

УДК 691.175.5/8, 621.774.2

К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДЕФЕКТОВ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТРУБ ИЗ ПЭ100

Д.А. Бovyрин^{1*}, П.В. Суриков¹, О.В. Филиппова², Е.В. Калугина²

(¹Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА; ²НИИ «Полипластик»; *e-mail: nendil16@gmail.com)

Проведено исследование труб с дефектами сварного шва (полости, включения, хрупкое разрушение) и показана их связь с характеристиками исходного сырья. Получены качественные и количественные показатели содержания летучих веществ различных фракций в гранулах полиэтилена. Определено значение влагопоглощения концентратов технического углерода, используемых в производстве ПЭ100.

Ключевые слова: полиэтилен100, дефекты сварного шва, тип сажи, летучие соединения, газовая хромато-масс-спектрометрия.

Список сокращений: ПЭ100 – полиэтилен100, КТУ – концентрат технического углерода, НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение; ISAF – суперстойкий к истиранию, печной; HAF – с высокой стойкостью к истиранию, печной; FEF – быстроэкструдированный, печной; SRF – полуусиливающий, печной; ГХ-МС – газовая хроматография масс-спектрометрия, ИПО – индукционный период окисления, СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

Водопроводные трубы из полимеров и их композиций почти полностью заместили на рынке трубы из бетона и металла. Применение пластиковых труб для водопровода в разы выгоднее, что обусловлено их свойствами, такими как относительная простота монтажа, возможность бесканальной прокладки, долговечность эксплуатации и небольшая цена [1].

ПЭ100 представляет собой надежный трубный материал, который отличается от других крупнотоннажных термопластов прекрасной химической стойкостью, высокой стойкостью к термоокислительной деструкции и стабильностью свойств во времени. Конечно, данные преимущества поддерживаются при соответствии исходного сырья стандартам (ГОСТ 18599-2001, ГОСТ 50838-2009). Нарушение параметров производства и переработки ПЭ100 влечет за собой изменение макромолекулярной структуры полимера, его физических свойств и эксплуатационных показателей. К одним из таких показателей относится способность труб к бездефектному свариванию между собой.

Процесс сварки (нами рассматривалась сварка нагретым инструментом встык [2]) осуществляется при монтаже труб и должен проводиться строго в соответствии с установленными стандартами (ГОСТ Р 55276-2012). Однако даже точное соблюдение всех регламентируемых параметров не всегда гарантирует высокое качество сварного шва.

Экспериментальная часть

Цель настоящей работы – изучение свойств различных партий ПЭ100 серийной марки и их влияния на качество сварных швов. Трубные изделия, изготовленные из данной марки ПЭ100, порой имеют изъяны, приводящие к значительному снижению физико-механических характеристик и невозможности сваривания. При сплавлении на поверхности сварного шва были зафиксированы различные дефекты (поры, области несплавления, включения) (рис. 1). Кроме того, как показали испытания, сварной шов разрушался хрупко, а не пластично.

Материалы и методы

1. Определение массовой доли летучих веществ по ГОСТ 26359.
2. Определение массовой доли летучих веществ при 105 °С с помощью галогенного влагоанализатора «HR83» («Mettler Toledo»).
3. Определение массовой доли воды методом кулонометрического титрования.
4. Определение динамики влагопоглощения КТУ.
5. Определение методом газовой хромато-масс-спектрометрии качественного состава летучих соединений, выделяющихся при нагревании образцов.
6. Фурье-ИК-спектроскопия (ИК-спектры снимали в режиме НПВО с использованием алмазного кристалла при разрешении 2 и спектральном

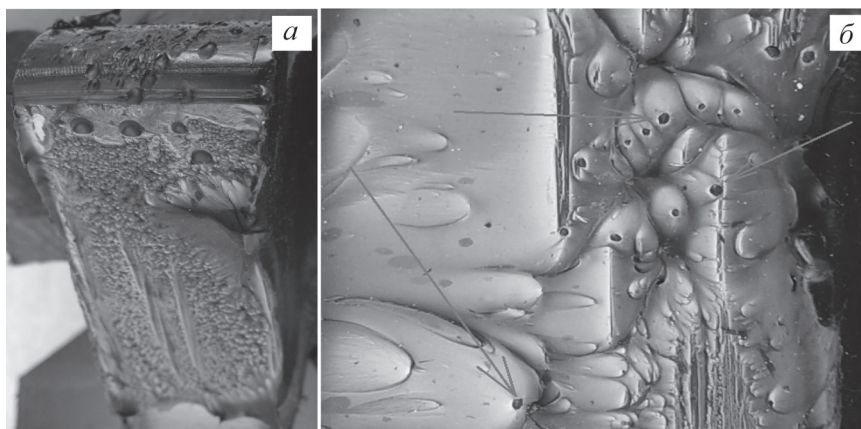


Рис. 1. Примеры некондиционных сварных швов (видны полости и зоны несплавления, справа стрелками показаны включения агломератов сажи)

диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на приборе «Nicolet iS50 FT-IR» фирмы «Thermo Scientific»).

7. Сканирующая электронная микроскопия (прибор «Phenom ProX» фирмы «Phenom-World» ускоряющее напряжение 10/15 кВ, детектор обратно рассеянных электронов).

8. Оптическая микроскопия в проходящем и падающем свете с использованием (либо без использования) простой поляризации (прибор «Eclipse LV100 Nikon»).

Результаты и обсуждение

Одной из причин образования полостей на поверхности сварного шва может быть повышенное содержание влаги и низкокипящих соединений в исследуемых партиях ПЭ. Ухудшение этого показателя может привести к недопустимому понижению качества сварного шва, так как выделение летучих соединений в процессе сплавления вызывает образование пузырей и неровностей [3]. Для уточнения данной гипотезы нами был проведен представленный ниже комплекс исследований.

В промышленности контролируется такой параметр, как содержание летучих веществ (не более 0,035%), которое измеряют по ГОСТ 26359. Для уточнения и подтверждения полученных результатов проводят дополнительные анализы, в числе которых кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру и измерение на галогенном влагоанализаторе. Этими методами можно определить только содержание воды, поскольку они проводятся при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для обнаружения в полимере других низкокипящих соединений было использовано измерение в термошкафу при $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (максимальный температурный режим сварки). Сравнивали две партии полиэтиленовых труб – А и Б. Для труб из партии А

характерно образование дефектов на сварном шве, для партии Б – нет.

Результаты всех исследований полностью коррелируют между собой (рис. 2) и свидетельствуют о повышенном содержании воды и других низкокипящих летучих соединений в партии А по сравнению с партией Б.

На основании вышеизложенных результатов было принято решение провести анализ влагопоглощения концентрата технического углерода, применяемого в данной марке ПЭ100 (тип сажи ISAF, содержание 40%), так как технический углерод относится к гигроскопичным материалам. Способность КТУ поглощать влагу напрямую зависит от размера частиц и присутствия примесей. На количество поглощенной влаги влияет сорбционная способность и условия хранения КТУ [4]. В настоящее время существует несколько типов саж, применяемых в КТУ: ISAF, HAF, FEF, SRF и P-type. Концентраты, содержащие высокоструктурные типы сажи с большой удельной поверхностью (ISAF, HAF), обладают прекрасной красящей способностью и максимальной укрывистостью, однако эти типы саж можно тонко диспергировать только при их содержании в концентрате не более 40%. Сажи P-type относятся к особо чистым и предназначены для окрашивания и светостабилизации пластиков, особенно полимерных композиций для напорных труб (газовых и водопроводных). Их отличие состоит главным образом в том, что они имеют очень низкое (менее 0,1%) содержание золы, серы и экстрагируемых веществ. Поэтому данная марка имеет допуск для использования в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, и трубах водоснабжения. Полимерной основой служит линейный полиэтилен низкой плотности, обладающий хорошими смачивающими и диспергирующими

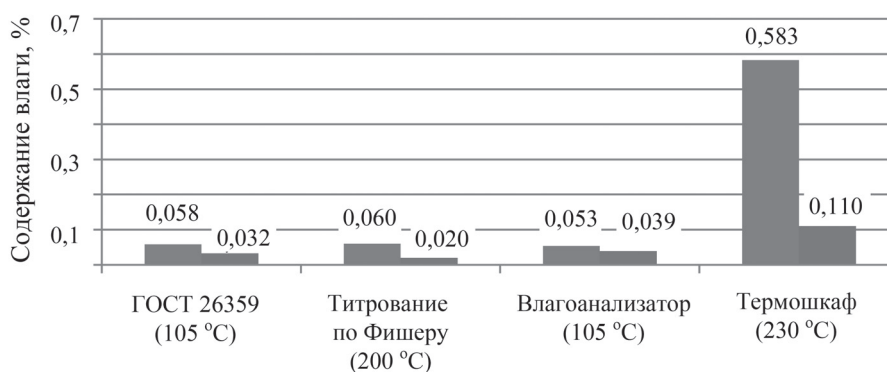


Рис. 2. Гистограмма содержания влаги в партии А (слева) и Б (справа)

свойствами [5]. Для сравнения с исследуемым образцом был выбран КТУ, содержащий сажу Р-типе в концентрации 40%.

Условия эксперимента: предварительно высушенные образцы массой 10 г погружали в эксикатор, на дно которого была помещена чаша с водой. Содержание влаги измеряли каждую неделю по увеличению массы образцов. Продолжительность эксперимента составила 10 недель.

На основании проведенного исследования можно заключить, что итоговое значение влагопоглощения в исследуемых образцах отличается в 1,75 раза (0,69 % в КТУ на основе Р-типе против 1,21% на основе ISAF) (рис. 3).

Для качественного и количественного определения летучих соединений, выделяющихся при нагревании, был проведен анализ гранул ПЭ методом ГХ-МС. Условия эксперимента: 1) образцы нагревали при 200 °C в течение 40 мин, затем анализировали методом ГХ-МС с помощью автоматизированного парофазного отбора пробы TriPlus RSH; 2) образцы нагревали в термошкафу при 300 °C в течение 20 или 30 мин и анализировали методом ГХ-МС с помощью парофазного отбора пробы. Результаты представлены в табл. 1, 2.

Результаты исследования свидетельствуют о большем числе разнообразных летучих соединений в партии А (25) по сравнению с партией Б (4). Это может быть следствием нарушения технологического режима синтеза полимера (в частности, может быть разным содержание примесей в исходных мономерах). Кроме того, объем летучих соединений, выделившихся при 190–210 °C из образца партии А, в 4 раза больше аналогичного показателя для партии Б (58,59% против 14,05%). Это объясняет образование пузырей на свариваемой поверхности труб в результате миграции высококипящей фракции из массы ПЭ100 в расплаве.

Для определения количества и состава летучих соединений в температурном диапазоне 200–400 °C был проведен анализ с помощью пиролитической приставки EGA/PY-3030D к ГХ-МС. Результаты показали, что образцы партии А имеют повышенное содержание углеводородов C₁₆–C₃₆ (16,8%) по сравнению с образцами партии Б (9,1%). Это также может быть следствием нарушения технологического режима на стадии синтеза полимера.

Для измерения прочности сварного соединения были проведены испытания лопаток из швов

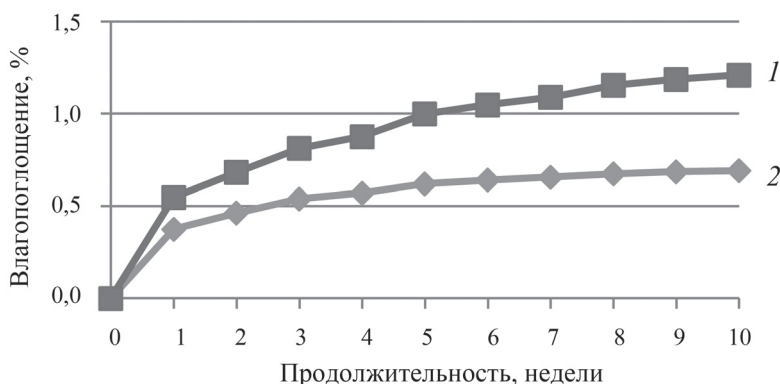


Рис. 3. Динамика влагопоглощения КТУ

Т а б л и ц а 1

Качественный и количественный состав летучих соединений, выделившихся при нагревании образцов из партий А и Б

Время удерживания, мин	Вещество	Температура кипения, °С	Площадь пика, %		
			партия А	партия Б	
1,08	гептан	98,4	10,5	–	
1,71	2-гексанон	128	7,38	3,15	
1,76	октан	125,7	5,18	–	
5,83	октанон-4	172–174	1,35		
6,28	децен	170,6	5		
6,37	октанон-2	172–174	4,47		
6,52	декан	174	9,93	10,9	
6,68	октаналь	163,4	4,93	–	
8,34	дибутилкетон	181–187	1,41		
8,76	гептилметилкетон	181–187	2,21		
8,83	ундекан	195,9	3,05		
8,97	нонаналь	190–192	3,18		
10,48	додецен	213,4	0,75		
10,62	додекан	216,3	12,19		80,03
10,76	деканаль	208–209	1,01		
12,14	тридекан	235,5	1,04	–	
12,31	ундеканаль	223	0,51		
13,41	тетрадецен	251,1	0,32	–	
13,51	тетрадекан	253,6	12,36		5,91
13,70	додеканаль	249	0,27		
14,77	пентадекан	270,6	0,42		
15,95	гекасадекан	286,8	5,56		
17,07	гептадекан	301,9	0,37		
18,13	октадекан	316,1	5,65		
20,10	эйкозан	342,7	0,94		

(трубы партии А) на изгиб. Сплавление происходило при высоком давлении и $T = 200\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$. Разрушение образца происходило при изгибе, составляющем угол $\sim 25^\circ$. Наблюдалось ярко выраженное хрупкое разрушение, а также локальные места «несплавления», напоминающие по форме полоски шириной до 4 мм, ориентированные от центра стенки трубы к внешней и внутренней поверхностям.

На поверхности мы выделили и анализировали следующие области: 1) поверхность разлома гладкая; 2) поверхность разлома «пузырчатая»;

3) полосы «несплавления»; 4) «тело» трубы. По данным Фурье-ИКС (НПВО), ИК-спектры всех исследованных областей соответствуют спектру полиэтилена. Термостабильность (ИПО) во всех деформированных сегментах составила более 90 мин при $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии исследовали поверхность разлома. В поляризованном свете (рис. 4, а) на изображении появляются темные области, так называемые «кресты». Обычно при исследовании полимеров в поляризованном свете так же выгля-

Т а б л и ц а 2

**Приблизительное количественное содержание летучих соединений,
выделяющихся при нагревании образцов (по фракциям с разной
температурой кипения)**

Образец	Содержание, %		
	$T_{\text{кип.}} < 110 \text{ }^\circ\text{C}$	$110 \text{ }^\circ\text{C} < T_{\text{кип.}} < 220 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}} > 220 \text{ }^\circ\text{C}$
Партия А	10,5	62,0	27,5
Партия Б	3,15	90,93	5,91

дят сферолиты – надмолекулярные кристаллические образования. Исходная ламель, растущая из первичного зародыша, в дефектных точках (дислокациях) кристаллической решетки ветвится, давая вторичные ламели, которые по мере роста изгибаются и скручиваются, а затем тоже ветвятся, давая третичные ламели и т.д. В конечном счете образуется множество волокнистых ламелей, которые расходятся во всех направлениях радиально от центра, пока их рост не прекращается вследствие нагромождения соседних сферолитов друг на друга [6]. Этот процесс во многом определяется скоростью кристаллизации материала. Размер сферолитов тем больше, чем ниже скорость процесса кристаллизации (ниже скорость охлаждения). Хорошо видны отдельные области в виде многоугольников (рис. 4, б). Следует обратить внимание на структуру поверхности каждого из многоугольников – в каждом отчетливо виден центр, из которого в радиальном направлении идут «лучи». Подобная структура, по нашему мнению, подтверждает результаты оптической микроскопии в поляризованном свете и позволяет предположить, что наблюдаемые многоугольники представляют собой достаточно крупные (300–400 мкм в диаметре) полимерные сферолиты. Оптическая микроскопия поверхности сварного шва показала, что еще одной из возможных причин, приводящих к внутренним дефектам сварного соединения, яв-

ляется наличие агломератов технического углерода, обнаруженных в материале некондиционного сварного шва (рис. 4, в).

Вероятно, в процессе сварки труб возникают области точечного перегрева, в которых скапливаются газообразные соединения, выделяющиеся из материала. В результате этого в локальных областях сварного шва образуются полости (пузыри), стенки которых сформированы крупными сферолитами полимера. Сферолиты обладают высокой прочностью, в то время как пространство между сферолитами представляет собой напряженную область с пониженной прочностью. Поэтому разрушение шва в «пузырчатой» области происходит вокруг сферолитов. В гладкой области поверхности разлома также присутствуют сферолиты, однако они имеют значительно (в десятки раз) меньший размер, чем в «пузырчатой» области, а пространство между мелкими сферолитами менее напряженное.

Выводы

Исследование массива образцов ПЭ различных партий (гранулят, трубы, сварные швы) позволило выявить три основные проблемы, встречающиеся наиболее часто при использовании этого сырья.

Первая проблема – неравномерное распределение технического углерода в полимерной матрице,

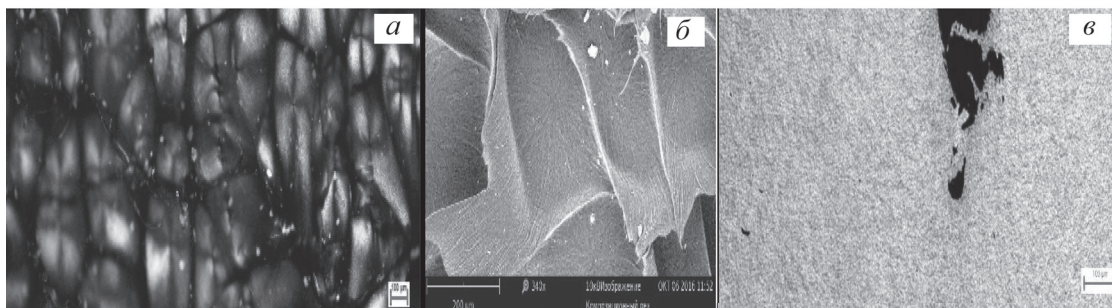


Рис. 4. Поверхность разлома «пузырчатая»: а – оптическая микроскопия, падающий свет, простая поляризация; б – СЭМ (композиционный режим); в – микрофотографии в проходящем свете полученных из лопаток образцов пленок, изготовленных из ПЭ партии А

что приводит к образованию крупных агломератов, которые выступают концентраторами напряжения. В результате наблюдается хрупкое разрушение, чаще в теле трубы, но иногда (локально) по сварному шву.

Вторая проблема также напрямую связана с качеством КТУ. Использование дешевых марок КТУ на сажах с высокой сорбционной способностью приводит к тому, что содержание влаги в материале становится выше нормы (0,035 мас.%) и труба приобретает пористость, особенно это проявляется на грате сварного шва.

Третья проблема – наличие в материале большого числа летучих соединений с температурой кипения в интервале, характерном для процесса переработки данного сырья. Наличие подобных фракций может привести к возникновению дефектов в виде пор или полостей, образующихся в изделиях в процессе их изготовления, а также вызвать ухудшение качества сварного шва при сварке готовых изделий. Данный вид примесей нельзя убрать с помощью стандартных сушилок. Ото-

гнать высококипящую фракцию можно только из расплава. Стандартные трубные линии не имеют зон дегазации, поэтому оставшаяся высококипящая фракция проявляется в виде пузырьчатой поверхности на сварных швах, что может привести к несплавлению.

Для предотвращения появления в готовых изделиях всех вышеперечисленных дефектов требуется проводить тщательный входной контроль приобретаемого сырья и отбраковку некондиционного материала. Следует более тщательно анализировать содержание влаги и других летучих соединений, влагопоглощение, а также определять тип сажи, используемой в полиэтиленовой композиции. Несоответствие данных параметров установленным и рекомендуемым стандартам может привести к появлению дефектов сварных соединений.

Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы группы «Полипластик».

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уиллоуби Д.А. Полимерные трубы и трубопроводы. М., 2010.
2. Комаров Г.В. Соединение деталей из полимерных материалов. М., 2006.
3. Аунг Тху Хан. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. С. 172.
4. Салахов И.И., Закиров И.Ф., Фатыхов М.Г., Калугина Е.В., Моисеевская Г.В., Маслеников И.И., Камаев Д.В. // Полимерные трубы. 2018. Т. 59. № 1. С. 57.
5. Григоров А., Кравченко Н. Черная палитра рынка концентратов // Пластик: индустрия переработки пластмасс. 2012. Т. 117. № 11. С. 23.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М., 1983. С. 85.

Поступила в редакцию 03.08.2019

Получена после доработки 25.08.2019

Принята к публикации 14.09.2019

ON THE CAUSES OF DEFECTS IN WELDED JOINTS OF PIPES MADE OF PE100

D.A. Bovyryn^{1*}, P.V. Surikov¹, O.V. Filippova², E.V. Kalugina²

(¹Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov RTU MIREA; ²Research Institute "Polyplastic"; *e-mail: nendil16@gmail.com)

A study of pipes with weld defects (cavities, inclusions, brittle fracture) was carried out and their relationship with the characteristics of the feedstock was shown. Qualitative and quantitative indicators of the content of volatile substances of various fractions in PE granules were obtained. The value of moisture absorption of carbon black concentrates used in PE100 has been determined.

Key words: PE100 pipe resin, weld defects, carbon black, volatile compounds, gas chromatography mass spectroscopy.

Сведения об авторах: Бовырин Денис Александрович – студент института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА (nendil16@gmail.com); Суриков Павел Васильевич – доцент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, канд. техн. наук (plastmassy@mitht.ru); Ольга Всеволодовна Филиппова – канд. хим. наук, вед. науч. сотр. НИИ ООО «Группа Полипластик» (Olga.Borisova@polyplastic.ru); Калугина Елена Владимировна – профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, докт. хим. наук, зам. директора НИИ ООО «Группа Полипластик» (kalugina@polyplastic.ru).