

# PE-RT, новый класс полиэтилена для труб горячей воды

*Жюльен Дамен, Марк Жерузал, Вольфганг Квак, Детелеф Шрамм  
Отдел «Полиолефины и эластомеры», компания Dow Chemical*

## Резюме

Разработки в области катализаторов и производственных технологий привели к созданию нового высоко дифференцированного семейства продуктов на основе сополимеров этилен- $\alpha$ -олефинов. В данной публикации сообщается о ключевых характеристиках данных материалов. Эти полимеры составляют основу нового класса полиэтиленовых материалов – PE-RT (Polyethylene of Raised Temperature resistance – полиэтилены повышенной термостойкости) для производства труб горячей воды. PE-RT рекомендуется для изготовления абсолютно любых труб горячей воды. Уникальность данных материалов заключается в том, что для получения хорошей долгосрочной гидростатической прочности при высоких температурах их не требуется сшивать. Это дает существенные преимущества при обработке в сравнении с системами из сшитого полиэтилена.

## Введение

Трубы коммунального назначения можно описать как трубы для подачи горячей и/или холодной воды в напорных сетях нагрева и подачи питьевой воды в зданиях. К этому классу также относятся такие конечные области применения, как системы «талой воды» и «возврата тепла». Такие трубопроводные системы, как правило, работают под давлением от 2 до 10 бар при температурах до 70°C с температурами неисправности 95-100°C. Условия применения труб горячей воды различных классов / назначения (напольное панельное отопление, соединительные трубы батарей отопления и водопроводно-канализационные трубы) описываются в стандарте ISO 10508 <sup>(1)</sup>.

Рисунок 1: Определение классов труб коммунального назначения



## ПЭ для труб коммунального назначения

**В зданиях:** для напорных систем подачи горячей и холодной воды  
**Общие:** для систем талой воды и возврата тепла

### Требования

- p: 2 - 10 бар
- T: 20 - 110°C (температуры неисправной работы 95 -100°C, термостабильность вплоть до 110°C)
- Срок службы: минимум 50 лет
- Соответствие требованиям постановлений по питьевой воде

На рынке труб коммунального назначения традиционно доминируют трубы из меди и оцинкованной стали. За последние 25-30 лет ошутимое вторжение в данный сегмент совершили пластмассы. Хотя медь все еще является доминирующим материалом в большинстве частей света, потребление пластмасс для производства труб горячей воды оценивается в 120,000 тонн по всему миру, из которых половина приходится на Европу (50% доли рынка).

Преимущество пластмасс заключается в том, что они не подвержены коррозии и обладают стойкостью ко многим химикатам. Они гибкие и легко монтируются (как «бесконечная» труба), герметичные за счет сварки плавлением и легкие по весу, что облегчает их транспортировку и работу с ними на месте.

Как правило, для производства труб коммунального назначения используются такие пластмассы, как PE (полиэтилен), PP-R (статистический сополимер полипропилена), PB (полибутен) и в меньшей степени C-PVC (хлорированный ПВХ). Тогда как PP-R, PB и C-PVC обладают собственными хорошими высокотемпературными свойствами, PE не считался пригодным для данного сегмента рынка из-за ограничений по рабочим температурам.

Однако сшивание полиэтилена (PEX) позволило достичь желаемой длительной гидростатической прочности при высоких температурах. Лучшая гибкость и эластичность, высокая теплопроводность, хорошие экономические свойства и инертность, обеспечиваемые полиэтиленом, привели к быстрому росту популярности сшитого полиэтилена. Сейчас сшитый полиэтилен является лидирующим пластическим материалом в данном сегменте рынка.

В данной публикации обсуждается разработка нового класса полиэтиленовых материалов (PE-RT) со значительно улучшенной долгосрочной прочностью при высоких температурах без необходимости сшивания.

## Принципы разработки нового продукта

Основные успехи были достигнуты в понимании взаимосвязи структура-свойства полимеров ПЭ. Благодаря разработке улучшенной технологии и применению катализаторов можно контролировать внедрение и размещение сомономера в основной цепочке полимера. Такая более высокая точность определения микрокристалличности полимера позволяет создавать новые комбинации рабочих характеристик. Теперь возможно получение полимеров полиэтилена, сочетающих высокотемпературные рабочие характеристики с гибкостью или лучшей длительной ползучестью для той или иной жесткости.

**Рисунок 2:** Новые рабочие характеристики ПЭ за счет молекулярной архитектуры.



### ПЭ компаунды DOWLEX для труб

**Сочетание новых рабочих характеристик достигается за счет молекулярной архитектуры**

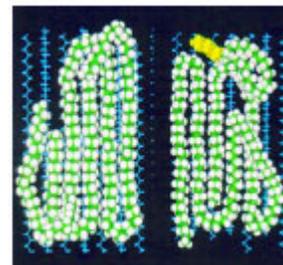
- Оптимизация **концентрации поперечных цепочек**
- Контроль внедрения сомономера в основную цепочку полимера: **кристаллическая микроструктура**

Ключевую роль в определении характеристик долгосрочной пластической ползучести играют поперечные (связующие) цепочки. На Рисунке 3 показано, как образуются эти цепочки. Слева показана кристаллическая структура линейного полиэтилена без боковых цепочек или с короткими ответвлениями. Полимерная цепочка складывается и образует слоистую кристаллическую структуру. При ведении сомономеров в структуре полимера создаются несовершенства из-за внедрения коротких боковых цепочек. Гексильная боковая группа из сомономера октена слишком большая для внедрения в слоистую кристаллическую структуру, и полимерная цепочка выталкивается из кристалла. Теперь, когда эта цепочка внедряется в другой кристалл, образуется боковая цепочка.

**Рисунок 3:** Влияние микроструктуры на процесс кристаллизации <sup>(2)</sup>



### Влияние микроструктуры полимера на процесс кристаллизации



#### Гексильная ветка

- Исключает цепочку из кристалла
- Цепочка сворачивается дольше
- Каждая ветка влияет на цепочку только возле точки присоединения

Графически это показано на Рисунке 4. Слоистые кристаллические структуры соединены через аморфные сегменты полимера, т.е. поперечные цепочки. Вероятность образования поперечных цепочек повышается с увеличением длины полимерной цепочки.

Известно, что молекулы поперечных цепочек повышают жесткость материала и улучшают его сопротивление растрескиванию под воздействием изгиба (ESCR) или длительные свойства ползучести путем “связывания” множества кристаллов вместе. Боковые цепочки демонстрируют способность к растяжению и мобильность и как таковые могут абсорбировать и рассеивать энергию.

Тип внедряемого сомономера также оказывает влияние на концентрацию поперечных цепочек. С повышением длины цепочки сомономера  $\alpha$ -олефина способность к образованию поперечных цепочек также повышается. На Рисунке 5 показано, что октен-1 эффективнее, чем более короткие  $\alpha$ -олефины. Причина этого заключается в том, что боковые цепочки октена длиннее и поэтому им сложнее внедриться в растущий кристалл. Это ведет к более высокой вероятности образования поперечной цепочки при той же концентрации сомономера.

**Рисунок 4:** Молекулы поперечных цепочек повышают жесткость компаунда <sup>(3)</sup>



**Молекулы поперечных цепочек повышают ESCR и жесткость путем “связывания” многочисленных кристаллов**

Поперечные цепочки обладают растяжимостью и мобильностью (могут абсорбировать / рассеивать энергию)

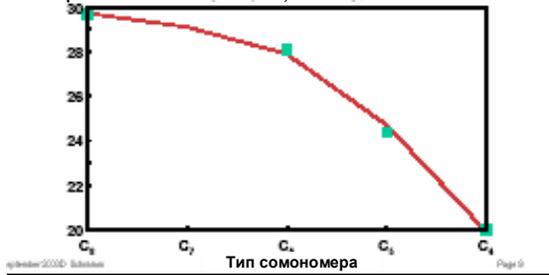


**Рисунок 5:** Тип сомономера влияет на вероятность образования молекул поперечных цепочек



**Тип сомономера влияет на вероятность образования молекул поперечных цепочек**

Вероятность молекулы поперечной цепочки при оптимальной плотности, %



При разработке молекулярной структуры важно контролировать концентрацию сомономера и то, как он внедряется в полимерную цепочку. На Рисунке 6 показаны кривые, отражающие связь между молекулярной массой и вероятностью образования поперечных цепочек в этилен-октенных сополимерах, изготавливаемых по запатентованной компанией Dow технологии полимеризации в растворе. Путем управления внедрением сомономера можно получить различные морфологии полимера, ведущие к различному балансу свойств.

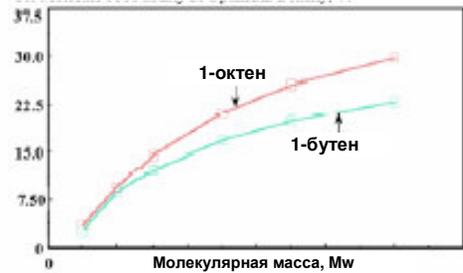
Путем применения этих идей было разработано новое семейство полиэтиленовых компаундов марки DOWLEX для производства труб коммунального назначения.

**Рисунок 6:** Влияние молекулярной массы на вероятность образования молекул поперечных цепочек



**Влияние молекулярной массы на вероятность образования молекул поперечных цепочек**

Вероятность молекулы поперечной цепочки при оптимальной плотности, %



Эти разработки составляют основу для создания нового класса полиэтиленовых материалов для высокотемпературных областей применения. Эти компаунды определяются в стандарте ISO-1043-1<sup>(5)</sup> как PE-RT или полиэтилен с повышенной термостойкостью. PE-RT демонстрирует отличную длительную гидростатическую прочность без необходимости сшивки. Это позволяет изготовителям труб получить существенные преимущества при обработке в сравнении со шшитым полиэтиленом. Как определено в стандарте ISO 10508, PE-RT можно использовать в производстве любых труб горячей воды.

Полиэтилены DOWLEX с успехом применяются в производстве труб горячей воды в течение свыше 20 лет, причем уже смонтировано более 1 000 000 км труб.

Для труб подачи питьевой воды важно соответствовать национальным требованиям к продуктам, предназначенным для контакта с водой. Эти требования включают характеристики вкуса и запаха, подавление роста микроорганизмов и разглашение состава материала для гарантии того, что все добавки, используемые в производстве данного материала, включены в «позитивный список».

Благодаря хорошей длительной гидростатической прочности при высоких температурах, в сочетании с очень высокой гибкостью, DOWLEX 2344E является правильным выбором для труб отопления. Одобрения компаундов DOWLEX для труб коммунального назначения собраны на Рисунке 7.

**Рисунок 7:** Одобрение ПЭ компаундов DOWLEX для производства труб



## ПЭ компаунды DOWLEX для труб: всемирная сертификация

- Сертифицированы как несшитые материалы в следующих странах: Австрия, Австралия, Канада, Китай, Чехия, Франция, Германия, Венгрия, Иран, Нидерланды, Польша, Россия, Словакия, Словения, Испания, Швейцария, США
- Одобрены для питьевой воды в Австрии, Дании, Франции, Германии, Нидерландах, Великобритании, США

Трубы, изготовленные из DOWLEX 2344E, демонстрируют отличную длительную гидростатическую прочность при повышенных температурах без необходимости сшивания. Благодаря этому данный продукт особенно подходит для производства труб горячей воды. Одобрения на данный материал были выданы в ряде стран, например, DOWLEX 2344E соответствует немецкому стандарту DIN 16833<sup>(6)</sup> (PE-RT) и соответствующему стандарту по применению DIN 4721.: В Нидерландах выдано одобрение KIWA<sup>(8)</sup> для всех труб горячей воды ; а в США данный материал занесен в перечень PPI<sup>(9)</sup> при 180°F (ок. 82°C). DOWLEX 2344E – это единственный несшиваемый полиэтилен в данном классе. Многослойные трубы соответствуют требованиям стандарта ASTM1282-01A<sup>(10)</sup>.

Трубы, изготовленные из DOWLEX 2344E, чрезвычайно гибкие, что облегчает их монтаж. Можно применять стандартные технологии сварки ПЭ без необходимости сшивки. Кроме того, отсутствие сшивки позволяет достигать высоких скоростей производства. Это преимущество важно для производства многослойных композитных труб. Высокая гладкость труб из DOWLEX обеспечивает снижение потерь на головке экструдера и ведет к минимальному образованию нагара.

Самый новый член семейства полиэтиленовых компаундов серии DOWLEX для труб – это DOWLEX 2388, этилен-октеновый сополимер, изготавливаемый по запатентованной компанией Dow технологии полимеризации в растворе. Данный продукт разработан для сочетания отличной длительной гидростатической прочности с превосходной обрабатываемостью.

**Рисунок 8:** Преимущества PE-RT для производства труб



## Преимущества DOWLEX 2388 при обработке

- **Скорость линии > 60 м / мин. без технологических добавок**
- **Отсутствие потерь сырья при запуске оборудования, поскольку материал можно перерабатывать повторно**
- **Экономия времени + затрат на производство:**
  - Не требуется дополнительный этап вулканизации
  - Не требуется лабораторный анализ для определения степени сшивки
  - Хорошие характеристики вкуса и запаха
- **Отличная свариваемость**

На Рисунок 9 сравниваются расчетные напряжения в классах применения согласно стандарту ISO 10508 для DOWLEX 2344E, DOWLEX 2388 и сшитого полиэтилена согласно стандарту ISO 10146<sup>(11)</sup>. Эти напряжения вычислялись с применением правила Майнера (ISO 13760<sup>13</sup>), учитывая различные температуры и периоды воздействия. Для определения общих рабочих характеристик труб важно долгосрочное расчетное напряжение (напр., на 50 лет), которое также является основой для проектных расчетов труб, – а не краткосрочные рабочие характеристики.

**Рисунок 9:** Расчетные напряжения для классов по стандарту ISO 10508<sup>1</sup>, вычисленные с использованием правила Майнера (ISO 13760<sup>13</sup>)

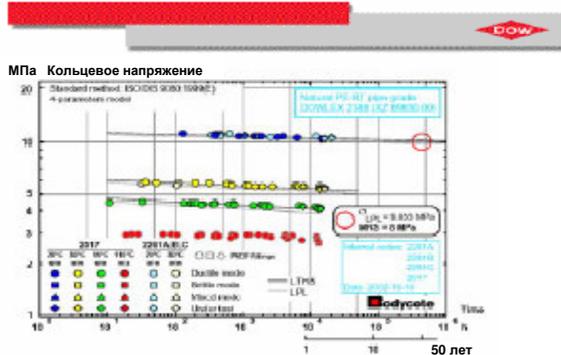


### Правило Майнера – пример

Temp (°C)	Design stress (Mpa)	Life (Year)	Constant of material (Mpa <sup>2</sup> ·Year)	Factor of safety (FS)	Calculation of stress at 50 years (Mpa)	Design stress (Mpa)	By rule of Miner's method (Mpa)
40	4.14	1.00	1000000	1.25	1.25 <sup>2</sup> × 4.14 / 1.00 = 1.31	3.64	3.64
60	3.91	1.00	1000000	1.25	1.25 <sup>2</sup> × 3.91 / 1.00 = 1.21	3.43	3.43
80	3.86	1.00	1000000	1.25	1.25 <sup>2</sup> × 3.86 / 1.00 = 1.20	3.25	3.25

Class	I	II	IV	V
DOWLEX 2344E	3.64	3.40	3.60	2.95
DOWLEX 2388	<b>3.14</b>	<b>3.91</b>	<b>4.11</b>	<b>3.43</b>
PEX	3.86	3.55	4.01	3.25

**Рисунок 10:** Характеристики кольцевого напряжения DOWLEX 2388, растровый электронный микроскоп согласно ISO 9080



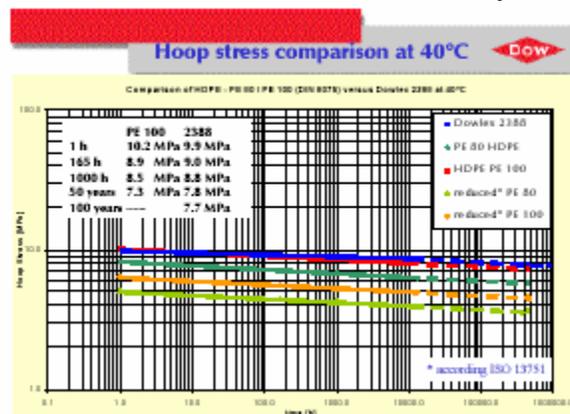
Как видно из Рисунка 10, кривые регрессии DOWLEX 2388 очень “пологие”, что обеспечивает высокие расчетные напряжения в течение длительного времени, особенно при повышенных температурах. Время разрушения, сильно превышающее один год при 110 °С, позволяет спрогнозировать свыше 50 лет службы труб при 70°С, с применением показателей экстраполяции по стандарту ISO 9080<sup>(4)</sup>. Получаемое в результате расчетное напряжение сравнимо со сшитым полиэтиленом (см. также Рисунок 9). На основе расчетного напряжения вычисляют толщину стенок труб для различных условий, определенных стандартом ISO 10508 и национальными классами давления.

Помимо производства коммунальных труб, эти компаунды также можно использовать и в других областях. Например, компаунд DOWLEX для труб можно применять в таком сегменте промышленности, как очистка сточных вод, где требуется хорошая химостойкость полиэтилена и где рабочие температуры превышают 20°С.

Материалы DOWLEX для труб специально разработаны для обеспечения отличной длительной гидростатической прочности при повышенных температурах. Это существенно отличает их от традиционных полиэтиленов средней и высокой плотности для производства напорных труб, которые по существу разработаны для долгосрочного применения, но при температурах комнатных или слегка выше комнатных.

На Рисунке 11 сравниваются характеристики кольцевого напряжения полиэтилена высокой плотности класса PE 80 и PE 100 (DIN 8075) с DOWLEX 2388 при 40°С. В испытании гидростатическим давлением DOWLEX 2388 не демонстрирует изгибов даже при 110°С, что позволяет спрогнозировать его предельный срок службы при 80°С как 19,34 года (согласно отчету Бодикота P-02/195<sup>12)</sup>.

**Рисунок 11:** Сравнение кольцевого напряжения при 40°С



Другой особенностью материала DOWLEX 2388 является его отличная обрабатываемость. Низкая вязкость DOWLEX 2388 при высоких степенях механического сдвига позволяет повышать скорости линии по экструзии труб., Как показали наблюдения экструзии тонкостенных труб и многослойных труб из PE/Al/PE, это дает преимущество, особенно в условиях обработки при высоком механическом сдвиге. В ходе испытаний у изготовителей экструзионной линии была изготовлена труба 20 x 2 мм при скоростях линии > 60 м/мин.

**Рисунок 12:** DOWLEX для коммунальных труб

### ПЭ DOWLEX для коммунальных труб – выводы

- ПЭ DOWLEX для труб – это уникальные несшитые ПЭ компаунды, одобренные для производства труб горячей воды во многих странах :
  - DIN16833 : PE-RT (ПЭ с повышенной термостойкостью)
  - Одобрение KIWA для всех труб горячей воды
  - Занесены в перечень PPI для 180°F (ок. 82°С)
  - Стандарты ASTM
  - Разработка стандартов CEN и ISO
- Недорогой процесс производства: 1 этап, без сшивки
- Легкость монтажа труб, благодаря их высокой гибкости и отличной свариваемости
- Лучший материал для наиболее быстро растущего сегмента (многослойные трубы), благодаря существенным преимуществам при обработке

Как видно из Рисунка 12, DOWLEX 2388 охватывает все классы труб горячей воды по стандарту ISO 10508. Однако DOWLEX 2388, с его отличной длительной гидростатической прочностью при высоких температурах, специально разработан для эффективной конкуренции в монолитных системах водопроводно-канализационных труб, относящихся к классам 1 и 2 стандарта ISO 10508.

Вторая область применения, где DOWLEX 2388 обеспечивает преимущества, – это высокоскоростная экструзия многослойных труб из PE/Al/PE.

## Выводы

Путем отработанной молекулярной архитектуры и улучшенного процесса контроля возможно производство полиэтиленов с превосходной длительной гидростатической прочностью при высоких температурах. Эти полимеры составляют основу нового класса полиэтиленовых материалов – PERT (полиэтилен повышенной термостойкости), рекомендуемых для производства труб горячей воды.

Уникальность данных материалов заключается в том, что для получения желаемой длительной гидростатической прочности при высоких температурах они не требуют сшивки. В сравнении с системами из сшитого полиэтилена это дает существенные преимущества при обработке и сборке. PE-RT рекомендуется для производства абсолютно любых труб горячей воды.

DOWLEX 2344E, первый член семейства ПЭ компаундов марки DOWLEX для труб, разработан для обеспечения высокой гибкости и хорошей длительной гидростатической прочности при высоких температурах. Благодаря такому сочетанию данный компаунд является лучшим выбором для производства отопительных труб (относящихся по стандарту ISO 10508 к классам 4 и 5).

Самый новый член данного семейства компаундов, DOWLEX 2388, демонстрирует превосходную длительную гидростатическую прочность при высоких температурах, что позволяет изготовленным из него трубам эффективно конкурировать в области монолитных водопроводно-канализационных систем (классы 1 и 2 по стандарту ISO 10508).

Благодаря своей эластичности DOWLEX 2388 рекомендуется также для применения в производстве таких систем, как промышленные трубопроводы или трубы для использования в странах с жарким климатом.

Другим преимуществом DOWLEX 2388 является его отличная обрабатываемость, ведущая к достижению высокой скорости экструзионных линий, особенно при производстве композитных труб из Al/PE/Al.

Семейство компаундов DOWLEX для производства труб обладает хорошей химостойкостью, типичной для полиэтилена, а в сочетании с отличной длительной термостабильностью это дает преимущество в сравнении со стандартными полиэтиленовыми материалами.

## Ссылки

1. ISO 10508, дата публикации: 1995-10  
Термопластические трубы и фитинги для систем подачи горячей и холодной воды
2. Seguela, F. Rietsch, J. Mater, Sci. , 23, 415(1988).
3. Butterworth Scientific (1983).
4. ISO/DIS 9080, дата публикации: 1998-02  
Пластмассы для систем труб и трубопроводов – Определение длительной гидростатической прочности термопластических материалов в виде труб методом экстраполяции (Переиздание стандарта ISO/TR 9080:1992)
5. ISO 1043-1, дата публикации: 1997-03  
Пластмассы – символы и сокращенные термины – Часть 1: Базовые полимеры и их особые характеристики
6. DIN 16833, дата публикации: 2001-06  
Полиэтиленовые трубы повышенной термостойкости – Общие требования к качеству, испытания
7. DIN 4721, дата публикации: 2001-06  
Пластиковые системы труб для систем напольного панельного отопления и соединительные трубы батарей отопления – Полиэтилен повышенной термостойкости (PE-RT)
8. KIWA: BRL K-536/03 часть G, Пластиковые системы труб из композитов PE/Al для транспорта холодной и горячей питьевой воды. (ISO 10508, Класс 2)BRL-5602, Пластиковые системы труб из ПЭ для напольного панельного отопления: Высокая нагрузка (ISO 10508, Класс 4).BRL-5607, Пластиковые системы труб из композита ПЭ или PE/Al для отопительных установок: Соединительные трубы батарей отопления (ISO 10508, Класс 5).
9. Перечень PPI, материалы, указанные в TR4/2001, HD/PDB/MRS
10. ASTM F 1282, дата публикации: 2001  
Стандартная спецификация для напорных труб из композита полиэтилен/алюминий /полиэтилен (PE/AL/PE)
11. ISO 10146 Трубы из сшитого полиэтилена (PE-X) – влияние времени и температуры на ожидаемую прочность.
12. Отчет Бодикота P-02/195 РЭМ-оценка PE-RT марки DOWLEX 2388 для труб производства компании DOW Europe GmbH в соответствии с ISO 9080
13. ISO 13760, Пластмассовые трубы для подачи жидкостей под давлением – правило Майнера – Метод вычисления накопленного повреждения
14. ISO 13761, Пластмассовые трубы и фитинги – Факторы снижения давления для систем полиэтиленовых труб, используемых при температурах выше 20°C