

ЕВОЛЮЦІЯ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ У ПРОЦЕСІ СПОРУДЖЕННЯ ГАЗОПРОВІДІВ

¹Л.С. Шлапак, ¹М.В. Панчук, ¹О.О. Сеніч, ²П. Верееке

¹ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел.(0342) 506612,
e-mail: ztk@nuing.edu.ua

²Гентський університет, Sint-pietersnieuwstraat, 25, B-9000, Ghent, Belgium,
tel. +32 92643033, e-mail: aoc@UGent.be

Узагальнено властивості трубних марок поліетилену, зображено їх еволюційний розвиток. Проведений аналіз засвідчив, що поліетилен марки ПЕ 100 володіє найвищими експлуатаційними параметрами порівняно з іншими поліетиленовими матеріалами та має найбільшу перспективу використання у процесі спорудження газопроводів.

Обобщены свойства трубных марок полиэтилена, показано их эволюционное развитие. Проведенный анализ показал, что полиэтилен марки ПЕ 100 обладает самыми высокими эксплуатационными параметрами по сравнению с другими полиэтиленовыми материалами и при сооружении газопроводов имеет наибольшую перспективу использования.

General the characteristics of the polyethylene pipe types are generalized. their evolutionary development is described. The given analysis showed that polyethylene of the type PE 100 has the highest exp functional results in comparison with other polyethylene materials/ It has the highest prospective of usage in pipeline construction.

Полімерні матеріали є оптимальними для сучасних трубопровідних систем. Вони найкраще поєднують такі властивості: тривалий термін експлуатації; стійкість до тиску та температури; корозійну стійкість до зовнішнього та транспортованого середовища; високу еластичність та ударну міцність; низьку газопроникність; простоту та надійність з'єднання; технологічність та економічність у виготовленні як самих труб, так і з'єднувальних деталей до них; низьку трудомісткість монтажу. Тому на сьогоднішній день труби з полімерних матеріалів займають провідне місце в багатьох галузях промисловості та житлово-комунальному господарстві.

Поліетилен – оптимальний матеріал для газопровідних систем з тиском до 1,2 МПа. Інші полімерні матеріали за своїми технологічними, фізико-механічними та ціновими параметрами, поки що не можуть скласти конкуренції трубам з поліетилену.

Поліетилен – це термопласт, який отримують шляхом полімеризації продуктів переробки нафти в середовищі газу етилену C_2H_4 . При цьому молекули етилену полімеризуються у високомолекулярну сполуку – поліетилен $[-CH_2-CH_2-]_n$.

Для сповільнення старіння матеріалу та захисту його від сонячної радіації, яка негативно впливає на довговічність полімерів, в поліетилен додають світлостабілізатори, зокрема сажу (до 2,5%), що надає поліетилену та виробам із нього традиційного чорного кольору та підвищує стійкість матеріалу до сонячного випромінювання.

Існує два способи виробництва поліетилену: за високого тиску отримують поліетилен низької густини, а за низького – високої та середньої густини. Оскільки міцність поліетилену

низької густини в 2-3 рази менша, ніж поліетилену високої густини, його використання для напірних трубопроводів обмежується малими діаметрами та областями застосування, що визначають високу гнучкість трубок. У газорозподільних мережах поліетилен низької густини не використовують.

Трубі марки поліетилену пройшли складний еволюційний шлях [1, 2]. До 1971 року промисловість виробляла тільки поліетилен високої густини. Лінійний гомополімер складається тільки з етиленових ланок, які добре кристалізуються. Його густина може сягати 965 кг/м^3 . Відомо, що зі збільшенням густини полімеру зростає його модуль пружності та короткочасна стійкість до внутрішнього тиску і зменшується плинність. Із такого матеріалу ПЕ-63 були отримані перші напірні газові труби. За достатньо високої короткочасної міцності гомополімер володіє низькою стійкістю до розтріскування, і внаслідок зміни характеру руйнування (тобто переходу від пластичного до крихкого) різко знижуються міцнісні властивості у разі його тривалої експлуатації. Значення MRS, що характеризує тривалу міцність і використовується для розрахунку робочого тиску трубопроводів складало 6,3 МПа. Цим значенням характеризуються труби із поліетилену марки ПЕ 63.

Потреба у підвищенні стійкості до розтріскування та в уникненні переходу від пластичного до крихкого руйнувань у межах часу експлуатації призвело до створення поліетилену другого покоління.

За рахунок введення в процесі синтезу співмономерів, що утворюють на макромолекулах поліетилену бокові відгалуження, вдалося різко збільшити стійкість полімеру до розтріскування та збільшити HRS до 8,0 МПа. Але при цьому

знизились короткотермінова міцність, модуль пружності та стійкість до швидкого поширення тріщини, що робить неможливим використання цього поліетилену для виробництва газопровідних труб, що працюватимуть під тиском понад 6 атм.

Поєднання високої короткотермінової міцності та високої стійкості до розтріскування отримали шляхом створення, поліетилену з бімодальним молекулярно-масовим розподілом (ММР) – поліетилену третього покоління. За рахунок цілеспрямованого проведення технологічного процесу отримують дві яскраво виражені групи макромолекул – довго- та коротколанцюгові. При цьому співномер вводиться у високомолекулярну частину полімеру, що забезпечує високу стійкість до розтріскування поліетилену. Низькомолекулярна частина полімеру утворює кристалічні області, за рахунок яких збільшується густина, короткотермінова та тривала мінімальна міцність – MRS 10,0 МПа та зростає модуль пружності. Полімер має високу стійкість до швидкого поширення тріщини, тому за даним показником немає перешкод для виробництва труб на робочий тиск до 1,2 МПа для газових труб та до 2,5 МПа – для водопровідних.

Тепер розглянемо, чому поліетилен марки PE 100 руйнується інакше, ніж PE 63 і PE 80, тобто повільніше і при більшому напруженні. Під дією внутрішнього тиску поліетиленова труба піддається двом видам руйнування: пластичному – за високого напруження, що діє протягом короткого часу, та крихкому. При пластичному руйнуванні довгі молекули аморфної "фази" поступово розплутуються, кристаліти починають ковзати один відносно одного, поступово втрачаючи контакт до моменту розриву. Границя плинності визначається густиною (вона більша у PE 100), а після його настання довгі ланцюжки і розгалуження перешкоджають ковзанню молекул, уповільнюючи руйнування.

У ході руйнування, навпаки, навантаження невеликі, але тривалі, тому труба не деформується. Руйнування виникає в кристалічній області, напруження концентруються на кінці мікротріщини, і вона росте. Чим вища температура, тим ріст тріщини прискорюється. Вода його не пришвидшує, тобто не може проникнути в тріщину через високий поверхневий натяг, але якщо додати змочуючий агент, вода буде діяти, як клин між аморфною та кристалічною "фазами" PE. Краї мікротріщини, що зростає, стягують волоконця – фібрили, кожна із яких являє собою пучок із сотні довгих ланцюжків аморфної фракції. Володіючи здатністю руйнуватись тільки за пластичним механізмом, вони блокують ріст тріщини, зменшуючи кут розриву та концентрацію напружень на кінці тріщини.

В бімодальному поліетилені марки PE 100 обидві групи молекул відіграють свою позитивну роль: короткі ланцюжки, кристалізуючись, забезпечують високу стійкість до напружень на кінці тріщини, довгі – сприяють утворенню сповільнюючих ріст тріщин фібрил, а їх бокові відгалуження, діючи як щітка, не дають фібри-

лам розтягуватись. Крім того, довгі ланцюжки зв'язують кристаліти між собою, покращуючи механічні властивості матеріалу.

Порівняльні характеристики фізико-механічних властивостей поліетиленів марок PE 63, PE 80 та PE 100 представлені в таблиці 1 [3]. В даний час для спорудження розподільних газопроводів в Україні використовують труби з поліетилену марок PE 80 і PE 100, що виготовляються згідно ДСТУ В.2.7-73-98 «Труби поліетиленові для подачі горючих газів. Технічні умови». Цим стандартом передбачається виготовлення труб із зовнішнім діаметром від 16 до 400 мм, стандартним розмірним співвідношенням SDR 17,6 (для газопроводів робочим тиском до 0,3 МПа) та SDR 1 (до 0,6 МПа).

В Євросоюзі трубні марки полімерів класифікують згідно з Міжнародними стандартними ISO 12162 і ISO 9080. Згідно з цими нормативними документами безпека використання газових труб оцінюється за трьома рівнозначними критеріями:

- мінімальна тривала міцність MRS, МПа;
- стійкість до повільного росту тріщини ECCR, МПа;
- стійкість до швидкого росту тріщини, RCP, МПа.

MRS визначається за залежністю стійкості до внутрішнього тиску і часу його дії на основі методу екстраполяції на потрібний термін служби газопроводу, згідно зі стандартом ISO 9080. Випробовування на трубних зразках, навантажених внутрішнім тиском, який створює в стінці трубопроводу напруження заданого рівня. Для отримання повної температурно-часової залежності міцності поліетилену випробовування проводять за температур 20, 60 і 80°C, при цьому мінімальний час випробовування з руйнування зразків повинен складати не менше 9000 год.

За результатами проведених випробовувань та їхньої статистичної обробки повинні бути отримані:

- а) рівняння тривалої міцності виду:

$$\lg t = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \cdot (\lg \sigma) + \frac{C_4 \cdot (\lg \sigma)}{T},$$

де: t – час руйнування, год.;

T – температура, °K;

σ – кільцеві напруження, МПа;

$C_1 \dots C_4$ – коефіцієнти рівняння.

б) середнє значення тривалої гідростатичної міцності σ_{LTHS} (*Mean*) для заданої температури і часу;

в) нижній довірчий інтервал тривалої гідростатичної міцності $\sigma_{LPL} = \sigma(T, t, 0.975)$ з 97,5% рівнем ймовірності за заданої температури T і часу екстраполяції t .

Отримане значення σ_{LPL} використовується для визначення тривалої міцності трубної марки поліетилену та її класифікації за MRS мінімальної тривалої міцності [4]. Значення мінімальної тривалої міцності для різних марок поліетилену наведено в табл. 2.

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості поліетиленів, що використовуються для виробництва труб

Показник	Марка поліетилену		
	ПЕ 63	ПЕ 80	ПЕ 100
Густина, кг/м ³	953-959	941-958	949-965
Показник плинності розплаву, 5 кг/10 хв, 190°C	0,3-1,4	0,3-1,4	0,3-0,6
Відносне подовження при розриві, %	>350	>500	>500
Межа плинності при розтягуванні, МПа	>19	>15	>20
Модуль пружності при розтягуванні, МПа	800	1000	1300-1400
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	0,35-0,38		
Коефіцієнт лінійного теплового розширення, мм/(м·К)	0,19	0,18-0,19	0,19
Температура плавлення, °С	125-135	125-135	125-135
Температура деструкції, °С	260-270	260-270	260-270
Температура крихкості, °С	- 70	- 70	- 70

Таблиця 2 – Тривала міцність поліетилену по класифікації MRS [5]

Марки поліетилену	MRS, МПа	Тривала міцність, МПа	Максимальний тиск (MOP) у трубах SDR 11 за коефіцієнта запасу міцності c=2,0
ПЕ 63	6,3	6,3-7,99	0,63
ПЕ 80	8,0	8,0-9,99	0,80
ПЕ 100	10,0	10,0-11,19	1,0

Таблиця 3 – Порівняльна характеристика нормативних параметрів різних марок поліетилену та вимог асоціації ПЕ 100 плюс [6]

Властивості	Норма ISO 4437, EN 1555		Вимоги асоціації ПЕ 100+
	ПЕ 80	ПЕ 100	
Стійкість за постійного внутрішнього тиску при 20°C, не менше	100 годин при 10,0 МПа	100 годин при 12,4 МПа	200 годин при 12,4 МПа
Стійкість до повільного розтріскування тріщини при 80°C та внутрішньому тиску 0,92 МПа, не менше	165 годин при 4,0 МПа	165 годин при 4,6 МПа	500 годин при 4,6 МПа
Стійкість до швидкого поширення тріщин при 0°C, критичний тиск, не менше	MOP/ 2,4 P _c =4 атм	MOP/ 2,4 P _c =24 атм	1,0 МПа

У звичайних умовах поліетилен поводить себе як пластичний матеріал. Але під невеликим тиском за тривалої експлуатації чи наявності поверхневих дефектів може відбуватися утворення або повільний ріст тріщини, що здатне викликати розрив труби задовго до закінчення прогнозованого періоду експлуатації.

Ця властивість визначається особливостями молекулярної та надмолекулярної структури полімера і залежить від середньої молекулярної маси, ММР, частки співмономера та його розподілення. Оскільки в мікротріщині постійно утворюються нові фібрили, що поглинають напруження, процес росту тріщини може продовжуватись роками, особливо у випадку ПЕ 100. Тому був розроблений так званий „нотч-тест”. Для цього на зразку роблять 4 надрізи на 20% його товщини, а потім випробовують його на внутрішній тиск при 80°C. Хоча між регресивною кривою та показником „нотч-тесту” точної кореляції не встановлено, цей метод використовують для швидкого контролю властивостей отриманого поліетилену.

Для оцінки стійкості поліетиленових труб до швидкого росту тріщини використовують повномасштабний та лабораторний методи досліджень. Обидва методи ґрунтуються на визначенні критичного тиску P_c, нижче якого ріст тріщини зупиняється, а вище – відбувається повне руйнування зразка.

На даний час кращі європейські виробники поліетилену разом з акредитованими в області випробовування труб та полімерів лабораторіями об'єдналися в «Асоціацію ПЕ 100 плюс». Підприємства, що входять до складу асоціації, добровільно взяли на себе обов'язки виробляти поліетилен з параметрами, які суттєво перевищують вимоги світових стандартів (табл. 3).

Підбиваючи підсумки, відмітимо, що поліетилен марки ПЕ 100 має низку переваг над ПЕ 80. ПЕ 100 витримує більші робочі тиски та має більший запас міцності, що дає змогу заощаджувати на товщині стінки труби та збільшувати її пропускну здатність.

Технічні характеристики поліетиленових труб, що використовуються під час спорудження трубопроводів, невинно підвищуються внаслідок використання нових марок сировини [7]. Незважаючи на те, що технологія піддавалась суттєвим вдосконаленням, все ж залишається великий потенціал для подальшого розвитку.

Література

1 Каргин В.Ю. Полиэтиленовые газовые сети. Материалы для проектирования и строительства / Каргин В.Ю., Бухин В.Е., Волинов Ю.И. // Приволжск книгоиздательство, 2001. – 400 с.

2 Шурайц А.Л. Газопроводы из полимерных материалов: Пособие по проектированию, строительству и эксплуатации / Шурайц А.Л., Каргин В.Ю., Волинов Ю.И // Издательство "Журнал "Волга XXI век", 2007. – 612 с.

3 Круп'як І. М. Інженерні мережі з полімерів: посібник / І. М. Круп'як – Львів: ЕКО інформ, 2008. – 372 с.

4 Горилловский М. Трубная марка полиэтилена ПЕ 100. Основные технические требования и их развития. / М. Горилловский, И Гвоздов // Полимерные трубы. – 2008. – № 4. – С. 47-50.

5 Расщепкин А.К. Длительная прочность полиэтиленовых труб для систем газоснабжения / Расщепкин А.К., Сергеев С.М., Глухова О.В. // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело", 2005.

<http://www.orgbus.ru/authors/Raschepkin/Raschepkin - 2.pdf>.

6 Альперн В. Д. Что следует знать о трубном полиэтилене / Альперн В. Д. // Инженерные сети из полимерных материалов. – 2002. – № 2. – С. 5-9.

7 Зайцев К. Трубы из композитов / Зайцев К. // Инженерные сети из полимерных материалов. – 2003. – № 1. – С.42 – 47.

*Стаття поступила в редакційну колегію
19.12.08*

*Рекомендована до друку професором
В. Я. Грудзом*