

В.С. Осипчик

Доктор технических наук, Профессор, Заведующий кафедрой переработки пластмасс
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТРУБ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ОТОПЛЕНИЯ.

The operational properties of silan and peroxid crosslinkable polythene are considered and the influence of structure of a three-dimensional grid on this properties is established. Experimentally confirmed, that pipes made by silan crosslinked method can be maintained at higher temperatures and pressure and have the greater durability.

Рассмотрены эксплуатационные свойства силанольно- и перекисно-сшитого ПЭ и установлено влияние структуры трехмерной сетки на эти свойства. Экспериментально подтверждено, что трубы изготовленные из силанольно-сшиваемого полиэтилена имеют повышенную устойчивость к температуре и давлению, а также увеличенный срок службы.

Сшитые полиэтилены находят все большее применение в современных системах полимерных трубопроводов горячего водоснабжения и отопления благодаря повышенной устойчивости к температуре и давлению в сочетании с увеличенным сроком службы.

Трехмерная структура может быть достигнута в процессе радиационного (РЕХ-с), перекисного (РЕХ-а) или силанольного (РЕХ-в) сшивания. Два последних способа получения сшитого полимера имеют существенные преимущества в условиях эксплуатации при повышенных температурах и давлениях, присущих системам отопления.

Изменения в свойствах полиэтилена в результате сшивания (повышенная устойчивость к температуре и давлению, снижение температуры хрупкости и увеличение стойкости к растрескиванию под напряжением, способность восстанавливать форму после деформирования, долговечность) имеют общую причину, которая заключается в увеличении содержания проходных цепей, способствующих диссипации напряжений в аморфно-кристаллическом полимере за счет повышения силы связи между кристаллическими образованиями.

Однако в зависимости от способа получения, сшитые ПЭ различаются плотностью образующейся трехмерной структуры, природой узлов, межузловых фрагментов и их кинетической гибкостью, что приводит к различию в эксплуатационных характеристиках.

По данным набухания образцов сшитого полиэтилена в орто-ксилоле рассчитаны среднечисленные молекулярные массы цепей между узлами сетки M_c и концентрация отрезков молекулярных цепей в единице объема полимера $-N_c$.

Результаты приведены в таблице №1

Структурные параметры сетки по данным набухания сшитого ПЭ.

Таблица 1

Материал	Степень набухания, %	M_c , г/моль	N_c , $(\text{см}^3)^{-1} \cdot 10^{20}$	Степень сшивки, %
РЕХ-а	30,8	576	10	83
РЕХ-в	28,1	415	13	68

Для РЕХ-в наблюдается большая плотность сетки (примерно на 30%) по сравнению с РЕХ-а при меньшей степени отверждения.

Повышение плотности сетки приводит к уменьшению газопроницаемости, в результате снижения гибкости цепных молекул и обеднения конфигурационного набора, влияющих на энтропию активации диффузионного переноса, повышает химическую стойкость полимера и его прочность, приводит к меньшей деформируемости изделий под нагрузкой.

На рис. 1 и 2 представлены значения прочности и относительного удлинения при разрыве при различных температурах испытания.

Рисунок 1. Изменение прочности при разрыве от температуры испытания образцов сшитого ПЭ.

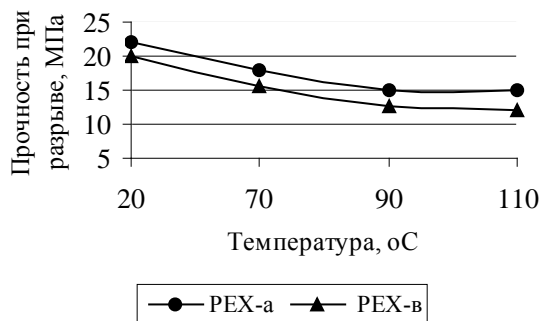
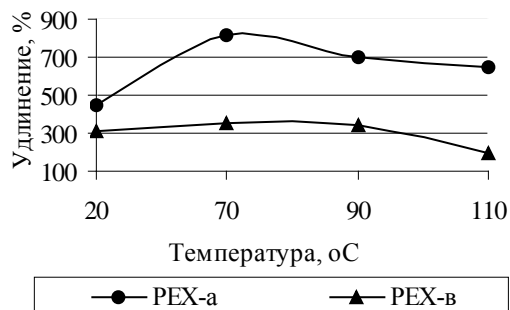


Рисунок 2. Изменение относительного удлинения при разрыве от температуры испытания образцов сшитого ПЭ.



Как следует из приведенных данных, для образцов PEX-a наблюдается рост удлинения при повышении температуры до 70⁰C, а затем эластичность мало меняется вплоть до 110⁰C, причем деформация образцов при комнатной температуре значительно выше, чем PEX-b. Перекисно- и силанольно-сшитый полиэтилены обладают близкими значениями прочности, однако PEX-a имеет значительную деформируемость уже при 70⁰C (величина относительного удлинения возрастает более, чем в 2,5 раза), тогда как для образцов PEX-b величина относительного удлинения практически сохраняется постоянной вплоть до 90⁰C, а затем даже снижается, что вероятно связано с дополнительным сшиванием полимера.

Большая деформируемость наблюдалась для перекисносшитого полимера и в условиях, приближенных к эксплуатационным. Так как трубы предназначены для длительной работы с теплоносителем при повышенных температурах, нами проведены длительные испытания с фиксацией изменения деформационно-прочностных характеристик образцов, вырезанных из труб PEX-a и PEX-b, в процессе кипячения их в воде.

Результаты испытаний приведены на рис. 3 и 4.

Рисунок 3. Изменение относительного удлинения при разрыве образцов труб PEX-a и PEX-b от времени кипячения в воде.

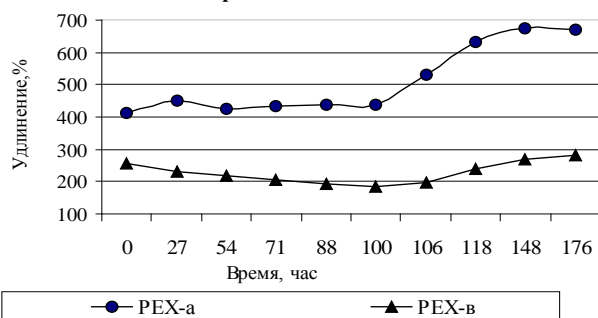
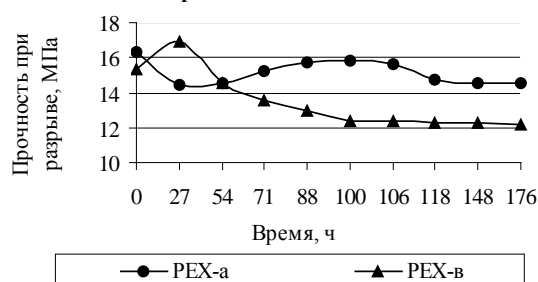


Рисунок 4. Изменение прочности при разрыве образцов труб из PEX-a и PEX-b от времени кипячения в воде.



Из приведенных данных следует, что для PEX-b величина относительного удлинения при разрыве от времени кипячения образцов в воде изменяется в пределах 200 – 300%, при этом прочность несколько возрастает в первые 20 часов, а затем несколько снижается и в дальнейшем ее значения стабилизируются.

Это связано с тем, что в процессе длительного воздействия температуры и воды для PEX-b возможно протекание химических реакций гидролиза и конденсации не прореагировавших в результате гидротермической обработки метоксильных и гидроксильных групп, а также процессов разрыва и рекомбинации связей в результате термической деструкции.

Сшивание композиции может вызвать рост внутренних напряжений, приводящих к разрыву наиболее напряженных связей в аморфных зонах полимера.

Для образцов РЕХ-а при увеличении времени термообработки до 100 часов величина относительного удлинения незначительно изменяется (в пределах 400-450%), однако оставаясь в 1,5 – 2 раза выше по сравнению с РЕХ-в. Повышенная прочность при разрыве образцов РЕХ-а, по сравнению с РЕХ-б, связанная с ориентацией макромолекул в процессе растяжения, приводит к замедлению релаксационных процессов и накоплению остаточных деформаций, что безусловно сокращает срок службы готового изделия – трубопроводы систем холодного / горячего водоснабжения и отопления. Более того, данное свойство приводит к снижению значения допустимых стрессовых (пиковых) нагрузок.

Существенные изменения показателей для РЕХ-а наблюдали после 100 часов испытания: резкий рост деформируемости для РЕХ-а (более чем в 1,5 раза) при некотором снижении прочностных показателей, что вероятно связано с превалированием деструктивных процессов, сопровождающихся ростом водопоглощения и усилением пластифицирующего действия воды, ослабляющего межмолекулярное взаимодействие в системе.

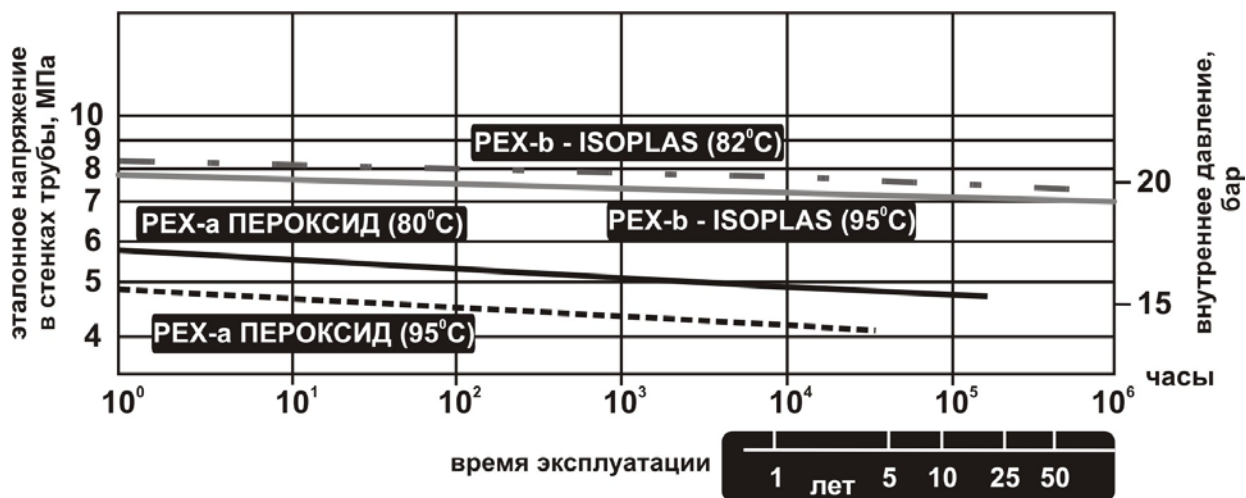
Таким образом, резкое повышение эластичности РЕХ-а при повышении температуры делает проблематичным его использование при температурах свыше 80⁰С.

Представленное заключение о преимуществе силанольного сшивания подтверждается данными, полученными при испытании готовой продукции.

Давление разрушения труб из РЕХ-в в 1,3 раза выше, чем для труб из РЕХ-а. РЕХ-в демонстрирует лучшую устойчивость к воздействию высоких температур при высоком давлении теплоносителя, что отражается на его сроке службы - трубы из РЕХ-в могут эксплуатироваться при температурах 95⁰С в течение более 50 лет, тогда как срок службы труб из РЕХ-а при внутреннем давлении в 1,5 раза ниже составляет 6-8 лет.

На рис.5 представлены номограммы расчетного срока службы полимерных трубопроводов на основе РЕХ-а и РЕХ-в.

Рисунок 5. Номограмма расчетного срока службы трубопроводов из РЕХ-а и РЕХ-в



Технология получения труб из РЕХ-в проще по сравнению с другими методами, а высокие свойства данного материала при высоких температурах обеспечивает возможность его широкого использования в горячем водоснабжении и отоплении.