

В настоящей работе последовательно описаны этапы разработки новой трубной марки сополимера пропилена с этиленом, вошедшей в марочный ассортимент баленов ПАО «Уфаоргсинтез» и обладающей улучшенными свойствами. Указанные этапы представляют собой подбор каталитической системы, разработку специальной рецептуры стабилизации, опытно-промышленные испытания и сертификацию на минимальную длительную гидростатическую прочность (MRS).

Вид на производственные объекты ПАО «Уфаоргсинтез»



Разработка и сертификация трубной марки балена для систем напорного водоснабжения и отопления

С. А. Заруцкий, генеральный директор, **Р. Н. Гаязова**, начальник лаборатории контроля качества продукции производства полипропилена управления по качеству, **Ю. В. Сергеев**, начальник производства полипропилена, **А. В. Моисеев**, ведущий инженер-технолог производства полипропилена, **С. Л. Ермолаев**, ведущий специалист отдела продуктового менеджмента и технической поддержки, **Е. В. Прищепова**, начальник управления по качеству (руководитель ИЦ НХПС и ООС), **А. О. Гребнева**, инженер центра научно-технологических компетенций управления по качеству, ПАО «Уфаоргсинтез» (г. Уфа)

Введение

В настоящее время полипропилен (ПП) является широко распространенным трубным полимерным материалом. За последние 10 лет в России потребление ПП для изготовления труб выросло в 3 раза; рынок полипропиленовых труб – один из самых прогрессивных. Благодаря комплексу своих характеристик, ПП-трубы составляют достойную конкуренцию трубам из полиэтилена и поливинилхлорида, а в некоторых сегментах полностью их заменяют. Немаловажно отметить также такое преимущество, как простота и низкая стоимость монтажа ПП-труб.

Основные проблемы российского рынка полимерных труб на сегодняшний день заключаются в сокращении федеральных программ по замене трубопроводов и периодическом появлении на рынке низкокачественной продукции. Однако высокая степень износа основных магистральных систем все еще является серьезным стимулятором роста [1].

На российском рынке основная доля сырья для изготовления труб принадлежит зарубежным поставщикам. Лидером в структуре импорта ПП для производства труб из статистического (стат-) сополимера пропилена с этиленом (PPR) является марка RA-130E, поставляемая на российский рынок компанией Borealis. Далее следуют компании SABIC, LyondelBasell, Inno-Comp, Hyosung и др. [2]. Но начиная с 2012 г. импорт ПП начал свой спад за счет раз-

вития внутреннего отечественного рынка полимерного сырья [1]. Важную роль в его развитии сыграли механизмы государственной программы по импортозамещению, согласно которым заменить импортные аналоги должна качественная российская продукция. В возникших условиях перед российскими производителями встала задача производства трубных марок ПП, которые бы соответствовали мировым стандартам по эффективности переработки и качеству труб. По оценке рынка полимеров в 2015 г., потребление российского ПП в сегменте труб достигло 80 тыс. т [1].

В зависимости от назначения полимерных труб в качестве сырья могут использоваться гомополимер пропилена, блок-сополимер и стат-сополимер пропилена с этиленом.

Гомополимер пропилена (PPH), активно вытесняемый блок-сополимером пропилена с этиленом (PPB), тем не менее, широко применяется для изготовления трубопроводов внутренней канализации и безнапорных гофрированных труб. В данном сегменте производства преимуществом использования ПП относительно других полимеров является его более высокая стойкость к повышенным температурам и более высокие показатели жесткости [3].

Стат-сополимер пропилена с этиленом получил распространение в производстве напорных труб горячего и холодного водоснабжения и отопления. Особенностью PPR является высокая стойкость

к воздействию горячей воды в течение длительного времени [4].

Для изготовления PPR-труб и фитингов напорного водоснабжения рекомендуется использовать материал, прошедший испытания на минимальную длительную гидростатическую прочность (MRS) согласно требованиям ГОСТ 32415 и международного стандарта ISO 12162, которые отражают современные требования к трубам и соединительным деталям из PPR, в соответствии с которыми значение MRS для них должно быть не менее 8 МПа. Расчетный срок службы трубопроводов из PPR составляет не менее 50 лет для условий эксплуатации согласно требованиям ГОСТ 32415 [5].

ПАО «Уфаоргсинтез» ориентировано на обеспечение российских потребителей полимерной продукцией и выпуск импортозамещающих марок сополимеров пропилена с этиленом. Основная часть выпускаемой полимерной продукции поставляется на внутренний рынок РФ и стран СНГ.

В ПАО «Уфаоргсинтез» проведена глубокая научно-практическая работа по улучшению свойств трубных марок ПП, в результате которой ассортимент трубного ПП пополнился следующими специальными продуктовыми решениями:

- блок-сополимеры пропилена с этиленом марок 02003M1 и 02003M1У, предназначенные для изготовления двухслойных перфорированных канализационных труб и фитингов;
- стат-сополимер пропилена с этиленом 03003M1У, который используется в качестве сырья для производства напорных труб и фитингов горячего и холодного водоснабжения и отопления.

Данные марки PPB и PPR обладают более высокими прочностными характеристиками, повышенной стойкостью к термоокислительному старению в горячей воде и повышенным временем окислительной индукции (как следствие, увеличивается срок эксплуатации готовых изделий), а также улучшенными органолептическими свойствами.

О разработке и сертификации улучшенной марки стат-сополимера PPR марки 03003M1У пойдет речь в данной статье.

1. Этапы разработки

Этапы разработки включали в себя проведение лабораторного моделирования с целью получения исходных данных для промышленного производства гомополимера, анализ влияния компонентов каталитической системы (КС) и регулятора молекулярной массы (водорода) на параметры процесса полимеризации, оценку свойств полученного в лабораторных условиях порошка ПП, разработку рецептуры стабилизации, а также наработку образцов сополимеров пропилена с этиленом при проведении опытно-промышленных испытаний.

1.1. Подбор каталитической системы в лабораторных условиях

Расширение марочного ассортимента ПП возможно за счет применения различных КС с использованием высокоэффективных титан-магниевого ка-

тализаторов IV и V поколений, которые являются более чувствительными к изменению технологических параметров и более гибкими в плане регулирования свойств получаемого полимера.

Промышленные КС IV и V поколений являются сложными соединениями, содержащими:

- катализатор полимеризации, в котором присутствует внутренний донор, влияющий на молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера;
- алюминийорганический сокатализатор полимеризации, который, связываясь с твердым катализатором, образует каталитические комплексы, являющиеся наиболее активными центрами полимеризации;
- внешний донор, являющийся регулятором изотактичности полимера [6].

Первоначальным этапом подбора КС является оценка возможности применения этой КС при производстве базовой марки гомополимера.

Технология производства блок-сополимера пропилена с этиленом состоит из следующих этапов:

- получение гомополимера пропилена в петлевом реакторе;
- получение блок-сополимера пропилена с этиленом за счет остаточной каталитической активности гомополимера в газофазном реакторе.

При производстве стат-сополимеров пропилена с этиленом в поток пропилена, поступающего непосредственно в петлевой реактор, подается этилен.

Для лабораторных исследований процесса полимеризации и испытаний произведенного гомополимера пропилена были выбраны катализаторы IV и V поколений от широко известных производителей. В составе КС использовали доноры двух видов. В дальнейшем КС, упомянутые в статье, будут обозначаться как КС I/1, КС II/2 и КС III/1, КС IV/2. Каталитическая система КС I/1 является регламентной. В данной работе все полученные результаты сопоставляются с результатами, полученными с использованием регламентной КС.

Лабораторные исследования и испытания проводили с использованием установки пробной полимеризации пропилена в несколько этапов:

- получение гомополимера пропилена на исследуемых КС в стандартных условиях процесса полимеризации с показателем текучести расплава (ПТР), соответствующим базовой марке ПП, выпускаемой предприятием;
- определение полимеризующей активности, чувствительности к водороду и внешнему донору исследуемых КС (результаты представлены на рис. 1, 2 и 3);
- наработка на установке пробной полимеризации в стандартных условиях и использованием КС I/1, КС II/2, КС III/1 и КС IV/2 порошков ПП с ПТР, соответствующим базовой марке ПП, последующие испытания и сравнение физико-механических и теплофизических свойств полученных образцов полимеров.

Стандартными условиями процесса синтеза на установке пробной полимеризации пропилена считаются следующие:

- температура полимеризации – 70 °С;
- давление полимеризации – 30 бар;
- продолжительность полимеризации – 2 ч.

При получении гомополимера пропилена на испытываемых КС в стандартных условиях процесса полимеризации было установлено, что:

- для получения полимера с базовым значением ПТР по сравнению с регламентной КС необходимо

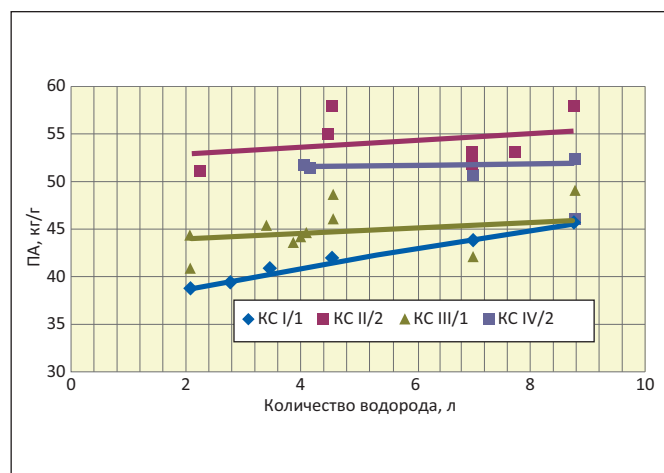


Рис. 1. Зависимость полимеризующей активности (ПА) КС I/1, КС II/2, КС III/1 и КС IV/2 от количества водорода, подаваемого в реактор

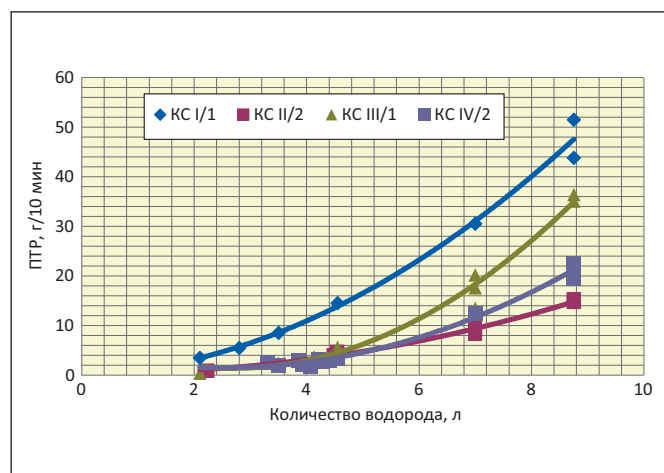


Рис. 2. Зависимость ПТР полимеров, полученных на КС I/1, КС II/2, КС III/1 и КС IV/2, от количества водорода, подаваемого в реактор

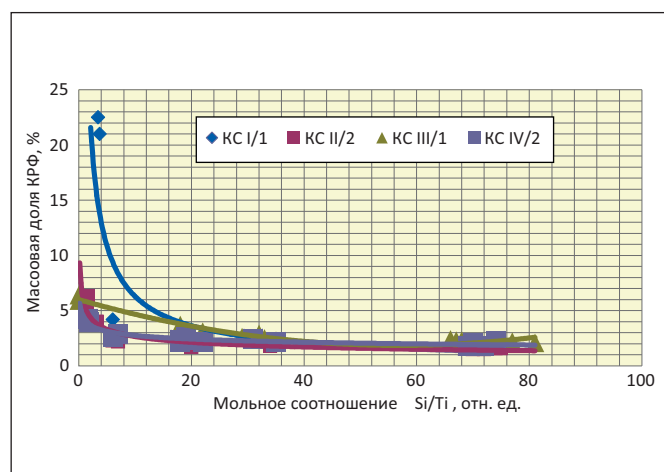


Рис. 3. Зависимость массовой доли ксилоластворимой фракции (КРФ) в полимере, полученном на КС I/1, КС II/2, КС III/1 и КС IV/2, от мольного соотношения Si/Ti

водорода в 2 раза больше в случае КС IV/2 и КС II/2 и на 80 % больше в случае КС III/1;

- массовая доля ксилоластворимой фракции (КРФ) в порошке ПП с базовым значением ПТР, полученном в стандартных условиях на КС III/1 на 20 % выше, а на КС II/2 на 20 % ниже, чем в полимере на регламентной КС, на КС IV/2 значения доли КРФ соизмеримы с регламентной КС;

- полимеризующая активность КС III/1 незначительно (на 5 %) выше, а КС IV/2 и КС II/2 на 30 % выше, чем у регламентной КС.

Исследование влияния водорода на полимеризующую активность рассматриваемых КС не выявило ее заметного изменения при увеличении количества подаваемого в реактор водорода (см. рис. 1).

При исследовании чувствительности КС к водороду подавали разное количество водорода в реактор и определяли ПТР полученного полимера (см. рис. 2). Оказалось, что наибольшую чувствительность к водороду имеет регламентная КС, поскольку требуется меньшее количество водорода для получения более высоких значений ПТР. Также было установлено, что рассматриваемые КС с донором 2 менее чувствительны к водороду, чем КС с донором 1.

В процессе исследований была также определена зависимость массовой доли ксилоластворимой фракции КС от мольного соотношения донора и катализатора – Si/Ti (по содержанию титана), т. е. фактическое влияние количества вводимого внешнего донора в КС на содержание атактической фракции полученного полимера (см. рис. 3). Полимеры, полученные на КС с донором 2, оказались более изотактичными.

Следующим этапом лабораторных исследований была наработка порошка ПП с ПТР, соответствующим базовой марке гомополимера пропилена, в стандартных условиях полимеризации на исследуемых КС. Затем были проведены испытания для оценки физико-механических и теплофизических показателей качества полученного полимера. Наработка порошка ПП составила по 3 кг на каждой КС. Полученный порошок ПП был стабилизирован по рецептуре, соответствующей базовой марке балена, с использованием смеси «Мастер». Образцы, изготовленные методом литья под давлением, после их кондиционирования в течение 40 ч были подвергнуты физико-механическим испытаниям согласно стандарту ASTM D 638 (образцы – лопатки, тип 1).

В результате проведенных испытаний было установлено, что полимеры, полученные на КС II/2, КС III/1 и КС IV/2, обладают более высокими упругопрочностными свойствами по сравнению с полимером, полученным на регламентной КС. Так, предел текучести при растяжении образцов на КС III/1 и КС IV/2 оказался выше примерно на 5 %, модуль упругости при изгибе образцов на КС II/2, КС III/1 и КС IV/2 – выше приблизительно на 5, 15 и 25 % соответственно, ударная вязкость по Изоду образца с надрезом (при 23 °С) на КС IV/2 – выше примерно на 10 %, чем у образцов на регламентной КС.

1.2. Разработка специальной рецептуры стабилизации

Разработка рецептур стабилизации для получения полимера с необходимыми свойствами для изготовления труб была проведена одним из европейских институтов полимерного направления.

Базовая регламентная рецептура стабилизации PPR, которая ранее применялась в ПАО «Уфаоргсинтез», имела ряд недостатков, существенно снижавших свойства готовых изделий. К ним относятся пониженное время окислительной индукции, отсутствие гидролитической стойкости в водной среде и наличие незначительных посторонних запахов у изделий. Поэтому основные усилия при оптимизации данной рецептуры предполагалось направить на увеличение срока службы изделий при контакте с водой и улучшение органолептических свойств. Специалистами института были предложены четыре различные рецептуры стабилизации PPR, которые прошли соответствующие испытания на специализированной площадке института с получением положительных результатов. Образцы для испытаний на высокотемпературное старение в автоклаве (толщина образцов – 1 мм), предназначенные для определения их длительной термостабильности, были изготовлены литьем под давлением на основе порошка PPR, полученного в производстве полипропилена ПАО «Уфаоргсинтез».

Результаты сравнительных испытаний на гидролитическую стойкость образцов с предложенными рецептурами и с базовой рецептурой (№ 1) представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что наилучшие показатели достигнуты при испытаниях образцов ПП с рецептурой стабилизации № 3, так как при этой рецептуре наблюдается наибольшее время до момента окисления образцов, которые предварительно были выдержаны в воде в течение 12 и 24 недель при температуре 95 °С. В соответствии с полученными данными было решено для дальнейших опытно-промышленных испытаний использовать рецептуру стабилизации № 3.

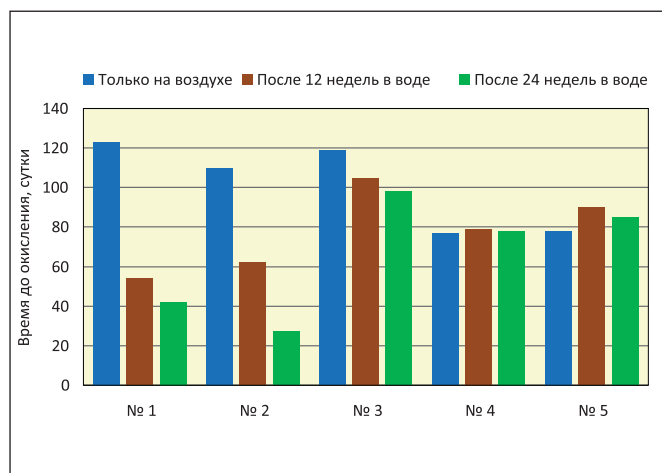


Рис. 4. Результаты сравнительных испытаний на старение в печи при 135 °С образцов PPR с базовой (№ 1) и исследуемыми (№ 2–5) рецептурами стабилизации после предварительной выдержки в воде при 95 °С в течение 0, 12 и 24 недель

1.3. Опытно-промышленные испытания на производстве полипропилена ПАО «Уфаоргсинтез»

Опытно-промышленные испытания в производстве полипропилена ПАО «Уфаоргсинтез» осуществлялись на КС I/1, КС II/2 и КС III/1, КС IV/2 при производстве стат-сополимера пропилен с этиленом с улучшенными свойствами. Для этих целей было наработано по 3–4 партии PPR на каждой каталитической системе, после чего определены физико-механические, теплофизические, термические характеристики полученных полимеров, а также их полидисперсность и ММР.

Экспериментальные данные подтвердили возможность производства новой трубной марки ПП. Так как окончательно вопрос о включении в ассортиментный план с оценкой экономической целесообразности производства улучшенной марки PPR на той или иной КС может быть решен только после получения положительных отзывов от переработчиков данной марки, то наработанные опытные партии PPR были отправлены потребителям для оценки качества полимера при изготовлении труб.

Некоторые из технологических испытаний полимера, полученного на КС III/1 и КС IV/2, дали неудовлетворительные результаты, связанные с проблемами при экструзии, низким качеством поверхности труб, сколами при подготовке труб к сварке. Их возможная причина – неоднородность морфологической структуры и реологических свойств полимера на данных КС. Очевидно, для устранения вышеперечисленных дефектов необходимо оптимизировать режим технологического процесса получения PPR на КС III/1 и КС IV/2.

Технологические испытания полимера, полученного на КС II/2, прошли успешно, о чем свидетельствуют положительные отзывы от потребителей. Таким образом, для производства стат-сополимера пропилен с этиленом, предназначенного для изготовления труб горячего и холодного водоснабжения и отопления, было решено использовать КС II/2 и разработанную улучшенную рецептуру стабилизации.

1.4. Испытания на минимальную длительную гидростатическую прочность и гигиеническую безопасность

Для подтверждения качества выпускаемой трубной марки PPR и возможности ее использования в производстве напорных труб предприятием было принято решение о прохождении добровольной сертификации на минимальную длительную гидростатическую прочность (MRS). Испытания труб, изготовленных методом экструзии, проводились в период с февраля 2016 г. по март 2017 г. по методикам, отвечающим требованиям международного стандарта ISO 9080. В таблице представлены полученные в ходе испытаний значения MRS для трубной марки ПП 03003M1У. Эти значения могут использоваться в качестве исходных параметров при расчетах сроков эксплуатации конкретных трубопроводов в системах водоснабжения и отопления.

Результаты испытаний ПП марки 03003M1У на минимальную длительную гидростатическую прочность (MRS) и прогнозируемые сроки эксплуатации труб из данного ПП при различных температурах

| Температура, °С | Срок эксплуатации, годы | MRS, МПа | |
|-----------------|-------------------------|-----------------|----------------|
| | | σ_{LTHS} | σ_{LPL} |
| 20 | 50,0 | 9,46 | 8,38 |
| 70 | 48,9 | 3,32 | 2,91 |
| 95 | 3,91 | 2,77 | 2,44 |
| 110 | 0,98 | 2,50 | 2,20 |

Примечание. σ_{LTHS} и σ_{LPL} – соответственно 50%-й и 97,5%-й нижний доверительный предел прогнозируемой длительной прочности.

Таким образом, бален 03003M1У, производимый ПАО «Уфаоргсинтез», успешно прошел испытания на минимальную длительную гидростатическую прочность (MRS) со значением MRS, равным 8 МПа.

По результатам испытаний фирмой Eхова представлен отчет о соответствии балена 03003M1У требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления напорных труб горячего и холодного водоснабжения и отопления с классификацией по ISO 12162.

Одним из основных требований, предъявляемых к полимерным материалам для изготовления трубопроводов, является их гигиеническая безопасность при использовании в водопроводных системах. Питьевая вода, длительное время находящаяся в таких трубопроводах, не должна изменять своих вкусовых качеств и иметь посторонние запахи. В соответствии с российскими требованиями, все материалы, применяемые для изготовления трубопроводов, транспортирующих питьевую воду, должны быть разрешены для указанного применения органами здравоохранения [5].

Пробы балена 03003M1У были отправлены для проведения независимых испытаний в федеральное бюджетное учреждение здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Башкортостан» для оценки гигиенической безопасности. В представленном протоколе лабораторных испытаний были отражены результаты органолептических и токсиколого-гигиенических исследований, в соответствии с которыми все показатели находятся в пределах значений, установленных соответствующими нормативными документами. Посторонних запахов и привкуса водной вытяжки не обнаружено.

Выводы

В результате проведенных лабораторных и промышленных испытаний подобрана оптимальная КС для производства стат-сополимера PPR. Разработана специальная рецептура стабилизации, улучшающая гидролитические и органолептические свойства, а также увеличивающая срок эксплуатации готовых изделий за счет повышения стойкости к термоокислительному старению в горячей водной среде и времени окислительной индукции полимера.

Подобранные КС и рецептура стабилизации в совокупности обеспечивают необходимые прочностные характеристики полимеру, предназначенному для изготовления труб горячего и холодного водоснабжения и отопления.

В соответствии с российскими требованиями для изготовления напорных труб и фитингов из PPR должен использоваться материал с минимальной длительной гидростатической прочностью (MRS) не менее 8 МПа [5]. Этим требованиям полностью удовлетворяет стат-сополимер ПАО «Уфаоргсинтез» марки 03003M1У, который успешно прошел сертификацию на MRS.

Получено также положительное заключение испытаний на гигиеническую безопасность балена 03003M1У, что дает право использовать данный материал в системах водоснабжения.

Итогом проделанной научно-практической работы стало расширение продуктовой линейки ПАО «Уфаоргсинтез» за счет внедрения в производство полипропилена новой марки балена 03003M1У для изготовления напорных труб горячего и холодного водоснабжения и отопления со значением MRS 8,0 МПа.

Литература

1. Полипропилен. Полиэтилен. Специальное исследование рынка для ПАО АНК «Башнефть». – 2016.
2. Без напора – труба! (по материалам компании INVENTRA) // Полимерные трубы. – 2016. – № 2 (52). – С. 44–49.
3. Пуце В. Технологии и материалы. Информационное письмо // Полимерные трубы. – 2015. – 2 (48). – С. 40–41.
4. Бухин В. Е., Кунцэ Р. А. Трубопроводы напорные из полипропилена для систем водоснабжения, отопления и технологических трубопроводов // Трубопроводы и экология. – 2007. – № 1. – С. 20–22.
5. ГОСТ 32415-2013 «Трубы напорные из термопластов и соединительные детали к ним для систем водоснабжения и отопления».
6. Ионов А. Р., Дудченко В. К., Трубоченко А. А. и др. Промышленные испытания новой модификации титан-магниевого катализатора полимеризации пропилену // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – № 3. – С. 110–115.



**ПАО «Уфаоргсинтез»,
450037, Уфа, Республика Башкортостан.
Тел.: +7 (347) 249-49-11,
+7 (347) 269-63-74, +7 (347) 249-49-20.
E-mail: Info.uos@bashneft.ru**

Development and Certification of a Balen Pipe Grade for Pressurized Water and Heating Systems

S. Zarutskiy, R. Gayazova, Yu. Sergeev, A. Moiseyev, S. Yermolayev, Ye. Prishchepova, A. Grebneva

This publication contains a description of successive phases in the development of a new ethylene-propylene copolymer pipe grade that belongs to the product mix of balens produced at Ufaorgsintez PJSC and features enhanced properties. The above phases include the selection of a proper catalyst system, development of a special stabilization formulation, experimental testing, and certification for minimum required strength (MRS). ■