М. В. Юрженко

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, м. Київ, Україна

АНАЛІЗ ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ТРУБ ДЛЯ БУДІВНИЦТВА ТРУБОПРОВОДІВ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ (ОГЛЯД)

Встановлено, що у виробництві поліетиленових труб різного технологічного призначення, наприклад для будівництва напірних водопроводів, газопроводів і т.ін., застосовують різні типи поліетиленової сировини. Наведено основні етапи розвитку поліетиленової сировини та видозміни її структури під час синтезу внаслідок використання різних методів і речовин для удосконалення її експлуатаційних властивостей. Встановлено, що трубні марки поліетилену ПЕ 32, ПЕ 63, ПЕ 80 та ПЕ 100 розроблені на основі напівкристалічного поліетилену високої густини HDPE. З'ясовано, що поліетилен трубних марок ПЕ 32, ПЕ 63, ПЕ 80 та ПЕ 100 відрізняються між собою як структурою макромолекулярних ланцюгів поліетилену, так і експлуатаційними характеристиками. Так, поліетилен ПЕ 32, ПЕ 63 та ПЕ 80 є мономодальними полімерами, тобто для них характерний один максимум на графіку молекулярно-масового розподілу їх макромолекул. Удосконалений поліетилен ПЕ 100 є бімодальним полімером, тобто має два максимуми на графіку молекулярно-масового розподілу, що свідчить, що в його структурі є макромолекули різних молекулярних мас. Це сприяє його підвищеній стійкості до руйнування, а отже, підвищеним експлуатаційним характеристикам. Наведено закордонні та вітчизняні нормативні документи, за якими виготовляють поліетиленові труби різного технологічного призначення. Проаналізовано ринок трубних марок поліетиленової сировини закордонного виробництва, оскільки власного виробництва поліетилену в Україні немає. Показано, що найбільший обсяг експорту має поліетилен ПЕ 100, який в разі великого виробництва труб дає змогу зменшити їх матеріаломісткість і, відповідно, собівартість.

Ключові слова: полімерні труби; поліетилен високої густини; структура; експлуатаційні характеристики; виробництво.

Вступ. На сьогодні значну частину поліетиленової сировини, яка синтезується у світі, використовують для виробництва труб різного технологічного призначення, такого як будівництво напірних водопроводів та газопроводів і т.ін. За останні десять років розроблено велику кількість різних типів поліетиленів, які виробляються для цього, з істотно різними фізико-хімічними характеристиками. У роботі наведено основні етапи розвитку поліетиленової сировини та видозміни її структури під час синтезу внаслідок використання різних методів і речовин для удосконалення її експлуатаційних властивостей. Встановлено, що трубні марки поліетилену ПЕ 32, ПЕ 63, ПЕ 80 та ПЕ 100 розроблені на основі напівкристалічного поліетилену високої густини HDPE з густиною у межах 0,926...0,965 г/см³, синтез якого відбувається за температури 80...100 °С, тиску 4...10 МПа та за наявності різних каталізаторів. Оскільки поліетилен HDPE за своєю структурою є лінійним полімером, то ступінь його кристалічності становить 60,80 %. З'ясовано, що поліетилен трубних марок ПЕ 32, ПЕ 63, ПЕ 80 та ПЕ 100 відрізняються між собою як структурою макромолекулярних ланцюгів поліетилену, так і експлуатаційними характеристиками. Поліетилен ПЕ 32, ПЕ 63 та ПЕ 80 є мономодальними полімерами, тобто для них характерний один максимум на графіку молекулярно-

но-масового розподілу їх макромолекул. Удосконалений поліетилен ПЕ 100 є бімодальним полімером, тобто має два максимуми на графіку молекулярно-масового розподілу, що свідчить, що в його структурі є макромолекули різних молекулярних мас. Це сприяє його підвищеній стійкості до руйнування, а отже, підвищеним експлуатаційним характеристикам. Визначено, що цифри біля найменування поліетилену зіставні значенням MRS – мінімальної тривалої міцності на термін експлуатації 50 років. Тобто ПЕ 32 має значення MRS 3,2, яке відповідає екстрапольованому напруженню $\sigma = 3,2...6,29$ МПа, ПЕ 63 має значення MRS 6,3 ($\sigma = 6,3...7,99$ МПа), ПЕ 80 – MRS 8,0 ($\sigma = 8,0...9,99$ МПа), ПЕ 100 має значення MRS 10 ($\sigma = 10,0...11,19$ МПа). Встановлено, що залежно від умов експлуатації, руйнування поліетиленових труб може мати пластичний або крихкий характер, процес якого істотно відрізняється один від одного. Наведено закордонні та вітчизняні стандарти, за якими виготовляють поліетиленові труби різного технологічного призначення. Проаналізовано ринок трубних марок поліетиленової сировини закордонного виробництва, оскільки власного виробництва поліетилену в Україні немає. Показано, що найбільший обсяг експорту має поліетилен ПЕ 100, який в разі великого виробництва труб дає змогу зменшити їх матері-

Інформація про авторів:

Юрженко Максим Володимирович, канд. фіз.-мат. наук, ст. дослідник, завідувач відділу зварювання пластмас.

Email: 4chewip@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-5535-731X>

Цитування за ДСТУ: Юрженко М. В. Аналіз виробництва та використання поліетиленових труб для будівництва трубопроводів різного призначення (огляд). Науковий вісник НЛТУ України. 2019, т. 29, № 2. С. 112–119.

Citation APA: Iurzhenko, M. V. (2019). Analysis of production and application of polyethylene pipes for construction of pipelines of different purpose (review). *Scientific Bulletin of UNFU*, 29(2), 112–119. <https://doi.org/10.15421/40290223>

аломісткість і, відповідно, собівартість.

Результати дослідження та їх обговорення. Значну частину полімерної сировини, що синтезується у світі, використовують для виробництва проміжних конструкційних матеріалів – заготовок у вигляді труб, плівок, суцільних та плетених листів, з яких на наступному етапі виготовляють конкретні вироби (Mamunya & Iurzhenko, 2012; Iurzhenko & Korab, 2016). Такі конструкційні полімерні матеріали постійно удосконалюються, розробляються нові їх типи, підвищуються експлуатаційні властивості (Akimov et al., 2019; Brailo et al., 2018; Buketov et al., 2018; Buketov et al., 2018; Buketov et al., 2017; Iurzhenko et al., 2017).

За десятки років з початку будівництва трубопроводів із пластмас різного технологічного призначення було розроблено та застосовано для виробництва труб низку типів поліетиленової сировини, фізико-механічні характеристики яких істотно відрізняються (Demchenko & Yurzhenko, 2017; Demchenko & Iurzhenko, 2017; Demchenko & Iurzhenko, 2017). Це сьогодні, однак якщо повернутися до початку, то перші полімери, ідентифіковані як $[\text{CH}_2]_n$, було отримано хіміками в Європі ще на рубежі XIX та XX ст. Щільний поліетилен було вперше синтезовано у 1930 р. хіміками компанії DuPont, але перспектив застосування цього матеріалу тоді не побачили. Для практичних потреб перший поліетилен (за нинішньою класифікацією, поліетилен низької густини) почали виробляти в Британії наприкінці 1930-х років. У другу світову війну його застосовували для ізоляції електричних кабелів у військових радарних установках.

У 1953 р. німецькі хіміки Карл Циглер та Ерхард Хольцкамп з Інституту досліджень вугілля (м. Рур, Німеччина) розробили промисловий метод синтезу поліетилену високої густини за низького тиску з використанням металогранічного каталізатора, згодом названого каталізатором Циглера. Автори розробки в 1963 р. отримали Нобелівську премію з хімії за винайдення лінійного поліетилену (Jeremic, 2014).

Наступними роками з використанням різних каталізаторів та методів полімеризації було отримано різновиди поліетилену з різними структурами та властивостями. Так, лінійний поліетилен низької густини розробила нафтова компанія Philips у 1968 р.

Залежно від будови макромолекули поліетилену, вирізняють декілька типів поліетиленової сировини (рис. 1) (Arzhakov et al., 2012):

- поліетилен низької густини з розгалуженими молекулами (LDPE);
- поліетилен низької густини з лінійними молекулами (LLDPE);
- поліетилен високої густини з лінійними молекулами (HDPE);
- трубні марки поліетилену, розроблені на основі лінійного HDPE – PE 32, PE 63, PE 80 та PE 100;
- лінійний поліетилен надвисокої молекулярної ваги (UHMWPE).

Іноді LDPE називають поліетиленом високого тиску, а HDPE – поліетиленом низького тиску, що визначається особливостями параметрів процесу синтезу цих полімерів.

Поліетилен високого тиску (низької густини, LDPE) синтезують з газоподібного етилену за тиску 100...300 МПа та температури на рівні 300 °C за наяв-

ності ініціаторів перексиду. Процес синтезу не вибірко-вий, молекулярні ланцюги поліетилену формуються неоднорідними, з розвиненими "гілкоподібними" довгими та короткими відгалуженнями. У цьому випадку на 1000 атомів основного молекулярного ланцюга нараховують 15...25 потужних бокових відгалужень. Розгалужена молекулярна будова LDPE перешкоджає щільній упаковці макромолекул у матеріалі та призводить до утворення його розпушеної аморфної структури. У підсумку отримують матеріал з низькою густиною та кристалічністю, низькою жорсткістю (модулем пружності) та високою повзучістю.

Синтез поліетилену низького тиску (високої густини, HDPE) відбувається з параметрами робочого середовища 4...10 МПа та 80...100 °C за наявності каталізатора. Внаслідок цього отримують практично лінійні ланцюги поліетилену різної довжини з невеликою кількістю коротких бокових відгалужень.

Синтез лінійного поліетилену малої густини LLDPE відбувається з параметрами процесу, аналогічними HDPE, за наявності каталізатора Цеглер-Натта, але з додаванням у реакційну суміш деякої кількості комономерів 1-бутена, 1-гексена та 1-октена. У підсумку полімеризуються лінійні молекули з великою кількістю коротких бокових відгалужень, які не дають молекулам щільно зближуватись та утворювати кристалічну структуру. Фізичні властивості LLDPE аналогічні до LDPE, головними його перевагами є менш енерговмісний процес полімеризації та можливість впливу на властивості цього поліетилену зміною типів та кількості комономерів.

UHMWPE має молекулярну вагу від 3 до 6 млн атомних одиниць (HDPE – 0,5 млн). Цей полімер може використовуватись для прядіння волокон та ниток з межею міцності більше, ніж у сталі (Kochnev & Zaikin, 2003; Muzafarov et al., 2010).

Рис. 1. Конфігурації розгалуженого поліетилену

Поліетилен низької густини LDPE має густину у межах 0,915...0,925 г/см³ та показник плинності розплаву у широкому діапазоні 0,1...100 г/10 хв. (за 190 °C та навантаження 5 кгс за ГОСТ 11645). Через свою розгалужену молекулярну будову це переважно аморфний матеріал (рис. 2, а), максимальна кристалічність якого не перевищує 40 %. Тому чистий, без домішок LDPE є прозорим матеріалом з низькою термічною усадкою.

Поліетилен високої густини HDPE має густину у межах 0,926...0,965 г/см³ та показник текучості розплаву у діапазоні 0,2...20 г/10 хв. Іноді матеріал з величиною

щільності $0,926 \dots 0,940 \text{ г/см}^3$ виділяють в окремий тип – поліетилен середньої густини (MDPE). Оскільки HDPE складається з лінійних молекул різної довжини, це напівкристалічний матеріал зі ступенем кристалічності 60...80 %. Первинні кристаліти поліетилену є нанорозмірними ланцюгами, які утворюються зигзагоподібним

"упаковуванням" ряду паралельних макромолекул шляхом їх багаторазового повороту на 180° . Така структура виявляється більш енергетично вигідною порівняно з хаотичною завдяки зменшенню поверхні кристаліту (Arzhakov et al., 2012).

Рис. 2. Схеми будови аморфного (а), пластинчастого кристалу – ламелі (б) та сферичного кристалу – сфероліту (в) поліетилену

З утворенням первинних кристалітів фізична вимога зменшення поверхні продовжує діяти, тому у подальшому макромолекулярні ланцюги укладаються у декілька шарів у плоскі утворення правильної форми – ламелі (див. рис. 2, б). Кристалічні ланцюги не є ідеально упорядкованими, деякі макромолекули можуть вийти з кристаліту, а потім повернутися в нього, утворюючи петлі, інші макромолекули виходячи з одного кристаліту, беруть участь в утворенні іншого, з'єднуючи їх так званими прохідними ділянками. Ці петлі, прохідні ділянки та вільні кінці молекулярних ланцюгів хаотично розташовуються між кристалічними ланцюгами та утворюють аморфну фазу поліетилену.

За низьких швидкостей – кристалізації поліетилену із розплаву часто виникають агрегатні кристалічні утворення – сфероліти, що є шароподібною структурою з єдиним центром та радіальним розташуванням пластинчастих кристалітів (див. рис. 2, в). За аналогією з пластинчастим кристалом, довгі макромолекули поліетилену утворюють у сфероліті аморфну фазу, розташовуючись між радіальними кристалітами та проходячи крізь них.

Густина HDPE залежить від ступеня його кристалічності, яка, своєю чергою, залежить від співвідношення коротких і довгих макромолекулярних ланцюгів, оскільки у матеріалі короткі ланцюги формують сфероліти, а довгі утворюють аморфну фазу.

Лінійний гомополімер, що складається тільки з етиленових ділянок, добре кристалізується, його густина може досягати 965 кг/м^3 . Підвищена густина HDPE зумовлює високі модуль пружності та межу плинності цього матеріалу, його зменшенню повзучість. Саме з поліетилену цього типу, що пізніше отримав позначення ПЕ 63, у 1960-х роках почали виготовляти перші поліетиленові труби для транспортування газу (Kagan, 1980). Хоча такі труби мали добру стійкість до короткотривалого підвищеного внутрішнього тиску, недолі-

ком їх була схильність до раптового крихкого руйнування під дією довготривалого відносно невеликого робочого тиску. У цьому випадку труба майже не деформувалась, а руйнування виникало у кристалічній зоні спочатку у вигляді мікротріщини, на якій концентрувалися напруження і тріщина повільно росла до повного руйнування стінки труби.

Щоб підвищити стійкість поліетиленових труб до повільного утворення тріщин, було вирішено "розпушити" структуру матеріалу завдяки штучно утвореним коротким бічним ланцюгам макромолекул. Це досягалося тим, що у реакційну суміш для полімеризації додавали невелику кількість комономеру гексену зі структурною формулою $\text{C}_2\text{-C}_4$. У процесі синтезу комономер входить в молекулярні ланцюги етилену, утворюючи 1...7 відгалужень C_4 на кожен 1000 атомів вуглецю.

Отриманий поліетилен мав меншу густину порівняно з класичним HDPE, а отже, знижену кристалічність та підвищену стійкість до повільних тріщин і ударну в'язкість. Цей полімер був позначений ПЕ 80, він має широкий молекулярно-масовий розподіл, а отже, добре переробляється екструзією. Недоліком ПЕ 80 є зменшена короткотривала міцність порівняно з HDPE, що пов'язано зі зниженням величини густини цього поліетилену.

Для подальшого удосконалення технічних властивостей поліетилену високої густини (HDPE) було розроблено технологію виробництва бімодальних поліетиленів, які ще називають поліетиленами 3-го покоління (Lebedev, 2011). За цією технологією поліетилен отримують шляхом послідовного поетапного процесу, за якого на кожному етапі синтезується фракція поліетилену з власним молекулярно-масовим розподілом (MMP). У вихідному матеріалі графік MMP являє собою об'єднання відповідних розподілів окремих фракцій, тобто графік з двома або більшим числом максимумів, залежно від кількості етапів (рис. 3). Таким спосо-

бом синтезується бімодальний, або навіть мультимодальний поліетилен (Paulik et al., 2019). Головна особливість отримання бімодального поліетилену – полімеризація за методом *in-situ* з використанням великої кількості мікрочасток каталізатора, на кожній з яких пошарово утворюється спочатку низькомолекулярна, а потім високомолекулярна фракція. Це дає змогу досягти рівномірного об'ємного розподілу різних фракцій у кінцевому матеріалі, що неможливо досягти звичайним змішуванням або компаундуванням.

Для виробництва напірних труб було розроблено поліетилен з бімодальним молекулярно-масовим розподілом ПЕ 100 (зі значенням MRS (мінімальної тривалої міцності від англ. Minimum Required Strength) = 10,0 МПа), який об'єднував переваги ПЕ 63 та ПЕ 80. Цей полімер має дві чітко виражені групи макромолекулярних ланцюгів: коротких лінійних майже без бокових відгалужень по типу HDPE та довгих, "розпушених" за рахунок комономеру гексену по типу ПЕ 80 (див. рис. 1). За рівного вмісту комономеру густина ПЕ 100 приблизно на 1 % більша порівняно з ПЕ 80 (Alpern, 2002; Ryzhov et al., 2011).

Рис. 3. Типи молекулярно-масового розподілу поліетилену

Розглянемо особливості роботи напірних поліетиленових трубопроводів в процесі їх експлуатації. Під дією внутрішнього тиску поліетиленова труба піддається двом видам руйнування: пластичному – за дії короткочасного високого напруження та крихкому – за дії невеликого, але довготривалого навантаження. Стійкість до пластичного руйнування визначається межею плинності поліетилену, яка зростає зі збільшенням його густини. Під час пластичного руйнування у найслабшій точці труби відбувається її спучення, на початковому етапі пружне подовження зі зменшенням товщини стінки, потім досягнення межі плинності, поступове пластичне спучення, яке закінчується руйнуванням (рис. 4, а). Пластичне подовження поліетилену супроводжується поступовим розплетуванням довгих макромолекул аморфної фази та "ковзанням" кристалічних включень аж до руйнування. Після досягнення межі плинності довгі полімерні ланцюги з розгалуженнями утруднюють взаємне ковзання молекул, уповільнюючи руйнування.

Під час крихкого руйнування у кристалічній зоні полімерного матеріалу виникає мікротріщина, яка почи-

нає повільно, іноді впродовж років, рости (див. рис. 4, б). Збільшення тріщини пришвидшується з підвищенням температури. Подовження тріщини спричинено концентрацією напруження у цій області, але цей процес уповільнюють так звані фібрили – мікроскопічні волокна, які являють собою пучок з десятків довгих полімерних молекул аморфної фракції. Фібрили здатні руйнуватись тільки по пластичному механізму, тому вони дещо зменшують концентрацію напружень на кінці тріщини та кут її розкриття.

Рис. 4. Характер пластичного руйнування поліетиленової труби (а) та проростання тріщини за її крихкого руйнування (б)

Поліетилен ПЕ 100 через особливості своєї молекулярної структури руйнується повільніше та за вищого напруження порівняно з ПЕ 63 та ПЕ 80. Густина ПЕ 100, отже і величина межі плинності, вища відносно інших типів поліетиленів. Окрім цього, у бімодальному ПЕ 100 обидві групи макромолекул сприяють зростанню стійкості матеріалу до утворення тріщин. Короткі макромолекулярні ланцюжки утворюють кристаліти, які мають високу стійкість до напружень на кінці потенційної тріщини. Довгі макромолекули зв'язують кристаліти між собою та утворюють фібрили, які блокують зростання тріщин, оскільки бокові відгалуження молекул утруднюють їх відносне ковзання, не даючи фібрилам розтягуватись. Тому крихке руйнування труб з ПЕ 100 відбувається, зазвичай, тільки за температури 80 °C та за дії внутрішнього тиску впродовж понад 10 тис. год (Gorilovskii & Gvozdev, 2008).

Враховуючи різні механізми руйнування поліетилену та особливості роботи під навантаженням напірних трубопроводів, потрібно було визначити критерій механічної міцності поліетиленової труби для його використання у розрахунках під час проектування. Таким критерієм було згідно з ISO 12162 (ISO 12162, 2009) обрано величину мінімальної тривалої міцності – MRS на термін експлуатації 50 років. Під час експлуатації напірного трубопроводу кільцеве напруження на стінці труби удвічі більше від поздовжнього. Тому в разі руйнування труби визначають саме величину кільцевого напруження. Значення MRS розраховують за резуль-

татами випробувань зразків труб на стійкість до постійного внутрішнього тиску відповідно до ISO 1167 (ISO 1167-1, 2006; ISO 1167-2, 2006). Випробування проводять за температури 20 та 80 °C, обираючи величини внутрішнього тиску так, щоб отримати не менше 4-х руйнувань зразків через час більше 7000 год та не менше одного руйнування через 9000 год. Визначені за температури 20 °C величини напруження при руйнуванні σ екстраполюють за спеціальними нормативами (ISO 9080, 2012; Gvozdev et al., 2013) на 50 років експлуатації за допомогою лінійної регресійної моделі з нижнім довірчим інтервалом 97,5 % (рис. 5).

Конкретні значення MRS для випробувального матеріалу отримують округленням величини напруження σ до найближчого нижнього числа з ряду R10 переважаючих чисел. Тому MRS 6,3 відповідає величинам екстрапольованого напруження $\sigma = 6,3 \dots 7,99$ МПа, MRS 8 – $\sigma = 8,0 \dots 9,99$ МПа, MRS 10 – $\sigma = 10,0 \dots 11,19$ МПа.

Рис. 5. Регресійні прямі для визначення MRS для 3-х типів поліетиленів

На території колишнього Радянського Союзу масовий промисловий випуск поліетилену розпочався у 70-ті роки XX ст. Поліетилен низької густини LDPE (так званий поліетилен високого тиску) виробляли відповідно до ГОСТ 16337 (GOST 16337-77, 1977). Було встановлено 29 базових марок LDPE, які отримували полімеризацією етилену у реакторах трубчастого типу (21 марка) та реакторах з перемішувальним пристроєм (8 марок). Нормативом передбачалося використання 3-х марок LDPE з густиною 0,919...0,923 г/см³ та показником текучості розплаву (ПТР) 0,2...0,3 г/10 хв для виготовлення напірних труб методом екструзії.

Поліетилен високої густини HDPE (поліетилен низького тиску) виробляли відповідно до ГОСТ 16338 (GOST 16338-85, 1985). Згідно з цим нормативом виготовляли 10 базових марок суспензійного поліетилену, який синтезувався у суспензії з використанням комплексних металорганічних каталізаторів та 20 базових марок газофазного поліетилену, який отримували з використанням аналогічних каталізаторів на носії у газовому середовищі. Для потреб промисловості поліетиленову сировину випускали у вигляді композиції з додаванням до базових марок термо-, світлостабілізаторів, барвників та інших домішок. Марка газофазного поліетилену 273-79 з густиною 0,957...0,964 г/см³ та значенням ПТР 0,3...0,55 г/10 хв була призначена для виготовлення напірних труб.

У 80-ті роки було розроблено окремий ГОСТ 18599 (GOST 18599-83, 1983), що зумовлював технічні вимо-

ги до напірних поліетиленових труб для транспортування води, а також інших рідких або газоподібних речовин, до яких поліетилен хімічно стійкий. Передбачалося використання труб з LDPE за максимально допустимої напруги у стінці труби 2,5 МПа та труб із HDPE з максимальною напругою на стінці 5,0 МПа. Відповідно, напірні поліетиленові труби були розділені на 4 типи – легкий, середньо легкий, середній та важкий з номінальним внутрішнім тиском 0,25; 0,4; 0,6 та 1,0 МПа, який труби повинні витримувати в процесі експлуатації впродовж 50 років. Діапазон зовнішніх діаметрів поліетиленових напірних труб, згідно з нормативом, становив від 10 до 1200 мм, товщина стінки – від 2 до 45,5 мм.

З початку 80-х років на території України розпочалося активне будівництво поліетиленових трубопроводів (Shestopal et al., 1985), головно для транспортування води. Також у Ново-Одеському районі Миколаївської обл. з 1982 р. почалося будівництво перших в Україні експериментальних газопроводів із поліетиленових труб. Уже у 1983 р. було побудовано 30 км поліетиленових газопроводів, які забезпечили газифікацію 10 сіл району. Згодом будівництво було продовжено за активної участі співробітників відділу № 80 "Зварювання пластмас" ІЕЗ ім. Є. О. Патона, які впродовж декількох років набували досвіду проектування, будівництва, експлуатації та ремонту газопроводів з поліетиленових труб (Korab, 1985).

Упродовж 90-х років у світі було розроблено спеціальні трубні марки поліетиленової сировини PE 80 та PE 100, про які згадувалось вище. Було також розроблено перші міжнародні стандарти, що регламентують виробництво поліетиленових труб для подачі горючих газів. У Росії було розроблено та у 1995 р. введено в дію норматив ГОСТ Р 50838 (GOST R 50838-95, 1995), що регламентував вимоги до труб зовнішнім діаметром від 20 до 225 мм зі значеннями SDR 11 та 17,6. Наприкінці 90-х років деякі підприємства почали випуск поліетиленової сировини типу PE 80 за технічними умовами, наприклад "ТУ 22 43-046-00203521-98. Композиция полиэтилена средней плотности для труб и соединительных деталей газораспределительных сетей марки ПЭ 80Б-275", "ТУ 1112-035-00206428-99. Полиэтилен средней плотности для трубопроводов" та ін.

У 2001 р. було введено в дію оновлену редакцію ГОСТ Р 18599 (GOST R 18599, 2001), де вже використовувалось поняття MRS, як характеристика міцності поліетилену. Цим нормативом регламентувалось виготовлення труб із поліетиленової композиції 4-х типів – PE 32, PE 63, PE 80 та PE 100. Поліетилен PE 32 являв собою LDPE, інші три типи відносили до поліетилену високої щільності HDPE. Значення показника текучості розплаву PE 32 повинно бути у межах 0,2...0,4 г/10 хв, для інших типів поліетиленової композиції – у межах 0,2...1,2 г/10 хв.

В Україні стандарт ДСТУ Б В.2.7-73-98 (DSTU B V.2.7-73-98, 1998), що регламентував технічні вимоги до поліетиленових газопровідних труб, було введено в дію в 1998 р. Згідно з цим нормативом виготовляють поліетиленові труби у діапазоні зовнішніх діаметрів від 16 до 400 мм зі значеннями SDR 11 та 17,6. Труби повинні виготовлятися з композицій поліетилену типу PE 80 або PE 100, що серійно виробляються за відповідною

нормативною документацією та спеціально призначені для використання у системах подачі горючих газів.

У 2008 р. в Україні було введено в дію стандарт ДСТУ Б В.2.7-151 (DSTU B V.2.7-151, 2008), що регламентує вимоги до поліетиленових труб для подачі холодної води. Нормативом передбачено виготовлення труб зовнішнім діаметром від 16 до 1600 мм одинадцяти значень SDR від 2,5 до 20,0. Труби можуть виготовлятися з композицій поліетилену 3-х типів – ПЕ 63, ПЕ 80 та ПЕ 100. Зазначено, що композиція поліетилену для виготовлення труб повинна мати відповідне значення MRS (6,3 МПа, 8,0 МПа та 10,0 МПа), виготовлятися відповідно до затвердженої нормативної документації та бути призначеною до виготовлення напірних труб. Згідно з чинними в Україні ДСТУ, показник текучості розплаву композиції поліетилену за 190 °С та навантаження 5 кгс повинен бути у межах 0,3...1,4 г/10 хв для газових труб та 0,2...1,4 г/10 хв для водопровідних труб.

Дотепер в Україні немає власного виробництва поліетилену високої густини, тому всі вітчизняні виробники поліетиленових труб використовують імпортовані поліетиленові композиції. Після появи на ринку якіснішого поліетилену 3-го покоління ПЕ 100 у світі та в Україні зокрема постійно спостерігалася тенденція до збільшення споживання цього продукту (Gorilovskii & Gvozdev, 2006). Незважаючи на те, що поліетилен ПЕ 80 приблизно на 20 % дорожчий за ПЕ 63, а ПЕ 100 – на 25 % дорожчий за ПЕ 80, сучасні споживачі труб зазвичай віддають перевагу виробам з ПЕ 100, як міцного та технологічного матеріалу. Використання ПЕ 100 дає змогу за однакових усіх інших параметрів у 1,5...2 рази знизити матеріаломісткість труб, особливо за великих зовнішніх діаметрів. З іншого боку, впродовж останніх декількох років ринок поліетиленових труб в Україні перебуває у стані рецесії, обсяг імпорту в країну трубного поліетилену постійно зменшувався. За даними (Ripok importu trubnogo polietilenu v Ukrainu za 9 misiatciv 2015 roku, 2016) структура імпорту трубного поліетилену за 9 місяців 2015 р. була такою, як наведено у табл. 1.

Табл. 1. Об'єм імпорту в Україну трубного поліетилену різних марок

Тип ПЕ	Тон	%
ПЕ 100	6865	53
ПЕ 80	672	5
ПЕ 63	723	5
Незабарвлений ПЕ	4948	37
Разом	13208	100

Частка високоякісного ПЕ 100 у структурі імпорту сировини є найбільшою, однак через кризу останніх років спостерігається тенденція до збільшення обсягів ввезення в Україну дешевшої сировини. Так, порівняно з попередніми роками, в 1,5 раза зріс обсяг використання незабарвленого поліетилену, та у 4...5 разів – поліетилену ПЕ 63. На сьогодні основними постачальниками в Україну трубної поліетиленової сировини є компанії Basell, Borealis та Sabic (ПЕ 100), Казаньоргсинтез (ПЕ 100 та незабарвлений ПЕ), СМЕРОПЕТРОЛ (ПЕ 80 та незабарвлений ПЕ). Поліетилен ПЕ 63 завозять невеликими партіями від різних європейських виробників. Основні властивості деяких трубних марок поліетилену (Kharakteristiki syria PE 80, PE 100, 2014) наведено в табл. 2.

Отже, починаючи з 1980-х років і дотепер в Україні було побудовано багато поліетиленових трубопроводів

різного призначення з використанням поліетилену 4-х типів: ПЕ 32, ПЕ 63, ПЕ 80 та ПЕ 100. Фізичні властивості поліетилену різних типів істотно різняться між собою, також досить велика різниця між параметрами може бути й у поліетиленовій сировині одного типу для різних виробників та різних партій.

Табл. 2. Деякі характеристики окремих марок трубного поліетилену

Показник	Марка поліетиленової сировини			
	ПЕ 80 (Росія)	ПЕ 80 (Basell)	ПЕ 100 (Basell)	ПЕ 100 (Sabik)
Мінімальна довготривала міцність MRS, МПа	8	8	10	10
Густина, кг/м ³	950	958	959	959
Показник текучості розплаву за 190 ° та 5 кг, г/10 хв	0,74	0,43	0,22	0,3
Межа плинності під час розтягу, МПа	20,5	21	23	24

Висновки. У роботі визначено типи поліетиленової сировини, яку використовують для виробництва поліетиленових труб різного технологічного призначення – для будівництва напірних водопроводів, газопроводів тощо. Розглянуто її поступальний розвиток від моменту її створення і до сьогодення. Показано, як для удосконалення її експлуатаційних властивостей, змінювали її структуру. Вивчено її основні експлуатаційні характеристики та особливості процесів пластичного та крихкого руйнування поліетиленових труб, виготовлених з її різних марок. Зроблено прив'язку технологічних умов виробництва поліетиленових труб до закордонних та вітчизняних стандартів. Проведено порівняльний аналіз різних марок поліетиленової сировини, яка представлена в Україні різними закордонними виробниками, оскільки власного її виробництва в Україні немає, та обсягів їх експорту для виробництва поліетиленових труб в Україні. Показано, що незважаючи на найвищу вартість з усіх наявних марок трубного поліетилену, найбільший попит є на якісний поліетилен технічної марки ПЕ 100, оскільки за значних обсягів виробництва труб він дає змогу досягти зменшення їх собівартості завдяки зменшенню їх матеріаломісткості.

Перелік використаних джерел

- Akimov, A. V., Buketov, A. V., Sapronov, A. A., Brailo, M. V., Yakushchenko, S. V., & Smetankin, S. A. (2019). Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, 10(2), 117–134. <https://doi.org/10.1615/compmechcomputaplintj.2018026989>.
- Alpern, V. A. (2002). What is necessary to know about pipe type of polyethylene. *Engineering networks from polymeric materials*, 2, 5–10. [In Russian].
- Arzhakov, M. S., Zhimov, A. E., Efimova, A. A., Korolev, B. A., Lachinov, M. B., & Litmanovich, E. A. (2012). *Macromolecular connections*. Moscow: Izd-vo MGU im. M. V. Lomonosova, 163 p. [In Russian].
- Brailo, M. V., Buketov, A. V., Kobelnik, O. S., Yakushchenko, S. V., Sapronova, A. V., Sapronov, O. O., & Vasilenko, A. O. (2018). Optimization of the content of additives in the epoxy-polyester binder to increase the cohesive strength of the composites. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(11), 71–77. <https://doi.org/10.15421/40281114>.
- Buketov, A. V., Brailo, M. V., Yakushchenko, S. V., Sapronov, O. O., & Smetankin, S. O. (2018). The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport. *Journal of Marine Engi-*

- neering & Technology, 1–6. <https://doi.org/10.1080/20464177.2018.1530171>.
- Buketov, A. V., Sapronov, O. O., Brailo, M. V., Zinchenko, D. O., & Nihalatii, V. D. (2017). Investigation of the hydroabrasive wear of epoxy composites with two-component filler. *Materials Science*, 53(1), 62–66. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0044-4>.
- Buketov, A., Brailo, M., Yakushchenko, S., & Sapronova, A. (2018). Development of Epoxy-Polyester Composite with improved thermophysical properties for restoration of details of sea and river transport. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2018/6378782>.
- Demchenko, V. L., & Iurzhenko, M. (2017). Peculiarities of constant magnetic field effect on the nanostructural organization and properties of hard-to-weld polyethylene-polypropylene joints. *IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*. <https://doi.org/10.1109/nap.2017.8190258>.
- Demchenko, V. L., & Yurzhenko, M. V. (2017). Structure and properties of the welded joints of single-type polyethylenes formed under the action of constant magnetic fields. *Materials Science*, 53(2), 186–193. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0061-3>.
- Demchenko, V., & Iurzhenko, M. (2017). Features of Nanostructural Organization, Properties, and Behaviour of Welded Joints of Polyethylenes Relaxation. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 15(3), 535–546. Retrieved from: https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2017/3/nano_vol15_iss3_p0535p0546_2017.pdf [In Ukrainian].
- DSTU B V.2.7-151. (2008). *Polyethylene pipes for cold water supply. Technical conditions*. [In Ukrainian].
- DSTU B V.2.7-73-98. (1998). *Polyethylene pipes for gas supply. Technical conditions*. [In Ukrainian].
- Gorilovskii, M., & Gvozdev, I. (2006, April 30). *Pipes of different types of polyethylene*. Retrieved from: <https://polyplastic.ua/news/news-107.html>. [In Russian].
- Gorilovskii, M., & Gvozdev, I. (2008). Pipe type of polyethylene PE 100. *Polimernye Truby*, 4, 47–50. [In Russian].
- GOST 16337-77. (1977). *High pressure polyethylene. Technical conditions*. [In Russian].
- GOST 16338-85. (1985). *Low pressure polyethylene. Technical conditions*. [In Russian].
- GOST 18599-83. (1983). *Pressure pipes of polyethylene. Technical conditions*. [In Russian].
- GOST R 18599. (2001). *Pressure pipes of polyethylene. Technical conditions*. [In Russian].
- GOST R 50838-95. (1995). *Polyethylene pipes for gas supply pipelines*. [In Russian].
- Gvozdev, I., Aizenshtein, M., & Galiullina, N. (2013). System of standards for definition and confirmation of operational characteristics of pressure plastic pipes. *Polimernye Truby. Polymeric Pipes*. Retrieved from: <http://polypipe.info/technologies-materials/662-sistema-standartov>. [In Russian].
- Import. (2016). The market of import of pipe type polyethylene in Ukraine during 9 months of 2015. *Polymeric pipes – Analytics of market*. Retrieved from: <http://polypipe.info/analytics/1366-rynok-importa-trybnogo-pe-2015>. [In Russian].
- ISO 1167-1. (2006). *Thermoplastics pipes, fittings and assemblies for the conveyance of fluids – Determination of the resistance to internal pressure*. (Part 1).
- ISO 1167-2. (2006). *Thermoplastics pipes, fittings and assemblies for the conveyance of fluids – Determination of the resistance to internal pressure*. (Part 2).
- ISO 12162. (2009). *Thermoplastics materials for pipes and fittings for pressure applications – Classification, designation, and design coefficient*.
- ISO 9080. (2012). *Plastics piping and ducting systems – Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation*.
- Iurzhenko, M., & Korab, M. (2016). *Welding of high-tech plastics*. Sumy: University book, 319 p. [In Ukrainian].
- Jeremic, D. (2014). Polyethylene. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1–42. https://doi.org/10.1002/14356007.a21_487.pub3
- Kagan, D. F. (1980) *Plastic pipelines*. Moscow: Khimiia, 296 p. [In Russian].
- Kochnev, A. M., & Zaikin, A. E. (2003). *Physicochemistry of polymers*. Kazan: FEN, 512 p. [In Russian].
- Korab, G. N. (Ed.). (1985). *Technology and equipment for welding and glueing of plastic pipes in gas and water supply systems*. Kyiv: IES im. E. O. Patona, 100 p. [In Russian].
- Lebedev, V. V. (2011). Bimodal technologies of reception of third generations polyethylene (survey). [In Ukrainian].
- Iurzhenko, M., Demchenko, V., Korab, M., Galchun, A., Kondratenko, V., Anistratenko, V., & Demchenko, V. (2017). Welding and welded joints of the heat-resistant plastics. *IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF)*. <https://doi.org/10.1109/ysf.2017.8126610>
- Mamunya, Y., & Iurzhenko, M. (Eds.). (2012). *Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications*. Iasi, RO: Tehnopress editura, 424 p.
- Material. (2014). *Characteristics of raw material PE 80, PE 100*. Retrieved from: <https://polyplastic.ua/specifications-pe100-pe80.html>. [In Russian].
- Muzafarov, M. A., Kuznetsov, A. A., Zaremskii, M. I., & Zelenetskii, A. N. (2010). *Introduction to the chemistry of macromolecular connections*. Moscow: Izd-vo MGU im. M. V. Lomonosova, 47 p. [In Russian].
- Paulik, C., Spiegel, G., & Jeremic, D. (2019). Bimodal Polyethylene: Controlling Polymer Properties by Molecular Design. In A. Albunia, F. Prades, D. Jeremic (Eds.), *Multimodal Polymers with Supported Catalysts*, (pp. 243–265). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-03476-4_7/
- Ryzhov, V., Kalugina, E., Biserova, N., & Kazakov, I. (2011). Pipe type polyethylenes. Structure and properties. *Polymeric Pipes*, 4, 56–60. [In Russian].
- Shestopal, A. N., Romeiko (Eds.), V. S., & Bukhin, V. E. (1985). *Handbook of designer. Design, construction and exploitation of pipelines of polymeric materials*. Moscow: Stroizdat, 304 p. [In Russian].

M. V. Iurzhenko

E. O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ANALYSIS OF PRODUCTION AND APPLICATION OF POLYETHYLENE PIPES FOR CONSTRUCTION OF PIPELINES OF DIFFERENT PURPOSE (REVIEW)

Nowadays a significant part of polyethylene raw material that is synthesized in the world is used for production of pipes for different technological purposes, such as construction of pressure water and gas supply pipelines etc. Over last ten years a number of different types of polyethylene, which are produced for that, with substantially different physical-chemical characteristics have been developed. The study presents the main stages of development of polyethylene raw material and modification of its structure during synthesis due to the use of various methods and substances in order to improve its operational properties. It is established that the pipe types of polyethylene, namely PE 32, PE 63, PE 80 and PE 100 are developed on the basis of semi-crystalline high density polyethylene HDPE with a density in the range of 0.926... 0.965 g/cm³, the synthesis of which occurs at a temperature of 80...100 °C, a pressure of 4...10 MPa and in the presence of different catalysts. Since HDPE is a linear polymer, its degree of crystallinity is about 60...80 %. It is stated that polyethylenes of pipe types PE 32, PE 63, PE 80 and PE 100 differ from each other by a structure of macromolecular chains of polyethylene, as well as operational characteristics. Polyethylenes PE 32, PE 63 and PE 80 are monomodal polymers, thus, one maximum in the graph of the molecular mass distribution of their macromolecules is characteristic for them. The

improved polyethylene PE 100 is a bimodal polymer, thus, it has two maxima in the graph of molecular mass distribution, so macromolecules of different molecular weights are present in its structure. This contributes to its increased resistance to fracture, and hence to its increased performance. It is determined that the numbers next to the name of the polyethylene are coincident with the value of MRS – the Minimum Required Strength for 50 years. Namely, PE 32 has the value of MRS 3.2, which corresponds to the extrapolated stress $\sigma = 3.2 \dots 6.29$ MPa, PE 63 has a value of MRS 6.3 ($\sigma = 6.3 \dots 7.99$ MPa), PE 80 has the value of MRS 8.0 ($\sigma = 8.0 \dots 9.99$ MPa) and PE 100 has the value of MRS 10 ($\sigma = 10.0 \dots 11.19$ MPa). It has been established that, depending on the operating conditions, the destruction of the polyethylene pipes may have a plastic or brittle nature, the process of which significantly differs from each other. The foreign and national standards, on which the production of polyethylene pipes for different technological purposes takes place, is presented. The market of pipe types of polyethylene raw materials of foreign production is analyzed, since there is no domestic production of polyethylene in Ukraine. It is shown that polyethylene PE 100 has the largest volume of export, which, with the large production of pipes, can reduce their material intensity and, consequently, the cost.

Keywords: polymer pipes; high density polyethylene; structure; operational characteristics; production.