

С. С. Галибеев, Р. З. Хайруллин, В. П. Архиреев

СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН.

ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Приведены сведения об основных эксплуатационных и технологических свойствах сверхвысокомолекулярного полиэтилена, выпускаемого как в России, так и за рубежом. Рассмотрены области применения данного полимера, а также перспективы его промышленного производства.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к новым синтетическим полимерам, которые обладают рядом уникальных свойств. Этому в значительной степени способствует разработка и внедрение новейших каталитических систем, что, в свою очередь, позволяет получить целый ряд высоко- и сверхвысокомолекулярных полимеров, обладающих свойствами, отсутствующими у более низкомолекулярных продуктов. Среди данных полимеров наибольший интерес вызывает сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) ввиду наличия целого комплекса ценных свойств [1-5].

К СВМПЭ относят полиэтилены (ПЭ), обладающие молекулярными массами (ММ) более $1.5 \cdot 10^6$. Изделия, полученные из СВМПЭ, характеризуются низким коэффициентом трения, а также высокой износостойкостью. Кроме того, они обладают высокой стойкостью к действию агрессивных сред, а также повышенной морозостойкостью.

В то же время данный полимер не лишен некоторых недостатков, которые связаны прежде всего с большим значением ММ. Сверхвысокая ММ полимера, определяющая его уникальные физико-механические свойства, одновременно является причиной ограничения в его переработке. Высокая вязкость расплава СВМПЭ не позволяет использовать обычные и наиболее эффективные для термопластов методы переработки.

СВМПЭ может перерабатываться следующими методами: спекание, прессование, гель-формование, рэм-экструзия, а также напыление на поверхности изделий методами электростатического и горячепламенного напыления.

СВМПЭ используется там, где обычные марки ПЭ и многие другие полимеры не выдерживают жестких условий эксплуатации. СВМПЭ может выступать в качестве заменителя других, более дорогостоящих материалов, таких как сталь, бронза, полиамиды, фторопласты, а может являться технически необходимым, т.е. единственно пригодным, для данной цели материалом. Из СВМПЭ получают различные изделия: листы и пластины (направляющие и облицовка для бункеров, кузовов карьерных самосвалов, вагонов и различных механизмов в горнорудной промышленности); детали и элементы конструкций, подвергающиеся ударной нагрузке и истиранию в машиностроении, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности (катки, зубчатые передачи, опорные втулки, направляющие и др.); сепараторы для автомобильных аккумуляторов; эндопротезы; ленты и пластины для изготовления скользящих поверхностей спортивного инвентаря (лыжи, сноуборды и др.); фильтры для работы в агрессивных средах в пищевой и химической промышленности; тонкослойные антикоррозионные покрытия металлических емкостей и деталей; высокопрочные нити для изготовления средств бронезащиты и канатов; морозостойкие композиционные материалы для уплотнительных резинотехнических изделий.

До недавнего времени титано-магнийевый катализатор (ТМК) для производства СВМПЭ поставлялся в Россию из-за рубежа. Однако в последние годы в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН был разработан отечественный аналог ТМК ИКТ-8-20, который позволяет получать СВМПЭ с необходимым значением ММ.

Образцы СВМПЭ, полученные на данном катализаторе, характеризуются значениями ММ полученного полимера от $1 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ и средним размером частиц в области 50-180 мкм. Кроме того, для СВМПЭ характерно узкое распределение частиц по размерам ($\text{span} < 1.0$) и достаточно высокая насыпная плотность порошка (400-500 г/л). На рис.1 приведена электронная фотография порошка СВМПЭ, полученного на катализаторе ИКТ-8-20 [6].

Промышленное производство СВМПЭ в России пока не налажено, однако потребность в нем велика. По оценкам экспертов, общая мировая потребность в СВМПЭ составляет порядка 140-150 тыс. т/год, и в мире уже есть несколько крупных производителей, которые эту потребность закрывают. Так, некоторыми поставщиками предлагается ряд марок СВМПЭ зарубежного производства под торговым названием CESTILENE. Основные характеристики и области применения приведены в таблице 1.

В России опытные образцы СВМПЭ получены на территории Северной площадки Томской особой экономической зоны в ООО «Научно-исследовательская организация “Сибур-Томскнефтехим”» (НИОСТ), входящем в структуру ОАО «СИБУР Холдинг».

В отличие от западных аналогов отечественные марки СВМПЭ пока не имеют общепринятых обозначений. Однако уже в 1998 году при подготовке к пуску опытно-промышленной установки производства СВМПЭ на Томском нефтехимическом комбинате были введены в действие технические условия (ТУ) «Полиэтилен высокомолекулярный низкого давления» (ТУ 2211-068-05796653-98). В этом документе на основании испытаний лабораторных образцов были нормированы показатели качества одной марки СВМПЭ, среди которых, однако, не было ни одного, который был бы связан с его главным отличительным свойством – высокой ММ. Причиной тому, по-видимому, было отсутствие на тот момент достаточного количества данных о возможностях разрабатываемой технологии и свойствах получаемого продукта.

После отработки технологии получения СВМПЭ, в 2006 году, были выпущены ТУ, в которых проведена четкая классификация марок СВМПЭ по величине ММ. Новые ТУ охватывают весь спектр ММ СВМПЭ, выпускаемого в нашей стране, и позволяют выбрать необходимую марку для решения поставленной задачи.

По ТУ 2211-068-70353562-2006 СВМПЭ выпускается в виде порошка с ненормированным гранулометрическим составом, без добавок, неокрашенным. Выделяется шесть базовых марок СВМПЭ, различающихся ММ полимера. В обозначении марки цифры, следующие за аббревиатурой СВМПЭ, обозначают группу, к которой относится данный полимер по значению ММ. В табл. 2 приведены основные характеристики СВМПЭ по ТУ 2211-068-70353562-2006.



Рис. 1 - Электронная фотография порошка СВМПЭ

Таблица 1 - Основные свойства СВМПЭ

Свойства	CESTILENE HD 1000	CESTILENE HD 1000R	CESTIDUR	CESTILITE ASTL
ММ	4 500 000	4 000 000	6 000 000	7 000 000
Плотность, кг/кмоль	930	930	930	950
Водопоглощение максимальное, %	0,01	0,02	0,01	0,05
Диапазон рабо- чих температур, °С	-200+80	-150+80	-200+80	-150+180
Предел прочно- сти при растяже- нии, МПа	19	22	19	20
Напряжение при сжатии (5% де- формация), МПа	14	18	13,5	15
Относительное удлинение при разрыве, %	>50	>50	>50	>50
Модуль упруго- сти, МПа	750	950	710	770
Твердость по Бринеллю, МПа	36	38	35	37
Характеристика марки	Стандартная марка	С частичным использованием вторичного сы- рья	Повышенная износостойкость и сопротивле- ние истиранию	Антистатический материал (добав- ки)
Применение	Пищевая и химическая промышлен- ность	Погрузочно- разгрузочное оборудование	При работах с максимальной нагрузкой и ин- тенсивностью	При взрыво- опасных произ- водствах

Таблица 2 - Технические характеристики СВМПЭ

Наименование показателя	Норма для базовых марок					
	СВМПЭ 10	СВМПЭ 20	СВМПЭ 30	СВМПЭ 40	СВМПЭ 50	СВМПЭ 60
Средняя ММ, кг/кмоль	$\leq 1.0 \cdot 10^6$	$(1.1 - 2.0) \cdot 10^6$	$(2.1 - 3.5) \cdot 10^6$	$(3.6 - 5.0) \cdot 10^6$	$(5.1 - 7.0) \cdot 10^6$	$\geq 7.1 \cdot 10^6$
Плотность, кг/м ³ , не менее	925					
Насыпная плотность, кг/м ³	300-500					
Массовая доля золы, %, не более	0.05					
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0.25					
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	17					
Прочность при разрыве, МПа, не менее	30					
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	300					

Были также разработаны методы модифицирования СВМПЭ путем введения керамических нанодисперсных порошков (Институт химии и химической технологии СО РАН и Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН). На базе ООО «Томскнефтехим» организовано опытное производство модифицированного СВМПЭ производительностью до 200 т/год.

К основным свойствам модифицированного СВМПЭ можно отнести: высокую ударпрочность (до 170 кДж/м²); стойкость к абразивному воздействию; морозостойкость (до -80°C); низкий коэффициент трения; высокую устойчивость к агрессивным средам, а также высокую прочность (300-350 сН/текс) нитей и волокон. Данный материал предлагается к использованию для защиты летательных объектов (спутников) от космического мусора и для изготовления высокопрочных нитей, используемых при производстве средств бронезащиты, а также фильтров, предназначенных для работы в агрессивных средах в пищевой и химической промышленности. Видится перспективным использовать СВМПЭ для модификации резин, что позволит повысить стойкость к истиранию в 2-4 раза, а также понизить температуру хрупкости на 6-8°C.

ЗАО «Политек» также является отечественным производителем СВМПЭ. Полимеры производятся по современной технологии суспензионной полимеризации с использованием высокоэффективных нанесенных катализаторов. СВМПЭ как товарный продукт производится в виде порошка с размером частиц в области 50-200 микрон. На рис. 2 представлены фотографии частиц СВМПЭ, полученного на ЗАО «Политек» [7].

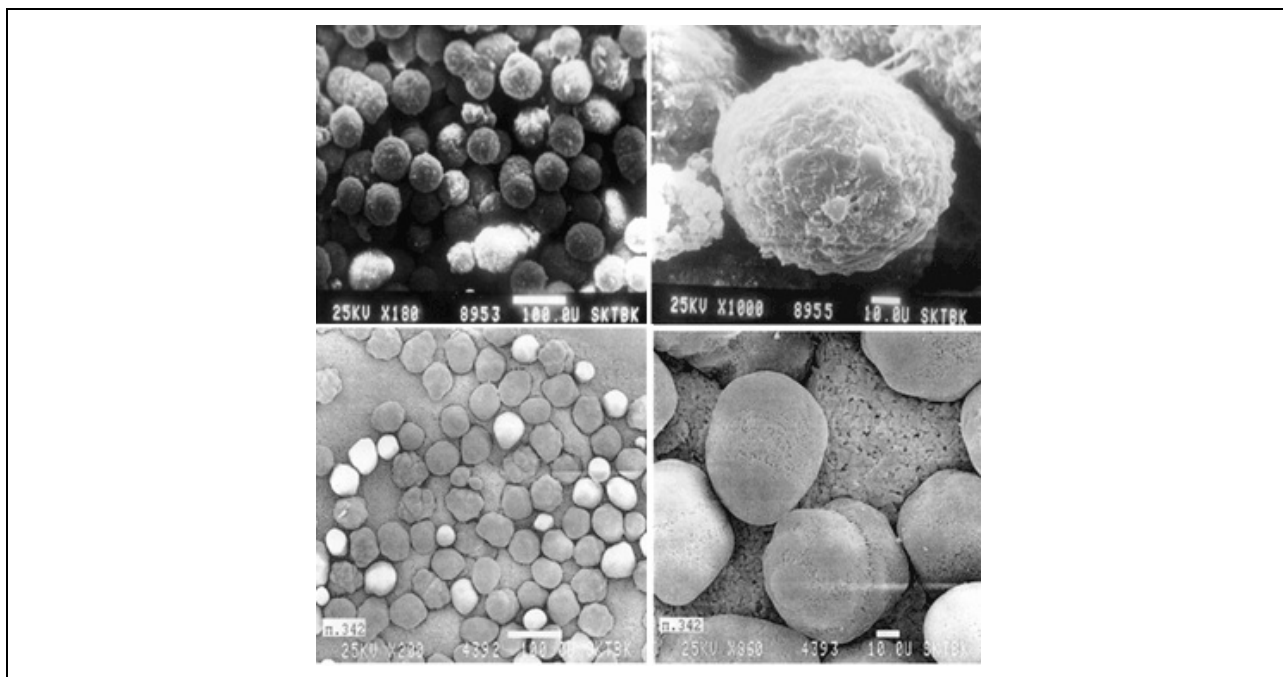


Рис. 2 - Электронные фотографии частиц СВМПЭ

Частицы полимера со средним размером 70 микрон имеют сферическую форму и узкое распределение частиц по размеру (отсутствие пылевидной фракции и крупных частиц размером более 150 микрон). Частицы полимера практически не пористые и порошок имеет высокую насыпную плотность (450 г/л).

ЗАО «Политек» предлагает ряд марок СВМПЭ, отличающихся ММ и средним размером частиц (табл. 3).

Таблица 3 - Характеристики СВМПЭ, выпускаемого ЗАО «Политек»

Наименование	Средний размер частиц, микрон	ММ
Марка 1	70	$1,5 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6$
Марка 2	110	$1,5 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^6$
Марка 3	160	$4 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^6$

Учитывая, что объем внутреннего производства СВМПЭ составляет порядка 200-300 тонн, а импорт - 235 тонн, объем российского рынка СВМПЭ можно оценить на уровне 500-550 тонн. На территории России установлены две опытные установки по производству СВМПЭ: на ООО «Томскнефтехим» ОАО «Сибур Холдинг» (проектная мощность - 1000 т/год) и ОАО «Казаньоргсинтез» (проектная мощность 1000 т/год). Обе установки вырабатывают СВМПЭ в виде порошка.

Что касается зарубежных поставок СВМПЭ, то подавляющий их объем (примерно 212 т/год) приходится на полимер марки «Polymin SK» производства компании BASF AG. Данный СВМПЭ представляет собой жидкость желтоватого цвета, которая используется в качестве удерживающегося реагента в бумажной промышленности. Основной потребитель –

«Сыктывкарский ЛПК». Несколько картонажно-бумажных комбинатов также используют СВМПЭ, но в небольших объемах.

Более 20 тонн составляет объем импорта плит из СВМПЭ, которые используются для изготовления готовых изделий для горнодобывающей промышленности. В большинстве случаев это наконечники зубцов проходческих машин, а также наконечники зубцов ковшов экскаваторов. Также небольшая часть плит идет на производство комплектующих для бумагоделательных машин.

Из готовой продукции из СВМПЭ в Россию поставляются комплектующие части к различному оборудованию. Существуют единичные поставки труб из СВМПЭ (используются внутри оборудования), кабелей.

Помимо картонно-бумажных комбинатов, использующих СВМПЭ «Polymin SK» компании BASF AG и производителей оборудования для производства бумагоделательной промышленности, закупающих плиты из СВМПЭ, данный полимер в России используют несколько производителей литьевой и выдувной продукции. Крупнейшие из них – «Завод тарных изделий» (Санкт-Петербург), ДААЗ (Дмитров), Завод по переработке пластмасс им. «Комсомольской Правды» (Санкт-Петербург). Компания «Полинит», являющаяся одним из производителей СВМПЭ, пытается наладить производство нитей и волокон из ВМПЭ.

Потенциальная емкость российского рынка изделий из СВМПЭ может быть очень значительной. Однако пока данный рынок в России не сформирован. Потребитель незнаком с данным сырьем. Поэтому без значительных усилий на продвижение данного сырья, значительное увеличение текущих объемов российского рынка вряд ли возможно.

Пока что основным способом организации сбыта данного сырья остается организация собственной переработки. Однако СВМПЭ имеет значительный экспортный потенциал. Общая мировая потребность в СВМПЭ составляет порядка 140-150 тыс. т/год, и объемы его потребления постоянно возрастают [8], что дает основания прогнозировать стабильный спрос на данный полимер в ближайшие годы.

Литература

1. Андреева, И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности / И.Н. Андреева [и др.] - Л.: Химия, 1982. - 80 с.
2. Майер, Э.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: новая реальность отечественной промышленности полиолефинов / Э.А. Майер [и др.] // Пласт. массы. - 2003. - № 8. - С. 3-4.
3. Михайлин, Ю.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен / Ю.А. Михайлин // Полим. матер. - 2003. - № 3. - С. 18-21.
4. Stein H.L. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // Engineered Materials Handbook. ASM Int., - 1999. - P. 167-171.
5. Prout E.O. UHMW polyethylene // Modern Plastics encyclopedia. - 1986-1987. - P. 67-68.
6. Официальный сайт института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (www.catalysis.ru)
7. Официальный сайт ЗАО «Политек» (www.politec.name)
8. Анализ конъюнктуры промышленных рынков (www.akpr.ru).

© С. С. Галибеев – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КГТУ; Р. З. Хайруллин – асп. той же кафедры; В. П. Архиреев – д-р хим. наук, проф. зав. каф. технологии синтетического каучука КГТУ