

Лебедев В.В.

БИМОДАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА 3-ГО ПОКОЛЕНИЯ (ОБЗОР)

Полимерная отрасль мировой промышленности на протяжении более чем полувека является одной из наиболее динамично развивающейся и по объемам производства и потребления различных материалов занимает лидирующее место в мире. Начиная с 1950 г. объемы производства полимеров каждые пять лет удваивались и к 2011 году достигли уровня 260 млн. тонн. При этом большую часть рынка потребления различных пластмасс составляют термопластичные полимерные материалы: полиэтилен (ПЭ), полипропилен, полистирол и т.д. На их долю приходится порядка 85 % от всех потребляемых пластмасс.

Безусловным лидером среди термопластов является ПЭ, мировые производственные мощности которого на сегодняшний день оцениваются в 80–85 млн. тонн, 44 % из которых приходится на ПЭ высокой плотности (ПЭВП), 32 % – на ПЭ низкой плотности (ПЭНП) и около 24 % – на линейный ПЭНП. Данные типы ПЭ, которые условно называют ПЭ первого поколения, были освоены промышленностью в более 50 лет назад и благодаря комплексу полезных свойств и характеристик находят применение практически во всех сферах современной науки и промышленности: медицине, строительстве, автомобиле-, судо- и авиастроении, сельском хозяйстве и др. При этом, важной отличительной чертой в развитии технологии получения ПЭ 1-го и 2-го (металлоценовых ПЭ) поколений, является постоянное стремление производителей в улучшении наиболее важных эксплуатационных свойств этих материалов. Так, в ряду ПЭНП – ПЭВП – ЛПЭВП – металлоценовые ПЭ данная тенденция проявляется в постепенном повышении прочности, жесткости, теплостойкости и других характеристик полимера. Однако, ввиду того, что повышение перечисленных показателей достигалось за счет получения материалов с большей плотностью и молекулярной массой, с более высокой степенью кристалличности и узким молекулярно-массовым распределением, зачастую возникали проблемы с ухудшением способности данных материалов к переработке. Так, снижение вязкости с увеличением скорости сдвига у ЛПЭВП и металлоценовых ПЭ меньше по сравнению с ПЭНП, поэтому для их переработки требуется больше усилий и, следовательно, большая мощность экструдеров с использованием более широкого зазора щели во избежание разрушения расплава. На практике при переработке ЛПЭВП и металлоценовых ПЭ практически всегда необходимо применять модернизированное оборудование, в частности с измененной конструкцией шнека и величиной щелевого зазора, или вообще идти по пути разработки специального оборудования под конкретный материал, что требует значительных финансовых и энергетических затрат.

Разработка технологии получения бимодальных ПЭ, называемых полиэтиленами 3-го поколения, позволило решить проблему сочетания в материалы как можно более высоких технических и эксплуатационных характеристик с хорошей способностью к переработке. Открытие бимодальных технологий производства полиолефинов по праву считается наибольшим прогрессом в полимерной отрасли со времен разработки катализаторов Циглера-Натта и металлоценовых катализаторов. В данных материалах уникальным образом соединены превосходные эксплуатационные и прочностные характеристики с прекрасной способностью к переработке традиционными для термопластов

методами. Фактично, бимодальний ПЭ, который промышленно производят и получают с конца 90-х гг. 20 столетия, включает в себе все лучшие свойства ПЭНП и ПЭВП.

Важно отметить, что "модальность" полимера, в случаи бимодальных ПЭ, относится к форме кривой распределения его молекулярной массы, то есть, к виду графика зависимости весовой доли полимера от его молекулярной массы. Если полимер получают с помощью последовательного поэтапного процесса, на каждом из которых создаются различные условия, то каждая из различных фракций, полученных при различных условиях, будет иметь свое собственное распределение молекулярной массы. При наложении кривых распределения молекулярных масс этих фракций на кривую распределения молекулярной массы (ММР) полученного полимерного материала на этой кривой будут видны два или более максимума, либо четкое расширение по сравнению с кривыми, описывающими отдельные фракции. Такой полимерный продукт называется бимодальным или мультимодальным, в зависимости от числа этапов. Здесь следует отметить, что различные фракции могут также отличаться по химическому составу: как правило, одна или более фракций может состоять из сополимера этилена, в то время как одна или более других фракций могут состоять из гомополимера этилена. И что наиболее важно – путем правильного подбора различных фракций полимера и их относительного содержания в мультимодальном ПЭ можно получить материал с высокой технологичностью, жесткостью, прочностью, сопротивлением к медленному или быстрому росту трещин и т.п.

Одной из особенностей получения бимодальных ПЭ – это полимеризация по механизму *in-situ*. При этом на каждой частичке катализатора послойно образуется низко- и высокомолекулярная фракция полимера, что хорошо видно из рис. 1. Простое смешение или компаундирование двух полимеров с различной молекулярной массой не позволяет достигнуть такого же равномерного распределения различных молекулярных фракций в объеме полимерного материала и тех же самых физико-механических свойств. При компаундировании также используются дорогостоящие полимеры, такие как сополимер гексена, что значительно удорожает стоимость готовых бимодальных ПЭ, и увеличивает энергозатратность их производства.

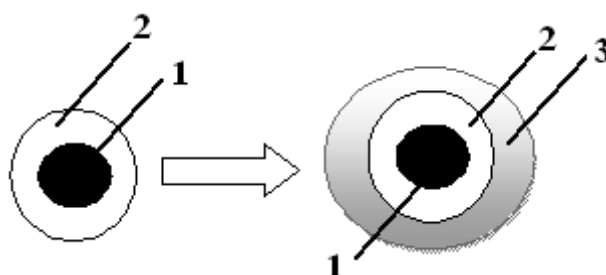


Рисунок 1 – Схема полимеризации бимодального ПЭ по механизму *in-situ*:
 1 – частичка катализатора; 2 – высокомолекулярная фракция;
 3 – низкомолекулярная фракция

За счет целенаправленного ведения технологического процесса полимеризации *in-situ* получают две ярко выраженных группы макромолекул – длинно- и короткоцепных, которые соответствуют высокомолекулярной и низкомолекулярной фракциям ПЭ. На рис. 2 представлена кривая молекулярно-массового распределения бимодального ПЭ с двумя пиками, отвечающими низко- и высокомолекулярным фракциям, соответственно.

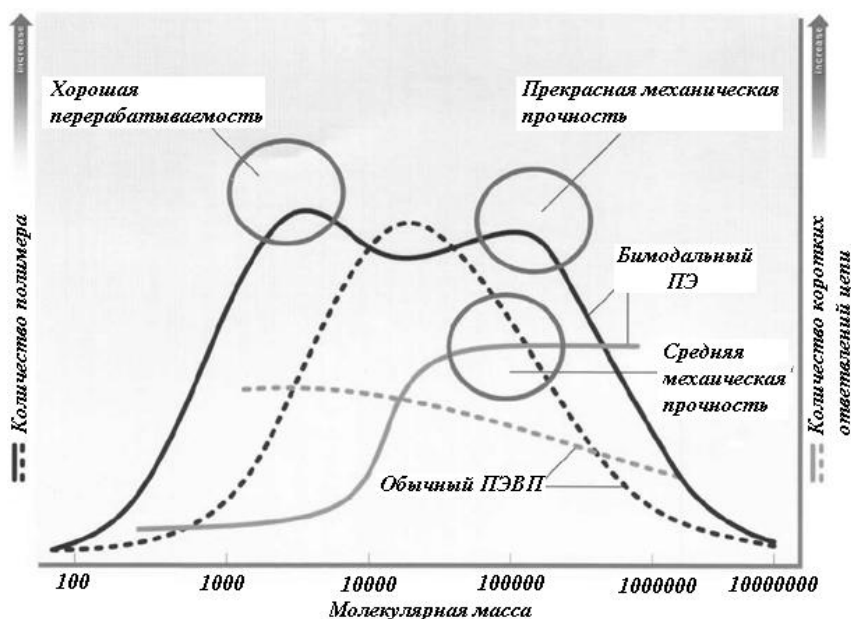


Рисунок 2 – Кривая распределения молекулярной массы бимодального ПЭ

На сегодняшний день бимодальные ПЭ получают по трем техническим способам: в газовой фазе, в суспензии и растворе, при этом аппаратное оформление для каждого из способов может быть различным. На рисунке 3 схематически представлены основные технологии двухреакторного получения бимодального ПЭ с указанием лицензированных процессов.

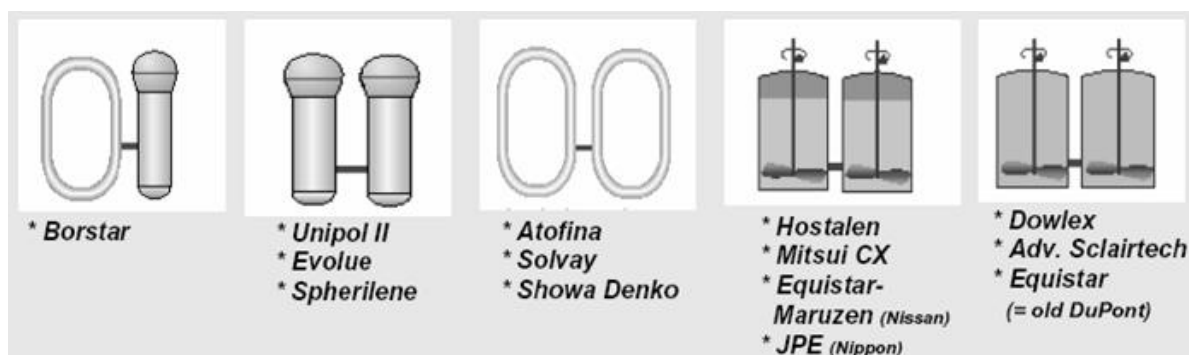


Рисунок 3 – Основные лицензированные технологии получения бимодальных ПЭ

К основным лицензированным технологиям получения бимодальных ПЭ относятся:
 – *каскадная технология в суспензии в реакторах автоклавах с перемешивающим устройством.* Этот процесс используют в лицензированных технологиях от *LyonellBasel, Equistar/Maruzen, Mitsui*, а также другими производителями ПЭВП, при получении бимодальных ПЭ для производства в основном труб высокого давления и тонких пленок. К наиболее характерным особенностям каскадной технологии в суспензии в реакторах автоклавах с перемешивающим устройством, при которой полимеризация идет при температурах от 75–85 °С и давлении 0,5–1 МПа на одних и тех же катализаторах – высокоактивных катализаторах циглеровского типа, относят максимально возможный диапазон ММР и плотности получаемых бимодалов, к недостаткам – значительные капитальные затраты и невозможность получения ЛПЭВП.

– *каскадная технология в суспензии в петлевых реакторах.* Этот процесс, который особенно применим в производстве бимодальных ПЭ для трубной промышленности, используется фирмами *Solvay, Total, Showa Denko* и *Ineos*, при этом процесс полимеризации идет при давлении 3 МПа и температуре 75–80 °С в присутствии катализаторов Циглера-Натта или металлоценов с получением весьма узкого марочного ассортимента бимодалов. Хотя обычно технология в суспензии в петлевых реакторах получила распространение в производстве ПЭВП, она также может быть использована при производстве ЛПЭНП и полиолефиновых пластимеров при использовании металлоценовых катализаторов.

– *каскадная технология в растворе в реакторах автоклавах с перемешивающим устройством.* Этот процесс используют в лицензированных технологиях от *Dowlex, Equistar, Advanced Sclairtech*, а также другими производителями ПЭВП. К наиболее характерным особенностям каскадной технологии в растворе в реакторах автоклавах с перемешивающим устройством при температурах около 200 °С на одних и тех же катализаторах – Циглер-Натта или металлоценах, относят невозможность получения высокомолекулярных бимодалов и значительные капитальные затраты.

– *технология в петлевых реакторах и в реакторах с псевдооживленным слоем в сверхкритических условиях.* Данная технология под названием *Borstar* был разработан *Borealis's* с целью создания бимодальных ПЭ и ПП используемых для производства труб, пленок и роздувных изделий. Технология *Borstar* включает предполимеризационный маленький суспензионный петлевой реактор, большой петлевой суспензионный реактор, который работает в условиях выше критической точки разбавителя полимеризации пропана, а также большой газовый реактор с псевдооживленным слоем. Полимеризация осуществляется с использованием катализатора Циглер-Натта или металлоценового катализатора, при этом хромовые катализаторы применять не рекомендуется, а температура полимеризации составляет 80–95 °С при давлении 0,6–6,5 МПа. Особенности технологии *Borstar* является малое время реакции полимеризации и практически весь возможный диапазон бимодальных ПЭ по плотности.

– *двуреакторная газофазная технология.* Этот процесс используют в лицензированных технологиях от *LyonellBasel* и *Evolue*. Согласно этой технологии используется два или более последовательных газофазных реакторов, в которых получают бимодальный ПЭ для производства в труб ПЭ100 и высокопрочных тонких пленок. Особенности двуреакторной газофазной технологии, которая эксплуатируется при температуре около 85 °С и давлении 1,5 МПа, является значительное время реакции полимеризации и практически весь возможный диапазон бимодальных ПЭ по плотности.

Обычно бимодальный ПЭ, полученный по двуреакторной схеме, характеризуется показателем текучести расплава (ПТР) от 0,1 до 0,70 г/10 мин и включает от 47 до 52 %мас. низкомолекулярной ПЭ фракции в виде гомополимера или сополимера этилена и от 48 до 53 %мас. высокомолекулярной ПЭ фракции в виде сополимера этилена и 1-гексена или 1-октена в количестве от 0,1 до 10 % мас. сомономерных звеньев. При этом, высокомолекулярная ПЭ фракция характеризуется плотностью не менее 0,965 г/см³ и ПТР от 5 до 1000 г/10 мин, а низкомолекулярная ПЭ фракция – плотностью от 0,910 до 0,940 г/см³ и ПТР от 0,01 до 2 г/10 мин.

В промышленности также применяется однореакторная газофазная технология получения бимодального ПЭ, которая была разработана *Univation* для газофазного процесса *Unipol*. В ней используют смешанные катализаторы (Циглера-Натта и металлоцены) с целью получения ПЭ с различными молекулярными массами одновременно в одном газофазном реакторе при давлении 1,5 МПа и температуре 85 °С. Бимодальные

ПЭ получают физическим смешением различных количеств высокомолекулярной полиэтиленовой фракции с низкомолекулярной полиэтиленовой фракцией, при этом первая фракция присутствует в бимодальном ПЭ в количестве примерно 60 % мас. Низкомолекулярная полиэтиленовая фракция является гомополимером этилена и имеет молекулярную массу 5000–45000 г/моль и плотность 0,965–0,970 г/см³. Высокомолекулярная полиэтиленовая фракция имеет содержание сомомера примерно 0,3–1 % мол., молекулярную массу 300000–800000 г/моль и плотность 0,932–0,936 г/см³. При этом сомомерами выступают 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 4-метилпент-1-ен, 1-децен, 1-додецен, 1-гексадецен и т.п. В целом, бимодальный ПЭ имеет плотность 0,948–0,958 г/см³.

К преимуществам производства бимодальных ПЭ в одном реакторе относят низкие капиталовложения, более низкие расходы на обслуживание производства и меньшее количество используемых сомомеров. Учитывая то, что бимодальные ПЭ, полученные с помощью технологии *Unipol Innovation* с одним реактором, имеют лучшее качество, чем полученные с помощью двухреакторной технологии, можно уверенно сказать, что ее разработка является важным прорывом в развитии ресурсо- и энергосберегающих технологий.

Отрадно отметить, что в 2007 году на мощностях Казаньоргсинтеза впервые в России в промышленных объемах был изготовлен бимодальный ПЭ по одnoreакторной технологии *Unipol Innovation*. На его базе изготовлена композиция полиэтилена марки ПЭ 2НТ 11-9, которая в основном предназначена для производства различных напорных труб ПЭ100 (например, для газопроводов или водопроводов).

Остановившись на особенностях структуры и свойств бимодальных ПЭ, важно отметить, что высокомолекулярная фракция полимера обеспечивает высокую стойкость ПЭ к растрескиванию, в то время как низкомолекулярная фракция за счет образования кристаллических областей, обуславливает повышение плотности, кратковременной и длительной прочности и возрастание модуля упругости. Также низкомолекулярная фракция, которая играет роль смазки, облегчает течение расплава полимера и обеспечивает хорошую перерабатываемость бимодального ПЭ. Поэтому, хотя для него характерны низкие значения ПТР и значительная плотность, у него также наблюдаются хорошие технологические свойства. Для бимодального ПЭ характерна уникальная химстойкость и стойкость к внешним воздействиям различной природы: свету, радиации, теплу, влаге и т.п. Производство крупногабаритных и сложноконструкционных изделий из него не вызывает особых проблем при переработке на обычном оборудовании для термопластов: экструдерах, литьевых машинах и т.п. Не менее важно и то, что бимодальный ПЭ характеризуется намного большим ресурсом циклов вторичной переработки, в сравнении с другими ПЭ, что обусловлено его лучшей термостабильностью.

На сегодняшний день, бимодальные ПЭ занимают примерно 30 % всего мирового рынка ПЭВП. Области применения бимодального ПЭ расширяются с каждым днем, но наиболее массово он используется в производстве пленок, труб и выдувных изделий.

Пленки из бимодального ПЭ обладают уникальными потребительскими свойствами. Они прекрасно свариваются в широком диапазоне температур, что делает процесс сварки легким и экономичным, а высокая плотность сварного шва обеспечивает прекрасные потребительские свойства упаковки. Для пленок из бимодалов характерны отличные физико-механические показатели: прочность при растяжении в продольном и поперечном направлениях в среднем в 2,5 раза превышает установленную для обычного ПЭВП, относительное удлинение при разрыве в среднем в три раза выше, а усилие

на прокол – в два раза выше, чем у традиционных ПЭ пленок. Очень важно отметить, что уровень сопротивления ударным нагрузкам бимодалов почти в два раза выше, чем у базовых ПЭ при обычных температурах и более чем в три раза при температуре - 20 ° С, что говорит о прекрасной стойкости этих материалов к глубокой заморозке. Возможность стабильного производства пленок толщиной 15, 18 и 20 мкм делают этот материал так же экономически выгодным при расчете стоимости единицы упаковки. Основные направления использования пленок на основе бимодального ПЭ это ламинационные пленки, термосвариваемые слои, пленки для производства пакетов, выдерживающих высокие нагрузки, в том числе для упаковки удобрений и вкладыши в биг-бэги. Широко получают из бимодального ПЭ плёнки для упаковки продуктов глубокой заморозки и для упаковки продуктов питания, в том числе молока и молочных продуктов. Прекрасная термосвариваемость позволяет увеличить производительность фасовочного оборудования, а необычный внешний вид делает упаковку привлекательной. Известны плёнки из бимодального ПЭ для гигиенического и медицинского назначения: упаковка одноразовых шприцов, прокладок, производство медицинских перчаток и т.п. Пакет из плёнки на основе бимодального ПЭ толщиной 70 мкм способен выдерживать нагрузки аналогичные упаковке в 220 мкм из обычного ПЭ. Энергия затрачиваемая на сварку плёнки 220 мкм и 70 мкм существенно отличается, так же как и производительность сварочных машин при производстве пакетов толщиной 220 мкм и 70 мкм. При фактически равной цене обычного и бимодального ПЭ, использование плёнок в три раза тоньше даёт существенный экономический эффект в себестоимости единицы продукции.

Бимодальный ПЭ обладает высокой стойкостью к быстрому распространению трещин, благодаря чему он широко используется в производстве высоконапорных *труб* на рабочее давление до 12 атм. для газообразных продуктов и до 25 атм. для холодной и горячей воды. Для труб из этого материала характерна отличная стойкость к растрескиванию и ползучести, что является основным недостатком для большинства видов ПЭ. Трубы из бимодального ПЭ выдерживают значительные сдвиги грунтов при оползнях и землетрясениях, они легко свариваются на месте монтажа, имеют практически беспредельную длину после монтажа и могут выпускать с большим диаметром (до 2 метров) и длительным сроком эксплуатации (до 50 лет и более). Трубы из данного материала, вследствие высокой химической и коррозионной стойкости, а также прекрасных органолептических характеристик, могут использоваться для транспортировки химически агрессивных реагентов, пищевых продуктов и т.п.

Не менее важной областью применения бимодального ПЭ является производство разнообразных емкостей и хранилищ очень больших размеров и с меньшей толщиной стенок, чем у обычных ПЭ, методами ротационного и выдувного формования. Для этих изделий характерна прекрасная жесткость и долгосрочная стойкость к растрескиванию. Из бимодалов получают химические канистры, емкости и хранилища, автомобильные топливные баки, огромные промышленные контейнеры, ящики для пива и контейнеры для фруктов.

Также из бимодального ПЭ получают сверхпрочные ленты, нити и сетки для упаковки и перевозки различных товаров и продуктов.

Литература

1. Knuuttila H., Lehtinen A. and Pakarinen A.N. Advanced Polyethylene Technologies–Controlled Material Properties // Advances in Polymer Science.– 2004. – V. 169. – P. 13–28.
2. Syed Faisal H., Vernon William D. Status of Low Pressure PE Process Technology Licensing // Chemical Market Resources Inc. – 2002. – V. 7.– N. 6. – P. 18–27.
3. Petrochemical Processes Handbook 2005.
4. Международные новости мира пластмасс. – 2005. – №7/8.
5. Бондарчук А. Обзор мирового рынка полиэтилена // Полимеры-деньги. – 2005. –№5 (7).

УДК 678.5

Лебедев В.В.

**БІМОДАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНУ 3-ГО ПОКОЛІННЯ
(ОГЛЯД)**

У статті проведений огляд з питання одержання поліолефінів 3-го покоління – бімодальних поліетиленів. Приведені основні промислові ліцензовані технології отримання бімодальних поліетиленів за одно- і двуреакторними схемами, розглянуті особливості їх синтезу. Охарактеризовані їх основні властивості і сфери застосування.

Lebedev V.V.

**BIMODAL TECHNOLOGIES OF RECEPTION OF THIRD GENERATIONS
POLYETHYLENE (SURVEY)**

In paper the survey concerning reception of third generation polyolefins – bimodal polyethylenes is made. The basic licensed technologies of reception of bimodal polyethylenes on one-and two-reactor to circuit designs is resulted, features of their synthesis are observed. Their key properties and ranges of application are characterised.