочностью при растяжении благодаря своим более длинным молекулам, обеспечивающим большее число связующих цепей между кристаллами. ПЭСР имеет лучшую ударную прочность из-за пониженной кристалличности.

*Линейный полиэтилен.* Линейный полиэтилен получают как высокой, так и низкой плотности. Особенность его заключается в том, что производят сополимер этилена с небольшим количеством  $\alpha$  и  $\beta$ -олефинов:  $\alpha$  и  $\beta$ -бутилен, пропен, пропилен, гексен 1 и гексен 2 и др.

При этом разветвленность полимера составляет менее 3 на 1000 атомов углерода основной цепи. За счет этого достигается большая упорядоченность надмолекулярной структуры, повышается плотность полимера, прочность и теплостойкость, а также его прозрачность.

Количество вводимых олефинов – 0,2-18% [3].

Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) является сополимером этилена и 1-алкена, как правило, 1-бутена, 1-гексена или 1-октена, хотя используются также разветвленные алкены, такие как 4-метил-1-пентен. Эти полимеры имеют плотность в диапазоне 0,915-0,930 г/см<sup>3</sup> и содержат 2-7% масс. или около 1-2% мол. 1-алкена. Они полимеризуются с помощью мультитачеистого катализатора (например, катализатора Циглера-Натта) путем процесса в газовой фазе или в суспензии. Сомономерный состав имеет широкое распределение, так что у некоторых молекул или сегментов молекул есть лишь по несколько ответвлений, тогда как у других молекул или сегментов ветвей множество. Это распределение находит отражение в широком интервале температуры плавления ЛПЭНП. Свойства ЛПЭНП являются промежуточными между ПЭНП и ПЭВП. У него короткие, а не длинные ветви, поэтому его механические свойства, зависящие от кристалличности, выше, а реологические свойства, существенные для переработки, ниже, чем у ПЭНП.

*Металлоценовые полиэтилены.* Их получают по технологии получения ПЭВП с использованием металлоценовых катализаторов. Это

комплексные металлоорганические соединения, в которых атом переходного металла Ti, Zn, Ca, Cr связан с ароматическим лигандом бициклопентаденилом и этот металлический атом расположен на равном расстоянии от всех атомов углерода и является активным центром полимеризации.

Характеризуются более низкой температурой плавления, что облегчает процесс сваривания упаковочных пленок. В структуре имеются хвосты из коротких звеньев, что приводит к улучшению органолептических характеристик материала. Возможно получение материала с плотностью менее  $0,890 \text{ г/см}^3$ . Эти полиэтилены более сложны в переработке, особенно на теперешнем оборудовании [4].

*Полиэтилен очень низкой и сверхнизкой плотности (ПЭОНП, ПЭСНП).* Полиэтилены очень низкой плотности ( $0,890\text{-}0,915 \text{ г/см}^3$ ) (ПЭОНП) и сверхнизкой плотности (менее  $0,89 \text{ г/см}^3$ ) (ПЭСНП) имеют более высокое содержание сополимеров. ПЭСНП из-за этих свойств называют также полиолефиновыми эластомерами (ПОЭ). Эти полиэтилены появились на рынке недавно в результате применения новой технологии металлоценового катализатора, которая дает более высокие сомономерные уровни и позволяет получить более узкие распределения сомономерного состава и молекулярной массы. У них более низкие температуры плавления, повышенная ударная прочность и эластичность, но меньшая прочность при растяжении по сравнению с другими полиэтиленами. В большинстве своем они имеют лишь короткие ветви, но в некоторых модификациях ветви могут быть длинными.

*Бимодальный полиэтилен.* Бимодальные технологии развиваются по большей части для производства ПЭНД. За последние десятилетия бимодальный ПЭНД завоевал популярность благодаря своей улучшенной способности к переработке и другим характеристикам. Основным недостатком бимодальных смол, что представляют большинство рынка ПЭНД, является необходимость использовать несколько реакторов для производства. Существующие каскадные реакторы имеют более низкую продуктивность по сравнению с жидкофазным процессом. Эволюция таких ключевых рынков как напорные трубы, высокомолекулярные пленки и др. привела к развитию бимодальных смол. Использование бимодальных смол увеличилось и представляет примерно 30% всего мирового рынка ПЭНД.

Значимость бимодальных смол привела к развитию новых технологий и катализаторов. Компания Univation в 2003 г. разработала новую систему катализаторов Prodigy, которая позволяет получать бимодальные смолы в одном газофазном реакторе. Другие компании также

начали разрабатывать бимодальные технологии с использованием одного реактора и системы катализаторов.

Преимущества производства бимодальных смол в одном реакторе:

- низкие капиталовложения;
- более низкие расходы на обслуживание производства;
- система с одним реактором более проста в использовании по сравнению с каскадными реакторами;
- меньшее использование сомономеров;
- другие преимущества, связанные с меньшим расходом других компонентов.

Учитывая тот факт, что смолы, полученные с помощью системы с одним реактором, имеют такое же или лучшее качество, чем смолы, полученные с помощью традиционной многореакторной системы, можно заявить, что это является важным прорывом в развитии технологий.

Акцент на бимодальные технологии, возможно, воскресит процесс «Unipol II» компании Univation, который не оправдал возлагавшиеся на него ранее ожидания. Этот процесс включает в себя два фазовых реактора, расположенных последовательно.

Процесс «Advanced Sclairtech» компании Nova, представленный на канадском рынке, представляет собой другой бимодальный процесс производства. При данной технологии смолы имеют свойства схожие с металлоценовыми, но при этом металлоценовые катализаторы не используются. Полимеризация проходит в двух жидкофазных реакторах, расположенных последовательно.

Бимодальный полиэтилен включает в себя все лучшие свойства полиэтилена высокого давления (низкой плотности) и полиэтилена низкого давления (высокой плотности).

Необходимо отметить, что в последние годы появилось большое количество различных добавок, облегчающих переработку полиэтилена. Это привычные для всех переработчиков добавки – суперконцентраты пигментов (СКП) и красителей, и относительно новый класс добавок, так называемые смарт-концентраты [5].

Суперконцентраты пигментов и красителей для полиолефинов представляют собой композиционные материалы на основе полиолефинов с высоким содержанием пигментов (красителей). Сегодня основной ассортимент СКП насчитывает более 200 цветов и их оттенков. Такой широкий ассортимент обусловлен желанием учесть рекомендации и специфические требования потребителей, применительно к ка-

честву выпускаемой ими продукции, ее цвету, а также возможностям оборудования.

Рекомендуемый расход СКП при окрашивании изделий общего назначения – 1-2% от массы полимера. Термостойкость окраски для СКП, предназначенных для окрашивания литых и пленочных изделий, при 220 °С – 15 мин.

Большинство СКП разрешены для окрашивания изделий, контактирующих с пищевыми продуктами и изделий детского ассортимента.

*Добавки, облегчающие переработку полиэтилена.* Концентрат-добавки обеспечивают помощь в переработке при экструзии «высоконаполненных» типов полиэтилена. Концентрат содержит флуоэластомер в полиэтилене.

При определенных условиях экструзия полиэтилена может протекать таким образом, что вследствие высокой вязкости и высокой плотности сдвига могут возникать повреждения поверхности в виде разрушения потока расплава. Для исправления данных нежелательных явлений при температурах до 300 °С рекомендуется использование концентрата добавки АМФ 705, который повышает скорость скольжения по стенкам экструдера и противодействует эффекту «скольжения-прилипания».

Особенности при использовании: перед началом производства необходимо покрыть рабочие поверхности экструдера и дюзы в течение 10-20 мин слоем АМФ 705 на низких оборотах шнека в пропорции 30% полиэтилена и 70% концентрата. В дальнейшем достаточно добавления от 1 до 2% по отношению к используемому сырью.

Концентрат допущен к контакту с пищевыми продуктами.

Смарт-концентраты функциональных добавок к полиэтилену предназначены для введения в полиэтилен функциональных добавок. К ним относятся: смарт-концентраты термо- и светостабилизаторов, повышающих срок службы полиэтилена, особенно в условиях повышенных температур и под действием солнечного света. Введение термо- и светостабилизаторов в ПЭ с применением смарт-концентратов увеличивает срок его эксплуатации в указанных условиях в два или более раз без увеличения концентрации стабилизаторов; смарт-концентраты антистатиков, предотвращающие накопление электростатических зарядов на поверхности изделий из ПЭ. Введение антистатиков в ПЭ в составе смарт-концентратов значительно увеличивает срок сохранения антистатических свойств изделий из ПЭ. Повышается также производительность при переработке, особенно высокомолекулярных марок ПЭ. Антикрекинговые смарт-концентраты в десятки раз увеличивают стойкость изделий из ПЭ к растрескиванию под действи-

ем длительных механических нагрузок, поверхностно-активных веществ, моющих средств, повышенных температур и суммы этих факторов. Кроме того, применение смарт-концентратов позволяет также использовать относительно низкомолекулярные марки ПЭ вместо более дорогих высокомолекулярных марок этого полимера. Старт-концентраты антифогов препятствуют образованию капельного водного конденсата на поверхности пленок. В результате увеличивается смачиваемость пленки конденсатом влаги, не образуются крупные капли, возрастает светопроницаемость. Применение смарт-концентратов затрудняет смывание антифогов с поверхности пленок конденсатом, что приводит к длительному сохранению эффекта предохранения от каплеобразования. Смарт-концентраты для улучшения свойств вторичного ПЭ позволяют получать изделия с улучшенными физико-механическими свойствами и с повышенным ресурсом сохранения комплекса свойств (физико-механических, диэлектрических, стойкости к растрескиванию, термо- и светостабильности).

Антикрекинговые концентраты – гранулы вводят в ПЭ в количестве 1,5-5,0% для улучшения свойств вторичного ПЭ. Они обеспечивают стойкость к растрескиванию, улучшают долговечность, прочность, уменьшают хрупкость.

Разрабатываются и выпускаются концентраты добавок для увеличения производительности процессов переработки полимеров (полиэтилен и др.), для увеличения адгезионной способности, долговечности изделий и пр. по техническим требованиям заказчика.

Возможна адаптация имеющихся смарт-концентратов для широкого круга конкретных задач – изменения состава, соотношения компонентов, оптимизация концентрации в основном полимере в соответствии с комплексом нужных свойств, условий переработки и применения изделий.

Экономическая эффективность применения смарт-концентратов определяется повышенной долговечностью свойств полиэтиленовых изделий, полученных с их использованием и, соответственно, большим сроком эксплуатации таких изделий. Затраты на смарт-концентраты очень малы в сравнении со стоимостью полиэтилена и самих изделий, поскольку количество вводимых смарт-концентратов обычно не превышает 2-3% масс. При этом около половины этого количества составляют активные компоненты, остальное – это полиэтилен той же марки, из которого формируется конкретное изделие.

1.Международные новости мира пластмасс. – 2005. – №7/8.

2.Бондарчук А. Обзор мирового рынка полиэтилена // Полимеры-деньги. – 2005. – №5 (7).