

Особенности полимерных труб

К. Бондаренко

Полимерные трубы стали настоящей революцией в тепло- и водоснабжении. Они обладают высокой коррозионной стойкостью, малым гидравлическим сопротивлением, небольшим весом, удобством монтажа, невысокой стоимостью, длительным сроком эксплуатации... Известные недостатки (низкая температурная стойкость, малое рабочее давление, газопроницаемость, большое линейное тепловое расширение...) последовательно устраняются, благодаря развитию технологий производства и монтажа полимерных труб. Предложения на отечественном рынке полимерных труб для систем водоснабжения и отопления существенно отличаются по новизне, качеству и ценам. Как сделать осознанный выбор?

На рынке Украины сейчас представлены практически все виды труб в чрезвычайно широком спектре предложений: и по системам, и по производителям, и по цене. В отличие от отечественного рынка, европейский рынок давно устоялся, и тенденции на нем вполне стабильны. По данным компании KWD-Globalpipe, см. рис.1, предпочтение в Европе отдано трубам из меди и металлополимерным трубам, хотя в первую тройку также входят трубы из сшитого полиэтилена PEX. В Европе трубы PEX произ-

водятся и эксплуатируются уже более 30 лет и прочно заняли лидирующие позиции на рынке.

В последние 3-4 года украинский рынок полимерных труб малых диаметров (16–40 мм) наполнился предложениями труб из сшитого полиэтилена (PEX) различного качества и стоимости от многих поставщиков. Так ли хорошо мы понимаем особенности производства и, соответственно, технические, физические и химические свойства этих трубопроводов? Можем ли мы однозначно сказать, какой тип сшитого полиэтилена или металлопластика лучше, хуже или они все примерно одинаковы?

Подавляющее число западных производителей имеет многоэтапную и совершенную систему контроля качества, позволяющую выпускать продукцию постоянного соответствия стандарту, а не только в пределах опытной партии. Такая система охватывает контроль качества сырья, технологии производства, хранения, транспортировки. В частности, во время производства осуществляется автоматический контроль геометрии труб и фитингов, что зачастую отсутствует у производителей из третьих стран.

Отечественному покупателю полимерных труб для горячего водоснабжения и отопления

обычно приходится выбирать между трубами из полипропилена, сшитого полиэтилена (PEX) и металлополимерными трубами (PEX-Al-PEX). Широко распространенные на нашем рынке полипропиленовые трубы в последние годы все более активно вытесняются трубами из сшитого полиэтилена.

Что такое PEX?

Различные методы сшивания полиэтилена первоначально разрабатывались с целью повышения рабочей температуры изделий из полимеров. Однако, процессы сшивания позволяют улучшить и другие характеристики полимеров, такие как:

- уменьшение деформации под нагрузкой дает улучшенные характеристики на разрыв/излом при механическом напряжении в пленках и кабелях;
- увеличение химической стойкости (в т. ч. к воздействию растворителей);
- увеличенное абразивное сопротивление;
- эффект памяти для усадочных трубных обвязок, пленок и упаковочных пленок;
- улучшенные характеристики динамической нагрузки для прессованных изделий из вспененного материала;
- повышенная стойкость к старению;
- повышенный модуль упругости;
- повышенная ударопрочность при низких температурах;
- пониженное каплеобразование (при горении).

Известно три основных промышленных способа сшивки полиэтилена, в зависимости от которых сшитый полиэтилен индексируется соответствующей литерой. Это пероксидный, силановый и радиационный процессы сшивания. В европейских стандартах приняты обозначения соответственно: PEX-a, PEX-b, PEX-c.

Технология пероксидной сшивки PEX-a

«Пероксидная сшивка», это процесс активного взаимодействия свободных радикалов, появление которых было специально инициировано повышением температуры. Реакция свободных радикалов (молекул со свободной связью) приводит к образованию углерод-углеродных связей между полимерными цепочками. Для получения сшитого полимера по способу А полиэтилен перед экструдированием расплавляется вместе с антиокислителями и пероксидами. Радикалы пероксидов отрывают у звеньев полиэтилена по одному атому водорода, что приводит к появлению свободной связи у атома углерода. В соседних макромолекулах атомы углерода объединяются. Количество межмолекулярных связей в виде трехмерной сетки составляет 2-3 на 1000 атомов углерода.

Пероксидная технология применяется для

производства низко- и средневольтных кабелей, а также для производства труб.

Технология радиационной сшивки PEX-c

При облучении полимеров электронами, бета- или гамма-лучами образуются свободные радикалы, что приводит к появлению структур, схожих с полученными в результате пероксидной сшивки. Изделия облучаются после процесса экструзии, для этого часто приходится использовать отдельные производства. Процесс достаточно дорогой и продолжительный. Другим недостатком данного метода можно считать неизбежную неравномерность сшивки по толщине полиэтиленового слоя.

Радиационная сшивка полиэтилена применяется при производстве пленок, труб и кабельной изоляции.

Технология силановой сшивки PEX-b

Применение силанов позволяет получить более гибкий и экономичный процесс сшивания, и эта технология широко применяется для производства труб более 30 лет. Силано-сшитые молекулы в полиэтилене связаны кислородно-кремниевыми «мостиками» Si-O-Si, а не углерод-углеродными связями C-C, образующимися в результате пероксидного или радиационного метода (PEX-a или PEX-c).

Силановая технология сшивания обладает следующими преимуществами, по сравнению с пероксидным и радиационным методами:

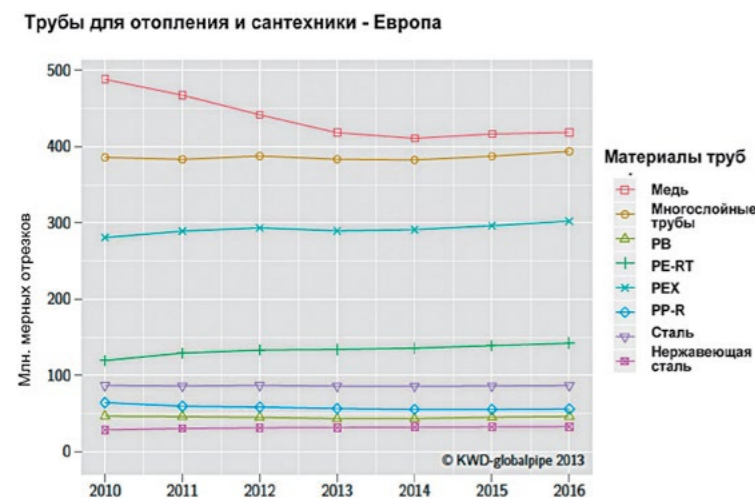
- снижение капитальных вложений;
- снижение эксплуатационных затрат (стоимости энергии и труда);
- повышение производительности;
- широкий спектр рецептур и применений;
- возможность производства изделий различной толщины;
- возможность производства изделий сложных форм;
- повышение процента наполнения пластиков;
- возможность применения со всеми типами полиэтиленов и сополимеров.

Данная технология применяется для производства кабелей низкого/среднего напряжения (до 35 кВ), полимерных труб для подогрева полов и питьевой воды. Не так давно силановое сшивание стали использовать при производстве листовых, пленочных и вспененных материалов.

В настоящее время существует несколько хорошо отработанных промышленных методов нанесения силанов на сшиваемые полиолефины: двухстадийный процесс, одностадийный процесс и технология сополимеризации.

При двухстадийном процессе силановая смесь (содержащая какой-либо пероксид, но без катализатора конденсации) расплавляется вместе с полиэтиленом. Также готовится маточная смесь из полиэтилена и катализатора

Рис. 1. Структура спроса на рынке труб в Европе, 2010-2016 гг.



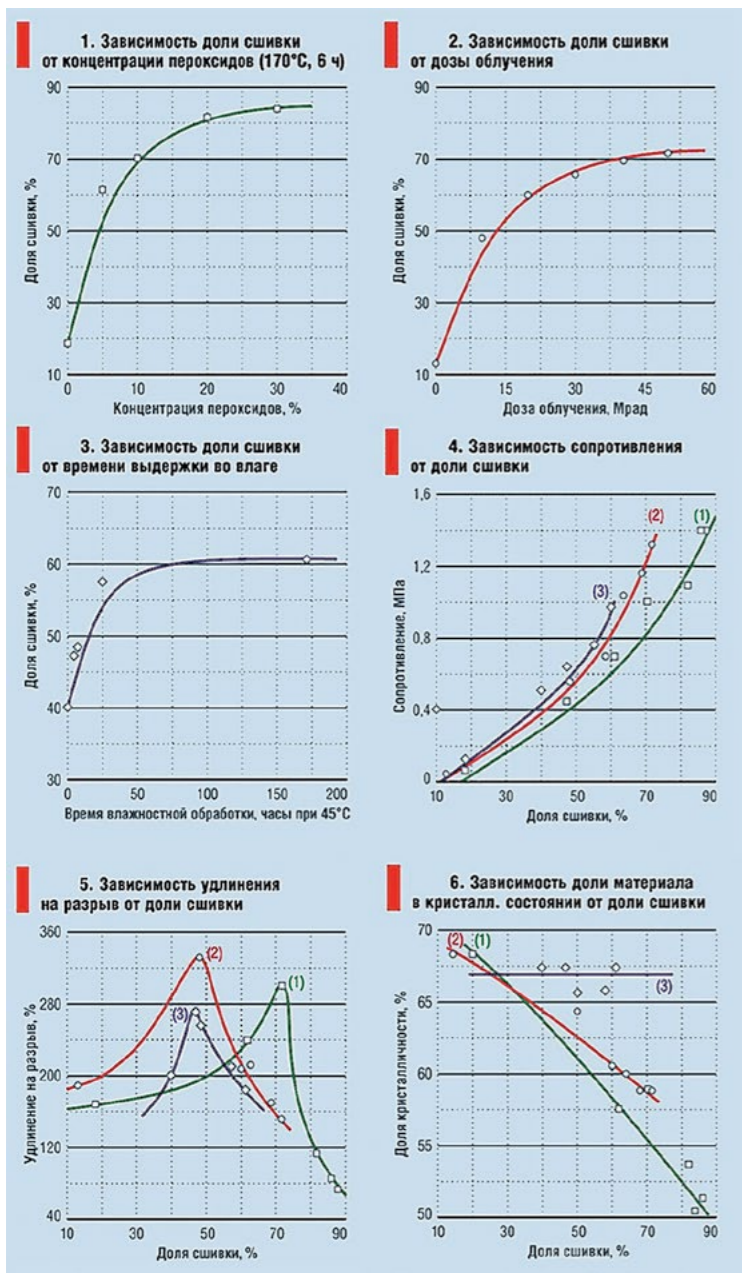


Рис. 2. Диаграммы результатов сравнительных испытаний технологий РЕХ-а, РЕХ-б и РЕХ-с

конденсации, который обычно представляет собой производное олова. На второй стадии маточная смесь привитого полимера и катализатора соединяются непосредственно перед подачей в экструдер. Экструдированное изделие обычно охлаждается в ванне, подвергаясь необходимому для полимеризации воздействию влаги. Скорость полимеризации определяется скоростью диффузии влаги, поэтому для ускорения реакции часто применяется горячая водяная баня, паровая сауна или автоклав низкого давления.

При использовании **одностадийного метода** полиэтилен, жидкий компонент (включающий пероксид и оловянный катализатор) и другие присадки или наполнители добавляются в течение одного непрерывного экструзионного этапа. В процессе формования происходит смешивание сырья, достигается прививка сополимера и непрерывно формируется изделие, такое, например, как провода, кабели или трубы. Как

и при использовании двухэтапного процесса, изготовленное изделие подвергается воздействию влаги.

Какой же РЕХ лучше?

Произведенные по разным технологиям структуры из сшитого полиэтилена и их термомеханические свойства отличаются друг от друга. Чтобы ответить на вопрос «какая из технологий лучше?», было проведено специальное сравнительное исследование. В качестве испытуемого образца использовался один и тот же материал – полиэтилен высокой плотности HDPE с имплантированным винил-силаном без катализатора.

Условия процессов для трех технологий – пероксидной, радиационной и силановой (далее обозначены как 1, 2 и 3, соответственно) были следующими:

- 1 – смесь сырья с пероксидами обрабатывалась при 170°C;
- 2 – сырье облучалось излучением 1 МЭВ;
- 3 – смесь сырья (95%) и ускорителя (5%) подвергалась воздействию влаги во влажном воздухе (90% влажность) при 40°C.

Измерения в ходе экспериментов проводились для определения: доли сшивки; поведения материала при кристаллизации; свойств расплава (при 190°C); сопротивляемости (при 150°C); удлинения на разрыв (при 150°C).

На рисунках приведены результаты исследований свойств материалов, полученных по трем технологиям. На рис. 2 (диаграммы 1 – 3) показано влияние определяющих факторов параметров на долю сшивки по данным трем технологиям, а на диаграммах 4 – 5, см. рис. 2, показано влияние доли сшивки на механические свойства сшитых полимеров. На диаграмме 6, см. рис. 2, показано влияние доли сшивки на степень кристалличности. Цифрами в скобках над кривыми, рис. 2, обозначены технологии: 1 – пероксидная; 2 – радиационная; 3 – силановая.

Рис. 2.6 дает следующий вывод: принципиальное отличие силановой технологии заключается в том, что доля кристалличности материала не зависит от степени сшивки (образец сохраняет кристаллическую фазу неизменной при любой концентрации «стежков» сшивки). Объясняется это следующим – формирование структуры кристаллической фазы произошло еще во время имплантации силана в исходный полиэтилен. Таким образом, в сыром (исходном) полиэтилене места размещения винил-силана сформировали кристаллическую структуру (чуть меньше 70%, как видно на рис. 2.6, кривая 3). Последующая сшивка происходит именно на этих точках-центрах. Следовательно, сама сшивка не может изменить степени кристалличности, т. к. это уже было сделано до нее введением силана. Но для пероксидной или радиационной технологий стежки сшивки не обязательно образуются в местах размещения

Табл. 1. Данные анализа структуры сшитого полиэтилена

Материал	Температура начала размягчения, °C	Температура размягчения, °C	Степень кристалличности, %	Температура начала окислит. деструкции, °C
РЕХ-а	85	126	50	241
РЕХ-б	92	126	51	254
РЕХ-с	87	123	51	231

Табл. 2. Структурные параметры сетки по данным набухания сшитого ПЭ

Материал	Степень набухания, %	МС, г/моль	$N_{ср}$, $(см^3)^{-1} \cdot 10^{20}$	Степень сшивки, %
РЕХ-а	30,8	576	10	83
РЕХ-б	28,1	415	13	68
РЕХ-с	37,3	1313	4	73

силана скорее всего в случайных местах. **Итак, силановая технология сохраняет кристалличность структуры – один из основных параметров полимера.**

Что касается механических свойств, то из рис. 2.4-5 можно сделать вывод о более однородной сшивке в случае **пероксидной технологии** (кривая 1). В целом же разница незначительная.

С потребительской точки зрения любая из технологий дает похожие результаты при соблюдении всех условий процесса. Пероксидная технология требует самого строгого соблюдения всех параметров процесса, это очень тщательный процесс.

Силановая технология – менее требовательна и может выполняться практически на любом экструзионном оборудовании. Единственный недостаток – необходимость согласования скорости технологических процессов с скоростью химических процессов. Можно также считать преимуществом технологии РЕХ-б возможность его ресайклинга (вторичной переработки) обратно в исходный (сырой) полиэтилен. Для этого материал обрабатывается в воде или метаноле при высокой температуре (выше критической). Полученный таким образом полиэтилен обладает тем же молекулярным весом, что и сырой полиэтилен, при этом можно добиться равенства гелевой доли (доли сшивки) нулю. Физико-механические свойства вторичного полиэтилена практически не отличаются от таковых для сырого. Силановая технология в целом позволяет получить более гибкий и экономичный процесс сшивки.

К недостаткам радиационного метода (РЕХ-с) следует отнести ее дороговизну. Его используют чаще в производстве термоусаживающихся муфт или изоляционного материала для кабелей. Его преимущество перед пероксидной технологией (такое же, впрочем, как и силановой) – сшивка

происходит в готовом по форме предмете.

Анализ структурных особенностей сшитого ПЭ (табл. 1) показывает, что для всех сшитых полимеров степень кристалличности примерно одинакова, мало изменяется температура максимума плавления (она несколько ниже для РЕХ-с).

Различие наблюдается в начале температур плавления. Для РЕХ-б начало плавления смещается в область более высоких температур. Заметные различия наблюдаются в температурах начала термоокислительной деструкции. **Для силаново-сшитого полиэтилена (РЕХ-б) характерна максимальная термостойкость.**

Температура начала окисления у РЕХ-б на 10 и 20°C выше по сравнению с РЕХ-а и РЕХ-с соответственно. Это связано с тем, что связь кремний-углерод прочнее углерод-углеродной связи.

На процессы плавления и свойства полимера оказывает существенное влияние степень сшивания, которую определяют методом экстракции, а также плотность сетки, которую рассчитывали по данным набухания образцов (см. таблицу 2).

Из табл. 2 видно, что степень сшивки выше у РЕХ-а (примерно на 20%) по сравнению с РЕХ-б и РЕХ-с (различие между последними находится в пределах ошибки эксперимента). Из таблицы 2 также видно, что при радиационном сшивании формируется более редкая структурная сетка с большим расстоянием между узлами сцепления. У РЕХ-б плотность сетки примерно на 30% выше, чем у РЕХ-а и в 3 раза выше по сравнению с РЕХ-с, несмотря на самые низкие значения гелевой фракции.

Повышение плотности сетки, как известно, приводит к **уменьшению газопроницаемости, повышает химическую стойкость полимера и его прочность.** Однако, следует заметить, что не только плотность сетки оказывает существенное влияние на комплекс релаксационных и прочнос-

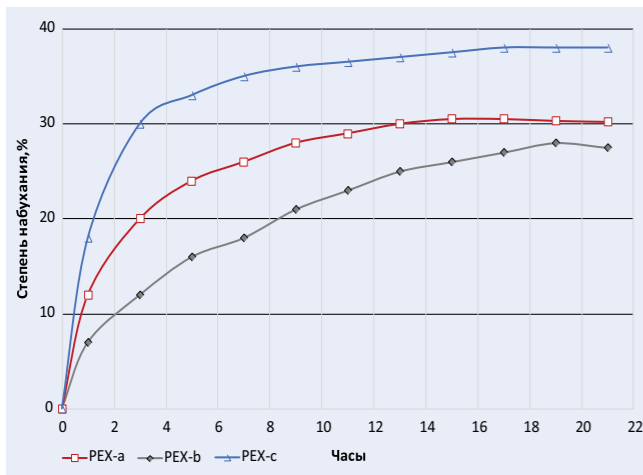


Рис. 3. Кинетика набухания сшитых различными способами полиэтиленов в растворителе

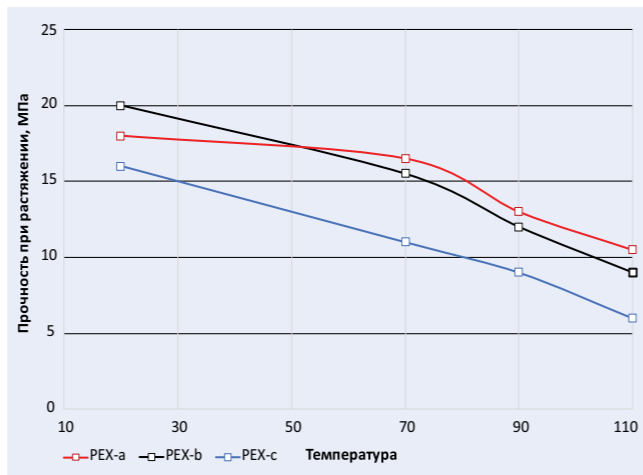


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении от температуры испытания для сшитых различными способами полиэтиленов

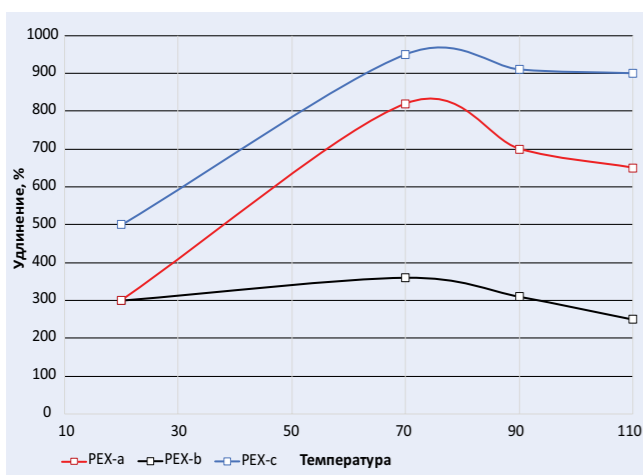


Рис. 5. Изменение относительного удлинения при разрыве от температуры испытания образцов

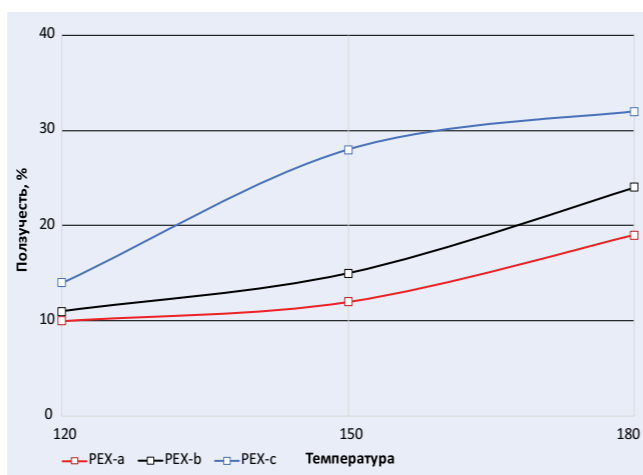


Рис. 6. Ползучесть образцов сшитого ПЭ под нагрузкой от температуры

тных характеристик, но и природа узлов, меж-узловых фрагментов и их кинетическая гибкость. Величина гель-фракции дает лишь общее представление о характере сшивания. Большую информацию обеспечивают данные по набуханию полимеров в растворителе (рис. 3).

Изменения свойств полиэтилена

Изменения в свойствах ПЭ в результате сшивания (**повышение прочности и деформируемости, снижение температуры хрупкости и увеличение стойкости к растрескиванию**) 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.

Полиэтилен, сшитый перекисным (PEX-a), силановым (PEX-b) и радиационным (PEX-c) способами, отличается по ряду параметров. Это сказывается на его деформационно-прочностных характеристиках, которые определяли при 20; 70; 90 и 110°C на образцах, размером

100x5x2 мм, вырезанных из труб, полученных из материалов PEX-a, PEX-b и PEX-c ведущих фирм-производителей. На рис. 4 и 5 представлено изменение прочности и относительного удлинения при разрыве от температуры испытания для образцов сшитого ПЭ.

Из рис. 6 следует, что образцы PEX-a и PEX-b обладают примерно одинаковой ползучестью под нагрузкой, которая мало изменяется в интервале температур 120–150°C; при 180°C наблюдается рост удлинения примерно в 1,5 раза. Значения ползучести образцов PEX-c в 1,6 раза выше при 180°C, чем для образцов PEX-a и PEX-b и резкий ее рост наблюдается уже при 150°C.

Таким образом, по прочностным показателям и деформационной теплостойкости образцы из труб PEX-b и PEX-a имеют близкие показатели. Самыми низкими показателями характеризуются трубы из PEX-c.

Долговечность труб помимо прочностных и других свойств зависит от уровня остаточных напряжений в готовых изделиях, которые в свою очередь определяются скоростью протекания релаксационных процессов. Релаксационные процессы изучали в режиме релаксации напря-

Табл. 3. Релаксационные характеристики сшитого ПЭ

Показатель	Материал		
	PEX-a	PEX-b	PEX-c
Напряжение для достижения 40% деформации, МПа при температуре			
70°C	9,8	12,7	8,6
90°C	9,5	9,6	6,6
110°C	6,1	6,6	6,4
Время установления равновесного напряжения (E около 40%), с, при температуре:			
70°C	106	124	97
90°C	102	101	81
110°C	91	59	59

жений при постоянной деформации 20 и 40% и температурах 70; 90 и 110°C. В растянутом образце происходит релаксационный процесс перегруппировки структурных элементов, скорость которых увеличивается с повышением температуры. В пространственном поли-мере поперечные химические связи между макромолекулами не позволяют им перемещаться, поэтому релаксация в таких поли-мерах происходит только до определенного напряжения.

Из табл. 3 следует, что для радиационно-сшитого ПЭ (PEX-c) требуются меньшие усилия деформирования при всех температурах. Это свидетельствует о меньшей плотности сшивки и большей подвижности макроцепей в межузловом пространстве.

Деформируемость PEX-b изменяется в зависимости от температуры испытания. При 70°C усилия деформирования значительно превышают необходимые для растяжения PEX-a и PEX-c, что свидетельствует о прочности структурной сетки ПЭ. Большие значения усилия растяжения при одинаковой величине деформации сохраняются для PEX-b и при других температурах.

Резкое ускорение протекания релаксационных процессов при 110°C связано не только с повышением подвижности структурных единиц для всех образцов, но и с плавлением части полимера, не вошедшего в структурную сетку.

PEX-c имеет меньшие показатели плотности сшивки и соответственно наиболее низкие прочностные характеристики, резко снижающиеся с ростом температуры. PEX-b и PEX-a обладают близкими значениями деформационной теплостойкости и прочности, однако PEX-a имеет значительную деформируемость уже при 70°C (относительное удлинение возрастает более чем в 2,5 раза), тогда как для образцов PEX-b величина относительного удлинения практически сохраняется постоянной вплоть до 90°C, а затем даже снижается, что, вероятно, связано с

дополнительным сшиванием («самозалечиванием») полимера.

Полученные результаты о преимуществе силанольного сшивания подтверждаются также данными проведенных стендовых испытаний. При температуре испытания 90°C для труб диаметром 25 мм и длиной 400 мм, давление разрушения труб, соответственно, составляет 17,2; 22,8 и 15,5 кгс/см² для PEX-a, PEX-b и PEX-c.

Что показали испытания

Испытания показали, что физико-механические свойства сшитого полиэтилена определяются структурой, концентрацией, распределением и энергией поперечных связей. Кроме того, на физико-химические и технические свойства влияют не только тип поперечных химических связей, но и взаимодействие макромолекул за счет водородных связей, а также образование связанных групп из-за взаимодействия самих поперечных связей.

Это, в первую очередь, характерно для PEX-b, где имеется большое число силанольных групп, способных образовывать дополнительные узлы зацепления в аморфных областях, повышая плотность структурной сетки (которая на 30% больше, чем при перекисном и в 2,5 раза выше, чем при радиационном сшивании) и меньшая деформируемость при высоких температурах.

PEX-b, в отличие от PEX-a и PEX-c, **сохраняет способность к образованию новых связей** в результате разрыва существующих **в процессе эксплуатации**, то есть «самозалечиваться».

Выводы сравнительного анализа и испытаний

Данные исследований подтверждают результаты, полученные при эксплуатации, и кратко их можно свести к следующим рекомендациям:

- Радиационно-сшитый полиэтилен (PEX-c) **имеет** меньшие показатели плотности

сшивки и соответственно наиболее **низкие прочностные характеристики**, резко снижающиеся с ростом температуры. Образцы PEX-с обладают **в 2 раза большей ползучестью** под нагрузкой при температурах 120-180°C по сравнению с ПЭ, сшитым другими методами. Поэтому, PEX-с **не рекомендуется использовать при температурах выше 70°C**.

- Сравнительный термомеханический анализ показал, что PEX-а имеет температуру стеклования на 10°C меньшую, чем PEX-в, т.е. **размягчение** PEX-а под нагрузкой начинается **при более низких температурах**. Рост температуры свыше 140°C вызывает деструкцию полимера и появление второго пика деформации.

- Для образцов Pex-а максимальный **рост относительного удлинения** после 150 часов кипячения **составил 65%** по сравнению с образцами до испытания, тогда как для Pex-в **менее 10%**.

- Долговременные испытания образцов труб из PEX-а, PEX-в путем их кипячения в воде показали, что **деформируемость образцов PEX-а гораздо выше, чем PEX-в, примерно в 2 раза** на протяжении всего срока испытания. Это повышает их прочность при разрыве (за счет ориентации макроцепей в процессе растяжения), но это же приводит к накоплению остаточной деформации и разрыву связей, которые у PEX-а не восстанавливаются. Т.е. данное качество PEX-а **не соответствует требованиям**, предъявляемым к трубопроводам высокотемпературных сетей отопления **при высоких значениях давлений теплоносителя**, т.к. приводит к значительному **снижению срока службы** трубопровода и **ограничивает значения температуры и давления**.

- Стойкость к растрескиванию** под напряжением в поверхностно активных средах составила **более 1000 часов без разрушения** как для образцов Pex-а, так и для образцов Pex-в. Образцы были сняты с дальнейших испытаний.

- Гидравлические испытания труб из PEX-а и PEX-в, показали, что трубы из **PEX-в выдерживают более высокие гидравлические давления при температуре 90°C** и составляют соответственно 17,2 и 22,8 кгс/см².

- По проведенным расчетам **срок непрерывной эксплуатации труб из PEX-в при температуре 95°C превышает 30 лет** при давлении до **10 бар**, тогда как для труб из PEX-а этот срок составляет 3-5 лет.

- На основании деформационных и теплофизических испытаний показано, что допустимая температура длительной эксплуатации труб из Pex-в на 10 - 15°C выше, чем Pex-а. **Трубы из Pex-в могут длительно эксплуатироваться при температуре 95°C и кратковременно выдерживать температуры до 110°C при допустимых рабочих давлениях.**

Технологии развиваются, и с каждым годом

мы становимся свидетелями улучшающихся характеристик материалов труб для отопления и водоснабжения. Исследования, проводимые Европейскими лабораториями (см. список литературы), неоднократно задавались вопросом возможностей того или иного метода сшивки с точки зрения компромисса коммерческого использования и соответствия характеристик необходимым минимальным значениям безопасной эксплуатации трубопроводов во внутренних инженерных системах. Данные независимых исследований подтверждают, что трубы малых диаметров из силанольно-сшитого полиэтилена PEX-в будут в дальнейшем все более востребованы для систем отопления и горячего водоснабжения из-за относительно невысокой стоимости, присущей данной технологии, и более высокой надежности при высоких температурах и давлении.

Литература

- Длительная долговечность труб из сшитого полиэтилена в системе горячего водоснабжения с хлорированной водой // Plastics, Rubber and Composites. 1999. Т. 28. № 6. с. 309-314.
- Andrzej Wasicki // Study of the Annealing Temperature Effect on the Crosslinking Ratio of LDPE and Ethylene-Propylene-Norbornene Copolymer Blends (EPDM) // Polimery 1997, 42, nr 6, p. 404-406
- Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1984. 150 с.
- Хватова Т. П., Сафроненко Е. Д. и др. Сшивание полиолефинов органосиланами. М., 1980. 20 с.
- Осипчик В. С., Лебедева Е. С., Василец Л. Г. Разработка и исследование свойств силанольно-сшитого полиэтилена // Пластические массы. 2000. № 9. с. 27-31.
- Pipes of Cross-Linked Polyethylene V. P. Buriyak
- "Силановое сшивание полиолефинов" L. Panzer и Dr. P. Kraхner GE Silicones-OSi Specialties.
- S. Venkatraman, L. Kleiner. Properties of three types of crosslinked polyethylene. Adv. in Polym. Tech. 9, 3, 1989.
- Frank R. Volgstadt, Корпорация Volgstadt & Associates, Inc.
- Кикель В. А. «Производство труб из сшитого полиэтилена с повышенной долговечностью при высоких температурах эксплуатации» // Диссертация. М. - 2007; 118 с.
- Скрозников С. В. Закономерности формирования структурно-механических свойств сшитых полиолефинов для кабельной техники // Диссертация М. - 2015 г. 149 с.
- KWD Market Report «PEX, PE-RT and PB Flexible Pipes for Heating & Plumbing Installations». Worldwide 2014 Dipl. - Ing Jutta Hix, Achim Seydel; 352 pages.