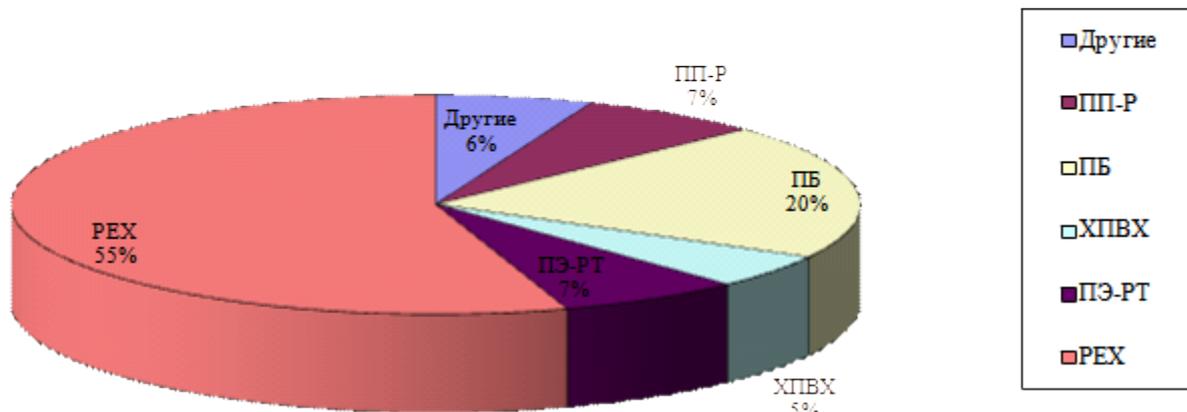


Сравнительный анализ структуры и свойств сшитого различными методами полиэтиленов.

В настоящее время при устройстве инженерных систем зданий и сооружений широко используют сшитые полиэтилены (ПЭКС) в качестве трубопроводов холодного / горячего водоснабжения и отопления. Мировое потребление сшитых полиэтиленов для этих целей составляет 55% и продолжает расти (рис. 1).

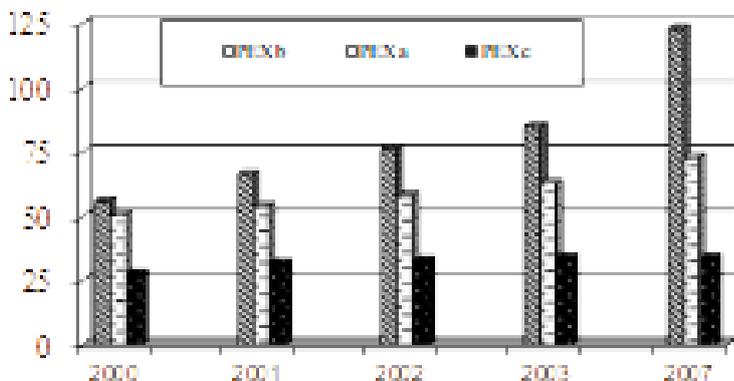
Рис.1 Использование пластика в системах сантехники и отопления (мировое потребление 2003)
 Оценка емкости мирового рынка: 320 тыс.т.



Сшитые полиэтилены получают перекисным (PEХ-а), силанольным (PEХ-в) или радиационным (PEХ-с) способами [1-6].

Наиболее распространена силанольная сшивка, как видно из рис.2 (данные SOLVAY PADANAPLAST). При этом методе полиэтилен не содержит в своем составе следов катализатора и может использоваться для производства труб санитарного питьевого назначения.

Рис. 2 Рынок сантехники и отопления
 Оценка мирового потребления (тыс.т.)



Каждый их способов сшивания ПЭ имеет свои преимущества и недостатки в технологическом оформлении процесса, различается по эксплуатационным характеристикам и областям использования соответствующих изделий, экономическим показателям. Главным критерием является обеспечение надежности и долговечности работы трубопроводов горячего водоснабжения при правильно обоснованных условиях эксплуатации.

В зависимости от назначения различаются требования к ПЭКС трубам по температурам эксплуатации (40 – 95°C), применяемым давлениям, условиям монтажа и т.п.

Поскольку на рынке сшитого полиэтилена присутствует конкурентная борьба по увеличению поставок на Российский рынок, каждая фирма разработчик сшитого ПЭ приводит доказательства в преимуществах своего товара, в ряде случаев на основе ограниченной информации.

Метод сшивания ПЭ оказывает существенное влияние на степень кристалличности, природу межцепных связей, плотность упаковки в аморфных зонах ПЭ и, соответственно, на весь комплекс физико-механических и релаксационных свойств

Поперечные связи между линейными молекулами перекисно- и радиационно-сшитого полиэтилена состоят из групп $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$, а при силанольной сшивке из $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связей.

При перекисном сшивании радикалы, образующиеся при распаде перекисей, не входят в состав поперечных связей между макромолекулами, которые определяются $\text{C}-\text{C}$ -связями.

Процессам термической, механической и термоокислительной деструкции подвержены как цепи, так и поперечные связи, при этом эти процессы взаимосвязаны. Тип поперечных связей влияет на устойчивость полимерных цепей, а структура макромолекул влияет на реакционную способность поперечных связей.

На физико-химические и технологические свойства также влияет взаимодействие макроцепей за счет водородных и других видов межмолекулярного взаимодействия [7].

При одном типе поперечных связей для одного полимера способ сшивки оказывает существенное влияние на реакционную способность как узлов, так и мономерных звеньев.

Анализ структурных особенностей сшитого ПЭ, определяли совокупностью различных методов.

Изменение степени кристалличности и температур размягчения ПЭ, определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии - ДСК (табл.1).

Данные ДСК -анализа сшитого ПЭНД

Таблица1

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

Как видно из представленных данных для всех сшитых полимеров степень кристалличности примерно одинакова, мало изменяется температура максимума плавления (она несколько ниже для радиационно-сшитого ПЭ).

Различие наблюдается в начале температур плавления.

Для РЕХ-в начало плавления смещается в область более высоких температур, что характерно для разветвленных полимеров, которые образуются на стадии прививки ненасыщенного силана к ПЭ.

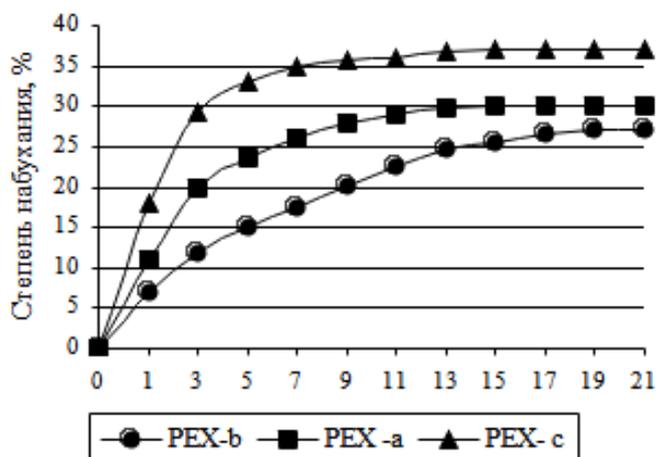
Заметные различия наблюдаются в температурах начала термоокислительной деструкции. Максимальная термостойкость характерна для силанольно-сшитого полиэтилена (РЕХ-в). Температура начала окисления на 10 и 20°С выше по сравнению с перекисно- и радиационно-сшитым ПЭ соответственно. Это связано с тем, что связь кремний - углерод прочнее углерод-углеродной связи.

На процессы плавления и свойства полимера оказывает существенное влияние степень сшивания, которую определяли методом экстракции, а также плотность сетки, которую рассчитывали по данным набухания образцов.

Из приведенных в табл.2 данных видно, что степень сшивки выше у перекисно-сшитого ПЭ (примерно на 20%) по сравнению с силанольно- и радиационно - сшитым полимером (различие между последними находится в пределах ошибки эксперимента).

Величина гель - фракции дает лишь общее представление о характере сшивания.

Рис.3 Кинетика набухания сшитых различными способами полиэтиленов .

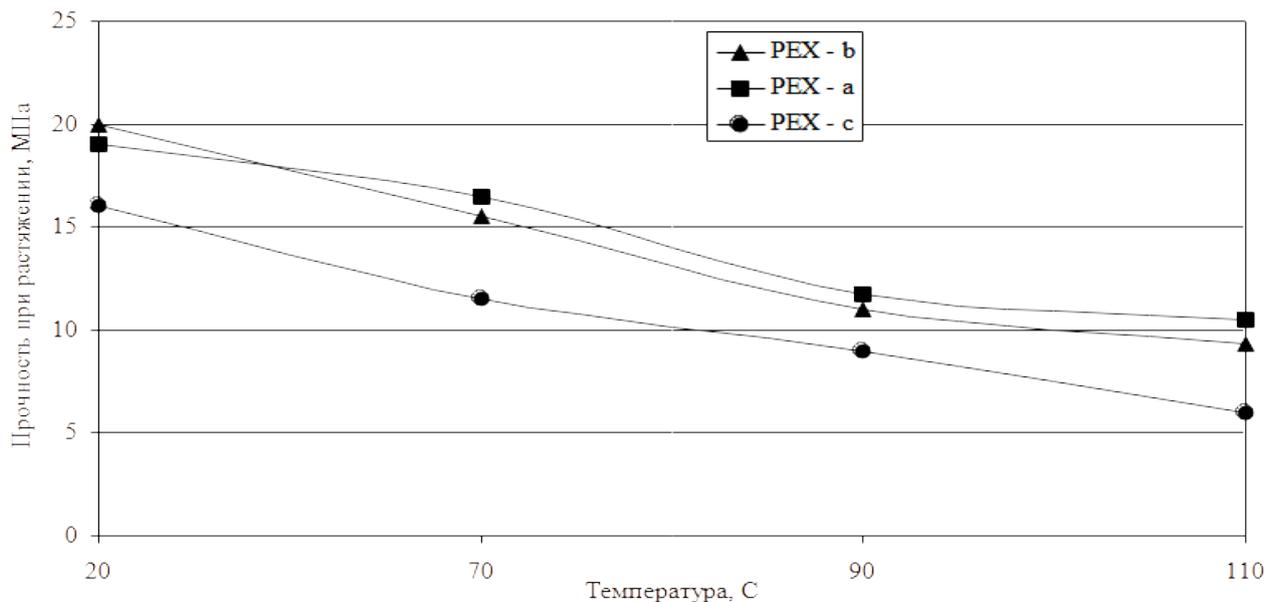


Большую информацию обеспечивают данные по набуханию полимеров в растворителе (рис.3)

Максимальную скорость набухания в о-ксилоле наблюдали в первые часы. При дальнейшей выдержке в растворителе устанавливались постоянные значения набухания, величина которого и время установления равновесия зависят от метода сшивания полиэтилена. Время равновесного набухания соответственно составляет 9, 13 и 17 часов для РЕХ-с, РЕХ-а и РЕХ-в.

Это свидетельствует об образовании пространственной сетки различной плотности.

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



Структурными параметрами, определяющими свойства сшитых полимеров, являются плотность поперечных связей или длина молекулярных цепей между узлами сетки; химический состав и распределение поперечных связей; исходная молекулярная масса полимера; структура полимерной цепи, входящая в сетку.

По данным исследования были рассчитаны среднечисленные молекулярные массы цепей между узлами сетки M_c и N_c – концентрация отрезков молекулярных цепей в единице объема полимера.

Результаты приведены в таблице №2

Структурные параметры сетки по данным набухания сшитого ПЭ.

Таблица 2

Материал	Степень набухания, %	M_c , г/моль	N_c , $(\text{см}^3)^{-1} \cdot 10^{20}$	Степень сшивки, %
PEX-a	30,8	576	10	83
PEX-b	28,1	415	13	68
PEX-c	37,3	1313	4	73

Из представленных в таблице 2 данных видно, что более редкая структурная сетка, с большим расстоянием между узлами зацепления, формируется при радиационном сшивании

Большая плотность сетки наблюдается для PEX-в : примерно на 30% выше, чем у PEX-a и в 3 раза выше по сравнению с PEX-c, несмотря на самые низкие значения геле-фракции.

Повышение плотности сетки, как известно, 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.

Однако, следует заметить, что не только плотность сетки оказывает существенное влияние на комплекс релаксационных и прочностных характеристик, но и природа узлов, межузловых фрагментов и их кинетическая гибкость.

Изменения в свойствах полиэтилена 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), силанольным (PEX-б) и радиационным (PEX-c) способами, отличается по приведенным выше параметрам. Это сказывается на его деформационно-прочностных характеристиках, которые определяли при 20, 70, 90 и 110°C на образцах, размером 100x5x2мм, вырезанных из труб, полученных из материалов PEX-a, PEX-б и PEX-с ведущих фирм-производителей.

На рис. 4 и 5 представлено изменение прочности и относительного удлинения при разрыве от температуры испытания для образцов сшитого ПЭ.

Из данных рис. 4 и 5 следует, что метод получения и структура сшитого полимера влияют на его прочностные и деформационные характеристики в широком температурном интервале.

Значения прочности при разрыве образцов силанольно- и перекисно-сшитого ПЭ (РЕХ-в и РЕХ-а) примерно одинаковы и также практически идентично изменяется прочность образцов из этих полимеров с ростом температуры испытания.

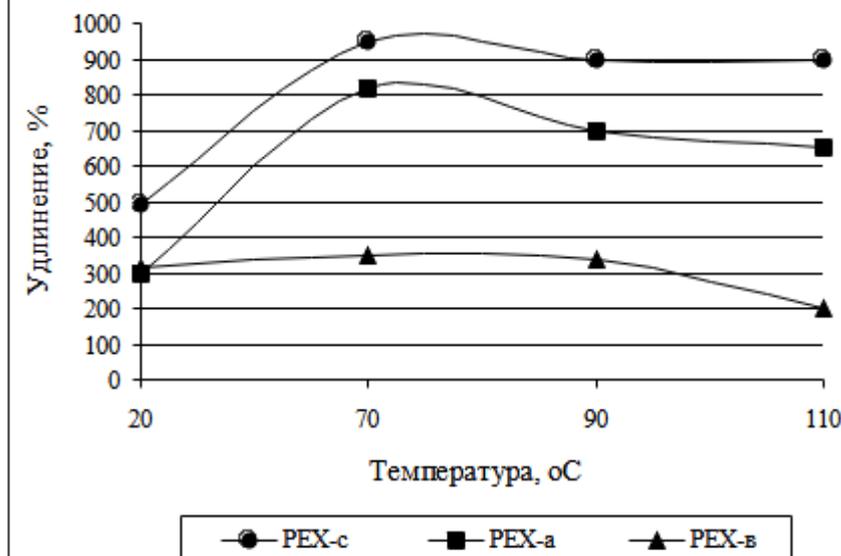
Прочность при повышении температуры от 20 до 110°C снижается примерно в 2 раза для всех образцов.

Прочность при разрыве образцов РЕХ-а и РЕХ-в при комнатной температуре по сравнению с РЕХ-с выше примерно 20%.

При всех температурах испытания прочность вырезанных из труб в продольном направлении образцов ниже для радиационно-сшитого ПЭ.

Повышенная прочность при разрыве образцов РЕХ-а, по сравнению с РЕХ-в, 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.

Рис.5. Изменение относительного удлинения при разрыве от температуры испытания образцов труб из сшитого различными методами ПЭ



Величина относительного удлинения наименьшая для РЕХ-в и мало изменяется с ростом температуры.

Для образцов РЕХ-а и РЕХ-с наблюдается рост удлинения при повышении температуры до 70°C, а затем эластичность мало меняется вплоть до 110°C, причем деформация образцов РЕХ-а и РЕХ-с при комнатной температуре значительно выше, чем РЕХ-в.

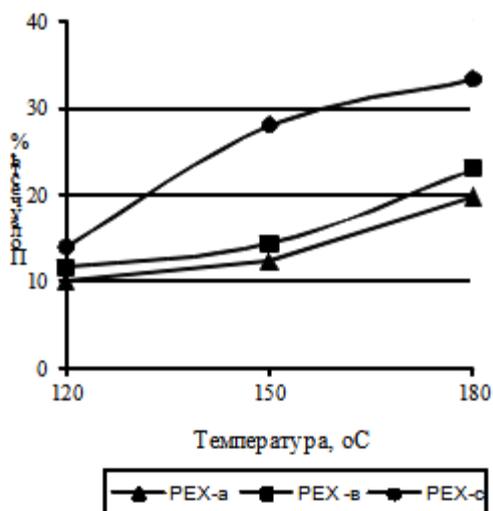
Таким образом, отличительной особенностью перекисно- и радиационно-сшитого полиэтиленов является резкое повышение деформируемости уже при 70°C, тогда как для силанольно-сшитого ПЭ наблюдаются

стабильные характеристики этого показателя в интервале температур 20-110°C.

Различный характер деформирования структурной сетки полиэтилена, образованной в процессе перекисного, силанольного и радиационного сшивания подтверждается данными по определению ползучести полимеров под нагрузкой при различных температурах: 120, 150 и 180°C (рис.6).

Удлинение под нагрузкой 0,2 МПа определяли после прогрева образцов при определенной температуре в течение 15 минут.

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



Из данных рис. 6 следует, что образцы РЕХ-а и РЕХ-в 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 РЕХ-с в 1,6 раза выше при 180°C, чем для образцов РЕХ-а и РЕХ-в и резкий ее рост наблюдается уже при 150°C.

Таким образом, по прочностным показателям и деформационной теплостойкости образцы из труб РЕХ-в и РЕХ-а имеют близкие показатели.

Самыми низкими показателями характеризуются трубы из РЕХ-с.

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 напряжений при постоянной деформации 20 и 40% и температурах 70, 90 и 110^oC.

В растянутом образце происходит релаксационный процесс перегруппировки структурных элементов, скорость которых увеличивается с повышением температуры. В пространственном полимере поперечные химические связи между макромолекулами не позволяют им перемещаться, поэтому релаксация в таких полимерах происходит только до определенного напряжения.

Из данных таблицы 3 следует, что для достижения одной и той же величины деформации при одинаковой температуре для образцов сшитого различными методами ПЭ требуются различные усилия, которые достигаются за различное время.

Если сравнивать способ сшивки, то меньшие усилия деформирования требуются для радиационно-сшитого ПЭ (РЕХ-с) при всех температурах. Это свидетельствует о меньшей плотности сшивки и большей подвижности макроцепей в межузловом пространстве.

Релаксационные характеристики сшитого ПЭ.

Таблица 3

Показатель	Материал		
	РЕХ-а	РЕХ-в	РЕХ-с
Напряжение для достижения 40% деформации, МПа, при температуре: 70 ^o C	9,8	12,7	8,6
	9,5	9,6	6,6
	6,1	6,6	6,4
Время установления равновесного напряжения ($\epsilon=40\%$), с, при температуре: 70 ^o C	106	124	97
	102	101	81
	91	59	59

Деформируемость РЕХ-б изменяется в зависимости от температуры испытания. При 70^oC усилия деформирования значительно превышают необходимые для растяжения РЕХ-а и РЕХ-с, что свидетельствует о прочности структурной сетки ПЭ. Большие значения усилия растяжения при одинаковой величине деформации сохраняются для РЕХ-в и при других температурах.

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

На рис. 7 представлены кинетические кривые релаксации напряжений при 90^oC для сшитого различными методами ПЭ (деформация 20%).

Из данных рис.7 следует, что скорости релаксации напряжений выше для РЕХ-в. Это, вероятно, определяется меньшей степенью сшивки (68%) по сравнению с РЕХ-а и РЕХ-с (соответственно 83 и 78%) и особенностями межмолекулярных связей в силанольно-сшитом полиэтилене.

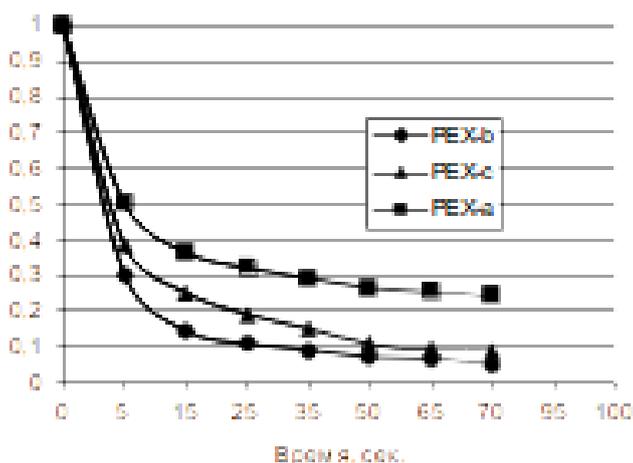
Более медленные скорости релаксации наблюдаются для перекисно-сшитого ПЭ, что вероятно объясняется большей степенью сшивки данного полимера при высокой плотности структурной сетки.

Таким образом, показано, 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, возникающих в полимере вследствие наличия полярных групп и активных атомов, а также образованием ассоциатов в результате взаимодействия самих поперечных связей.

Это в первую очередь характерно для силанольно-сшитого полимера, где имеется большое число силанольных групп, способных образовывать дополнительные узлы зацепления в аморфных областях,

Рис.7. Кинетика релаксации напряжений сшитого ПЭ (T = 90^oC, деформация 20%).



повышая плотность структурной сетки (которая на 30% больше, чем при перекисном и в 2,5 раза — чем при радиационном сшивании) и меньшая деформируемость при высоких температурах.

Силанольно-сшитый полиэтилен, в отличие от радиационного и перекисного, сохраняет способность к образованию новых связей в результате разрыва существующих в процессе эксплуатации.

Радиационно-сшитый полиэтилен имеет меньшие показатели плотности сшивки и соответственно наиболее низкие прочностные характеристики, резко снижающиеся с ростом температуры,

увеличение в 2 раза деформируемости уже при 70°C. Образцы обладают в 2 раза большей ползучестью под нагрузкой при температурах 120 –180 °С по сравнению с ПЭ, сшитым другими методами.

Перекисно- и силанольно-сшитый полиэтилен обладает близкими значениями деформационной теплостойкости и прочности, однако РЕХ-а имеет значительную деформируемость уже при 70°C (величина относительного удлинения возрастает более, чем в 2,5 раза), тогда как для образцов РЕХ-в величина относительного удлинения практически сохраняется постоянной вплоть до 90°C, а затем даже снижается, что вероятно связано с дополнительным сшиванием полимера.

Полученные результаты о преимуществе силанольного сшивания подтверждаются данными стендовых испытаний.

При температуре испытания 90°C для труб, диаметром 25мм и длиной 400мм, давление разрушения труб соответственно составляет 17,2; 22,8 и 15,5 кгс/см² для РЕХ-а, РЕХ-в и РЕХ-с.

Выводы:

- радиационно-сшитый полиэтилен имеет меньшие показатели степени и плотности сшивки и соответственно наиболее низкие прочностные характеристики, резко снижающиеся с ростом температуры. Образцы обладают в 2 раза большей ползучестью под нагрузкой при температурах 120 – 180 °С по сравнению с ПЭ, сшитым другими методами. Поэтому, данный материал не рекомендуется для использования при температурах выше 70°C.
- Сравнительный термомеханический анализ показал, что РЕХ-а имеет температуру стеклования на 10°C меньшую, чем РЕХ-в, т.е. размягчение РЕХ-а под нагрузкой начинается при более низких температурах. Рост температуры свыше 140°C вызывает деструкцию полимера и появление второго пика деформации.
- Для образцов РЕХ-а максимальный рост относительного удлинения после 150 часов кипячения составил 65% по сравнению с образцами до испытания, тогда как для РЕХ-в – менее 10 %.
- Долговременные испытания образцов труб ПЭ, сшитых перекисным и силанольным способами, путем их кипячения в воде показали, что деформируемость образцов РЕХ-а гораздо выше, чем РЕХ-в примерно в 2 раза на протяжении всего срока испытания, что повышает их прочность при разрыве (за счет ориентации макроцепей в процессе растяжения), но ведет к накоплению остаточной деформации и разрыву связей, которые у РЕХ-а не восстанавливаются. Т.е. данное качество РЕХ-а не соответствует требованиям, предъявляемым к трубопроводам высоко-температурных сетей отопления при высоких значениях давлениях 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 РЕХ-а, так и для образцов РЕХ-в. Образцы были сняты с дальнейших испытаний.
- Гидравлические испытания труб по ГОСТ 52134-2003 и ТУ 2248-039-00284581-99, изготовленных из ПЕКС-а и ПЕКС-б, показали, что трубы из ПЕКС-б выдерживают более высокие гидравлические давления при температуре 95С и составляют соответственно 22,8 и 17,2 кгс/см².
- По предварительным расчетам срок непрерывной эксплуатации труб из ПЕКС-б при температуре 95С превышает 30 лет при давлении до 10 атм., тогда как для труб из ПЕКС-а этот срок составляет 8-10 лет.
- На основании деформационных и теплофизических испытаний показано, что допустимая температура длительной эксплуатации труб из ПЕКС-б на 10-15С выше, чем ПЕКС-а. Трубы из ПЕКС-б могут длительно эксплуатироваться при температуре 95С и кратковременно выдерживать температуры до 110С при допустимых рабочих давлениях.

Литература.

1. Длительная долговечность труб из сшитого полиэтилена в системе горячего водоснабжения с хлорированной водой // Plast. Rabber and Compos.- 1999.-Т.28.№6.-с.309-314.
2. Andrej 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
3. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1984.-150с
4. Хватова Т.П., Сафроненко Е.Д. и др. Сшивание полиолефинов органосиланами. М.-1980. –20с.
5. Осипчик В.С., Лебедева Е.С., Василец Л.Г. Разработка и исследование свойств силанольно-сшитого полиэтилена. //Пластические массы.- 2000.-№9.-с.27-31 .