

PE-RT, новый класс полиэтиленов для промышленных труб

*Детлеф Шрамм
Отдел исследования и разработки пластмасс,
The Dow Chemical Company*

Внедрение в практику труб из новых материалов и новых процессов изготовления труб продолжает расти, и полиэтилен повышенной термостойкости (PE-RT), более 20 лет служивший для изготовления труб для систем бытового холодного и горячего водоснабжения, находит все более широкое промышленное применение. Проектировщики и монтажники промышленных систем оценили прочностные характеристики и технологичность полиэтилена повышенной термостойкости, позволяющие изготавливать из него трубы большого диаметра для промышленных применений, в которых обычный полиэтилен не может использоваться или его использование имеет температурные ограничения.

В данной статье рассмотрены технические и механические характеристики полиэтилена повышенной термостойкости, в основном, на примерах бытовых труб из этого материала с привлечением некоторых данных по промышленному использованию.

Системы трубопроводов бытового назначения – обзорное исследование

Трубопроводы бытового назначения служат обычно для подачи горячей и/или холодной воды по напорным сетям отопления и питьевого водоснабжения в зданиях. К этому же классу применения труб также относятся системы для плавления снега, а также системы утилизации тепла. Такие трубопроводы обычно рассчитаны на напор воды от 2 до 10 бар и температуру до 70°C, а при сбоях в работе системы температура может достигать 95-100°C. Условия использования труб для горячей воды различных классов и областей применения ("теплый пол", подводка к радиаторам системы отопления, трубы для санитарно-технического оборудования) описаны в стандарте ISO 10508⁽¹⁾.

Таблица 1. Определение термина "трубы для бытового применения"

Требования:

- Давление: 2–10 бар
- Температура: 20–110°C (температура при сбое в системе 95–100°C, термоустойчивость системы до 110°C)
- Срок эксплуатации: минимум 50 лет
- Соответствие требованиям к качеству питьевой воды

Традиционно на рынке труб бытового назначения доминировали медные и оцинкованные стальные трубы. За последние 25–30 лет в этом сегменте рынка значительно возросла доля пластмассовых труб. Однако в большинстве регионов мира преобладающим материалом все еще остается медь. Наибольшую долю пластмассовые трубы завоевали на европейском рынке: около 50%. Мировое потребление пластмасс для изготовления труб для горячей воды оценивается в 120000 метрических тонн в год, причем половина от этого количества приходится на Европу.

Преимуществом пластика является отсутствие коррозии и стойкость ко многим химикатам. Пластмассовые трубы отличаются гибкостью и легкостью монтажа (в том числе в виде замкнутых труб), а герметизация стыков путем сварки плавлением и легкий вес труб упрощает их транспортировку и работу с ними на месте.

Наиболее предпочтительным пластиком для изготовления труб бытового назначения является полиэтилен (PE), немного уступают ему статистический сополимер полипропилена (PP-R) и полибутилен (PB), и в меньшей степени используется хлорированный полихлорвинил (C-PVC). В то время как статистический сополимер полипропилена, полибутилен и хлорированный полихлорвинил,

отличаются хорошими высокотемпературными свойствами, традиционно полиэтилен был непригоден для этого рынка, так как его верхняя эксплуатационная температура слишком низка. Для достижения желательной длительной гидростатической прочности при высокой температуре требуется сшивка полиэтилена (PEX).

Достоинства, которыми обладает полиэтилен повышенной термостойкости PE-RT – высокая долговременная прочность при повышенных температурах без необходимости сшивки в сочетании с легкостью обработки – позволяют применять его в изготовлении труб большого диаметра, в частности промышленных и многослойных структурированных труб. Такие трубы можно использовать в трубопроводах, рассчитанных на более высокие температуры, чем предельные рабочие температуры применяемых в настоящее время труб из полиэтилена высокой плотности (HDPE).

Принципы разработки новых материалов

Полиэтилен высокой плотности отличается хорошими прочностными свойствами при повышенных температурах и поэтому часто используется как упаковочный материал в случаях, требующих хороших высокотемпературных свойств. Ползучесть этого материала при длительном воздействии высокой температуры делает его непригодным для долговременной службы, например в водопроводах с горячей водой. Характеристики ползучести полиэтилена можно улучшить, уменьшив плотность материала. К сожалению, материалы с более низкой плотностью не обладают достаточной длительной гидростатической прочностью (LTHS).

В понимании зависимости свойств полимеров полиэтилена от их структуры достигнуты большие успехи. Усовершенствование разработки технологического процесса и развитие катализаторов дают возможность управляемого введения и размещения сомономера в основной цепи полимера. Более высокая точность в определении микрокристалличности полимера позволяет добиться новой комбинации эксплуатационных характеристик получаемого материала. Теперь доступны полиэтилены, которые при заданной жесткости сочетают в себе хорошие эксплуатационные характеристики при высоких температурах с гибкостью или уменьшенной длительной ползучестью. Главную роль в характеристиках долговременной пластической ползучести полимера играют цепи связки.

Таблица 2. Новые эксплуатационные характеристики полиэтилена за счет модификации молекулярной архитектуры

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Оптимизация концентрации цепей связки• Управление способом введения сомономера в основную цепь полимера: кристаллическая микроструктура |
|--|

На рис. 1 показано, как образуются цепи связки. Слева изображена кристаллическая структура линейного полиэтилена без боковых цепей или коротких ответвлений. Длинная полимерная цепь складывается, и формируется слоистая кристаллическая структура.

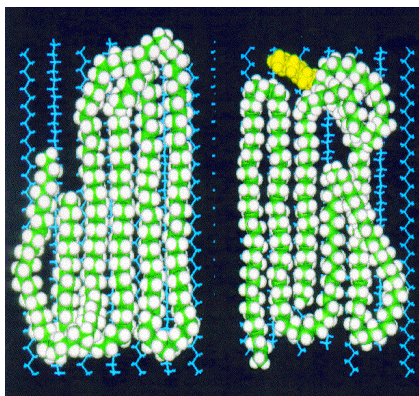


Рис. 1. Влияние микроструктуры на процесс кристаллизации⁽²⁾

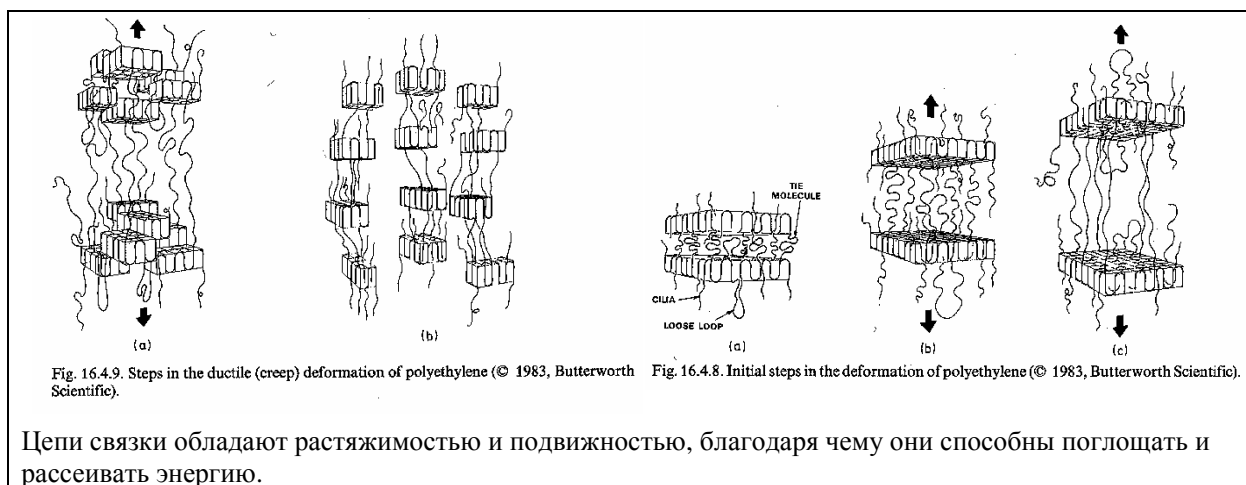
Ответвление – гексил:

- Препятствует размещению цепи в кристалле
- Складывание цепи занимает больше времени
- Единичное ответвление влияет на цепь только вблизи точки связывания

При введении коротких боковых цепей путем введения сомономеров создаются дефекты структуры полимера. Боковая группа гексила от введенного в цепь сомомера октена слишком велика, чтобы уместиться в слоистой кристаллической структуре, и полимерная цепь "выталкивается" за пределы кристалла. При введении этой цепи в другой кристалл образуется цепь связки.

Это проиллюстрировано на рисунке ниже. Слоистые кристаллические структуры связаны аморфными сегментами полимерной цепи: цепями связки. Вероятность образования цепей связки возрастает с увеличением длины полимерной цепи. Известно, что молекулы цепей связки повышают ударопрочность полимера и стойкость к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды (ESCR) или свойства длительной ползучести за счет связывания между собой нескольких кристаллов. Цепи связки обладают растяжимостью и подвижностью, благодаря чему они способны поглощать и рассеивать энергию.

Рис. 2. Молекулы цепей связки повышают ударопрочность полимера⁽³⁾

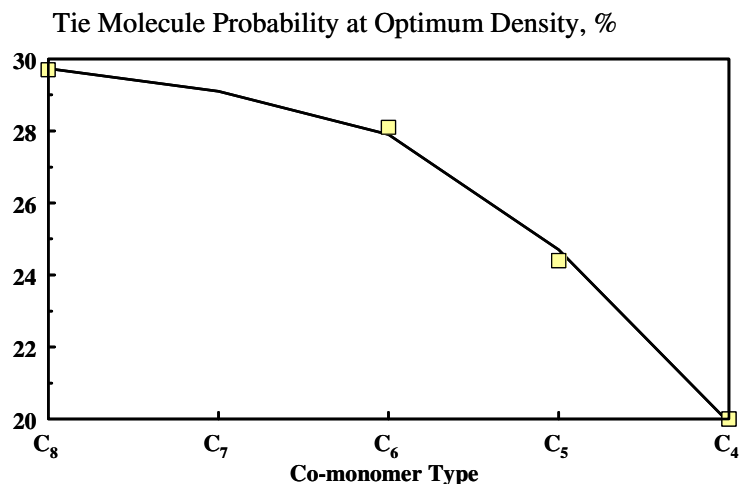


Надписи на рисунке

| | |
|--|---|
| Fig. 16.4.9. Steps in the ductile (creep) deformation of polyethylene (© 1983, Butterworth Scientific) | Рис. 16.4.9. Стадии вязкой деформации (деформации ползучести) полиэтилена (© Butterworth Scientific, 1983 г.) |
| Fig. 16.4.8. Initial steps in the deformation of polyethylene (© 1983, Butterworth Scientific) | Рис. 16.4.8. Начальные стадии деформации полиэтилена (© Butterworth Scientific, 1983 г.) |
| Cilia | Жгуты |
| Loose loop | Свободная петля |
| The molecule | Молекула |

Концентрация цепей связки зависит также от типа введенного сомомера. Октен-1 эффективнее, чем более короткие α -олефины (см. рис. 3).

Рис. 3. Влияние типа сомомера на вероятность образования цепей связки



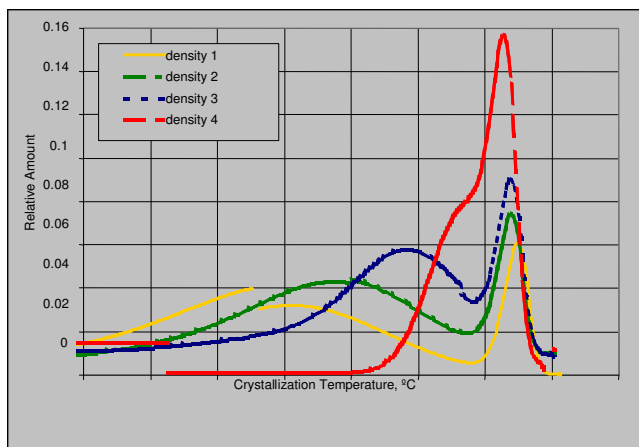
Надписи на рисунке

| | |
|--|---|
| Tie molecule probability at Optimum Density, % | Вероятность образования связанной молекулы при оптимальной плотности, % |
| Co-monomer Type | Тип сомономера |

Это объясняется тем, что более длинным боковым ответвлениям введенной в цепь молекулы октена труднее разместиться в растущем кристалле. В результате вероятность образования ими цепей связи выше при одинаковой концентрации сомономера в каждом случае.

Важным аспектом разработки является управление количеством сомономера и способом его введения в полимерную цепь. На рис. 4 показаны кривые кристаллизации сополимеров этилена-октена разной плотности, полученных патентованным способом компании Dow. Кривые сняты методом Crystaf (метод анализа фракционного состава полимера по температурам кристаллизации фракций). При направленном введении сомономера в полимерную цепь можно получить полимеры с различной морфологией и разным балансом свойств. Кривые, приведенные на рисунке, по сути, отображают молекулярную архитектуру, созданную в процессе гетерогенной полимеризации. Линейные молекулы с самой высокой степенью кристалличности кристаллизуются при наиболее высокой температуре. Так как гетерогенный полимер состоит из молекул с варьирующейся концентрацией сомономера, приведенные кривые, полученные методом Crystaf, представляют распределение сомономера. При одинаковом молекулярном весе самые высокие шансы на образование цепей связи имеют молекулы, кристаллизующиеся в среднем интервале температур. Управляя распределением сомономера и молекулярным весом полимера, можно управлять концентрацией цепей связи.

Рис. 4. Распределение разных сополимеров этилена-октена по химическому составу



Надписи на рисунке

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Relative Amount | Относительное количество |
| Crystallization Temperature, °C | Температура кристаллизации, °C |
| density 1 | плотность 1 |
| density 2 | плотность 2 |
| density 3 | плотность 3 |
| density 4 | плотность 4 |

С применением этих концепций проектирования молекул было разработано новое семейство полиэтиленовых смол DOWLEX™ для рынка труб, предназначенных для горячего и холодного водоснабжения.

Эти разработки явились основой для создания нового класса полиэтиленовых материалов для высокотемпературных применений. В стандарте ISO-1043-1⁽⁵⁾ эти материалы определены как полиэтилен повышенной термостойкости (PE-RT). Полиэтилен PE-RT имеет великолепную длительную гидростатическую прочность без необходимости сшивки. Это обеспечивает изготовителям труб значительные преимущества в технологических свойствах по сравнению со сшитым полиэтиленом PEX. Трубы из полиэтиленов PE-RT могут использоваться во всех системах с горячей водой, описанных в стандарте ISO 10508.

Первым представителем полиэтиленов DOWLEX для труб этой категории является DOWLEX 2344, сополимер этилена с октеном, получаемый патентованным способом компании Dow. При разработке этого продукта ставилась задача добиться сочетания очень хорошей длительной гидростатической прочности и исключительной гибкости.

Полиэтилены DOWLEX успешно использовались в системах горячего водоснабжения и отопления в течение почти 20 лет. Их длительная гидростатическая прочность в сочетании с очень высокой гибкостью сделали DOWLEX 2344 наиболее предпочтительным материалом для труб отопительных систем.

Сводка характеристик DOWLEX 2344 приведена в таблице 5. Трубы, изготовленные из полиэтилена DOWLEX 2344, отличаются исключительной длительной гидростатической прочностью без необходимости сшивки полимера. Благодаря этому они получили одобрение во многих странах и широко применяются для горячего водоснабжения и отопления. В частности, полиэтилен DOWLEX 2344 одобрен в Германии (стандарт DIN 16833⁽⁶⁾ для PE-RT и соответствующий стандарт по применению DIN 4721), в Нидерландах (стандарты KIWA⁽⁸⁾ – одобрение для всех областей применения с горячей водой); в США (перечень PPI⁽⁹⁾ для 180°F, DOWLEX 2344 как единственный несшитый полиэтилен; и для многослойных труб – стандарт ASTM1282-01A⁽¹⁰⁾; и стандарт ISO 24033

(PE-RT) и соответствующий стандарт для систем – стандарт ISO DIS 22391 части 1–5 (трубы из PE-RT для холодного и горячего водоснабжения).

Трубы, изготовленные из полиэтилена DOWLEX 2344, обладают исключительной гибкостью, что облегчает их монтаж в бытовых и промышленных системах. Трубы могут изготавливаться быстро, без сшивки, что позволяет в дальнейшем для стыковки труб использовать сварку плавлением. Трубы из DOWLEX 2344 имеют гладкую поверхность с обеих сторон, благодаря чему снижаются потери давления и образование отложений.

Устранение этапа сшивки удешевляет технологический процесс изготовления полимера PE-RT по сравнению с полиэтиленами, которым требуется сшивка. Для многослойных композитных труб это главное преимущество.

Таблица 5. Характеристики полиэтилена DOWLEX 2344 как материала для труб горячего и холодного водоснабжения

- Одобрен для систем горячего водоснабжения и отопления во многих странах:
 - DIN 16833 (PE-RT); KIWA для всех применений труб для горячей воды
 - перечень PPI для 180°F; ASTM F 1282 (многослойные трубы)
 - ISO/FDIS 24033 – системный стандарт для пластиковых трубопроводных сетей
 - ISO/FDIS 22391 части 1-5 – стандарты для пластиковых трубопроводных сетей горячего и холодного водоснабжения
- Рентабельный процесс изготовления труб: 1 стадия, без сшивки
- Высокая гибкость = легкость установки однослойных труб
- Великолепная свариваемость
- Наиболее предпочтительный материал в быстро растущем сегменте композитных труб благодаря значительным преимуществам в технологических свойствах

Самый новый представитель семейства полиэтиленов DOWLEX для труб – DOWLEX 2388, материал, сочетающий превосходную длительную гидростатическую прочность (рис. 6) с великолепной технологичностью.

В таблице 7 сравниваются расчетные напряжения для бытовых труб из полиэтиленов DOWLEX 2388, PEX и PE-RT (классы 1–5 стандарта ISO-10508). Ввиду близости значений расчетных напряжений DOWLEX 2388 и PEX необходимая толщина стенок труб из этих материалов будет одинакова для всех диаметров труб.

Таблица 7. Расчетное кольцевое напряжение для DOWLEX 2388 и PEX

| ISO 10508 | Область применения | PE-X DIN 16892* [МПа] | CUAP для DOWLEX 2388, тип II [МПа] | DOWLEX 2388 (PE-RT тип II)# [МПа] |
|--|---|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Класс 1 | Водоснабжение при 60°C | 3,86 | 3,81 | 4,17 |
| Класс 2 | Водоснабжение при 70°C | 3,55 | 3,54 | 3,95 |
| Класс 4 | Теплый пол и низкотемпературные радиаторы | 4,01 | 3,84 | 4,02 |
| Класс 5 | Высокотемпературные радиаторы | 3,25 | 3,10 | 3,41 |
| *Минимальные требования по нормам DIN #Данные получены в компании Bodycote Polymer AB | | | | |

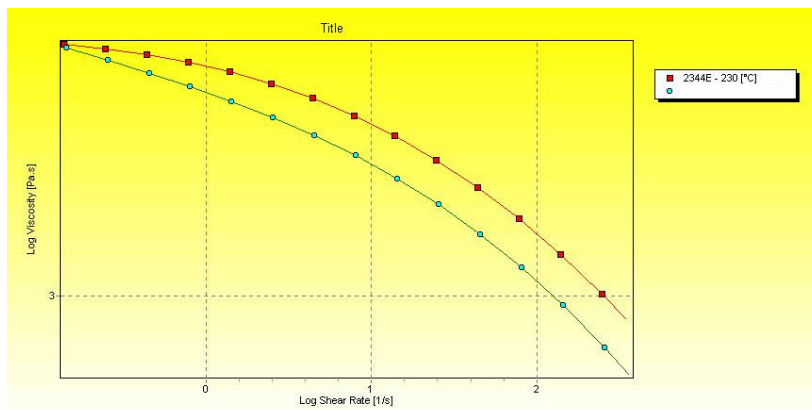
В таблице 8 приведены расчетные сроки эксплуатации труб, изготовленных из DOWLEX 2388, при повышенных температурах. Эти значения основаны на экстраполяции данных, полученных при 110°C, с использованием методов расчета из стандарта ISO 9080. Коэффициенты экстраполяции K_e определены в стандарте ISO 9080 с учетом принципов Аррениуса, и с их помощью можно экстраполировать полученные данные для сроков эксплуатации при более низких температурах. Так, для разницы температур 40°C коэффициент K_e равен 50. Практически это означает, что результаты испытаний в течение одного года при 110°C экстраполируются на 50 лет эксплуатации при 70°C. Обычно в качестве базиса экстраполяции берется логарифмическое среднее от пяти самых длинных интервалов времени испытания при самой высокой температуре испытания.

| Температура [°C] | Расч. срок службы [годы] |
|------------------|--------------------------|
| 20 | >100 |
| 30 | >100 |
| 40 | >100 |
| 50 | >100 |
| 60 | >100 |
| 70 | 73,28 |
| 80 | 26,38 |
| 90 | 8,79 |
| 95 | 5,86 |
| 100 | 3,66 |
| 110 | 1,46* |

* Логарифмическое среднее пяти результатов при 110°C

Другое достоинство полиэтилена DOWLEX 2388 – его великолепная технологичность. На рис. 9 сравниваются кривые вязкости материалов DOWLEX 2388 и DOWLEX 2344.

Рис. 9. Кривые вязкости DOWLEX 2388 и DOWLEX 2344



Надписи на рисунке

| | |
|----------------------|--------------------------------|
| Log viscosity [Pa.s] | Логарифм вязкости [Па.с] |
| Log Shear Rate [1/s] | Логарифм скорости сдвига [1/с] |

Более низкая вязкость DOWLEX 2388 при высоких скоростях сдвига позволяет увеличивать производительность технологических линий при изготовлении труб методом экструзии, особенно в процессах с высокими скоростями сдвига, например при экструзии тонкостенных и композитных труб (PE/Al/PE). Во время испытаний у изготовителей экструзионного оборудования труба диаметром 20 мм и с толщиной стенки 2 мм изготавливалась на технологической линии со скоростью > 60 м/мин.

Материал DOWLEX 2388 соответствует требованиям стандарта ISO 10508 для всех классов применения труб в бытовых и промышленных системах с горячей водой. Целевое предназначение полиэтилена DOWLEX 2388, к которому стремились при его разработке, – эффективно конкурировать с материалами, используемыми для изготовления монолитных водопроводных труб (относящихся к классу 2 стандарта ISO 10508), поскольку DOWLEX 2388 превосходит эти материалы по длительной гидростатической прочности при высоких температурах. Другая область применения, где DOWLEX 2388 также имеет преимущества – высокоскоростная экструзия композитных (металлопластиковых) труб PE/Al/PE. Для промышленных применений полезна выдающаяся долговременная термостойкость DOWLEX 2388 (например, при 70°C срок эксплуатации труб больше 73 лет, а при 80°C – больше 25 лет), а также превосходная свариваемость, позволяющая устанавливать трубы большого диаметра, используя сварку встык или электрическую сварку плавлением.

Заключение

За счет усовершенствования молекулярной архитектуры и возможностей управления процессом полимеризации теперь стало возможным получение полиэтиленов с исключительной длительной гидростатической прочностью при высоких температурах. Эти полимеры стали основой нового класса полиэтиленовых материалов: PE-RT (полиэтилен повышенной термостойкости) для труб, применяемых в промышленных и бытовых системах с горячей водой.

Уникальность этих материалов заключается в том, что для них не требуется сшивка для получения желаемой длительной гидростатической прочности при высокой температуре. Благодаря этому они значительно более технологичны, чем сшитые полиэтилены (PEX). Трубы из PE-RT подходят для всех областей применения труб с горячей водой.

DOWLEX 2344, первый представитель семейства полиэтиленовых смол DOWLEX для труб, обладает высокой гибкостью и хорошей длительной гидростатической прочностью при высокой температуре.

Такое сочетание свойств делает этот материал предпочтительным выбором для труб систем отопления (классы 4 и 5 стандарта ISO 10508).

Самый новый материал этого семейства, DOWLEX 2388, обладает еще более высокой длительной гидростатической прочностью при высокой температуре, эффективно конкурируя с материалами, используемыми для монолитных водопроводных труб (классы 1 и 2 стандарта ISO 10508) и промышленных применений.

Еще одно преимущество полиэтилена DOWLEX 2388 – его великолепная технологичность, дающая возможность использования высокоскоростной экструзии, особенно при изготовлении композитных труб PE/Al/PE.

Достоинства полиэтилена повышенной термостойкости PE-RT позволяют применять его для изготовления труб большого диаметра, в частности, промышленных и многослойных структурированных труб. Такие трубы можно использовать в трубопроводах, рассчитанных на более высокие температуры, чем предельные рабочие температуры применяемых в настоящее время труб из полиэтилена высокой плотности (HDPE).

Ссылки

1. ISO 10508, дата публикации: 1995-10 Thermoplastics pipes and fittings for hot and cold water systems
2. Seguela, F. Rietsch, J. Mater, Sci. , 23, 415 (1988).
3. Butterworth Scientific (1983).
4. ISO/DIS 9080, дата публикации: 1998-02 Plastics piping and ducting systems - Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics material in pipe form by extrapolation (пересмотр стандарта ISO/TR 9080:1992)
5. ISO 1043-1, дата публикации: 1997-03 Plastics - Symbols and abbreviated terms - Part 1: Basic polymers and their special characteristics
6. DIN 16833, дата публикации: 2001-06 Polyethylene pipes of raised temperature resistance - General quality requirements, testing
7. DIN 4721, дата публикации: 2001-06 Plastic piping systems for warm water floor heating systems and radiator connecting - Polyethylene of raised temperature resistance (PE-RT)
8. KIWA: BRL K-536/03 часть G, Plastic Piping Systems of PE/Al Composites for Transport of Cold and Hot Drinking Water. (ISO 10508, класс 2)BRL-5602, Plastics Piping System of PE for Underfloor Heating: High Load (ISO 10508, класс 4).BRL-5607, Plastics Piping Systems of PE or PE/Al Composite for Heating Installation: Radiator Connections (ISO 10508, класс 5).
9. Перечень PPI, TR4/2001, HD/PDB/MRS перечисленные материалы
10. ASTM F 1282, дата публикации: 2001 Standard Specification for Polyethylene/Aluminum/Polyethylene (PE-AL-PE) Composite Pressure Pipe
11. ISO 10146 Crosslinked Polyethylene (PE-X) pipes - effect of time and temperature on the expected strength.