

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ПЕРОКСИДНО-СШИТЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН РЕХ-А

Горбунова Т.Л., Гаевой Н.В., Алиев А.Д., Чалых А.Е., Калугина Е.В.

Введение

Полиэтиленовые (ПЭ) трубы для газопроводов и водоснабжения традиционно используются во всем мире. Работоспособность (срок службы) таких трубопроводных систем рассчитана на 50 лет, и в настоящее время этому есть реальные подтверждения [1–6], включая наши собственные исследования термостабильности и механических характеристик образцов труб, самый старый из которых был взят из газопровода к пионерскому лагерю «Чайка» Советского района Саратовской области, введенного в эксплуатацию в 1969 г. Извлечение образцов труб для мониторинга состояния трубопровода произведено в 2007 г. [7]. Исследования образцов труб показали, что даже после 38 лет эксплуатации они сохранили достаточно высокий уровень физико-механических свойств, способность к пластическим деформациям, высокую жесткость и степень кристалличности, что позволило сделать вывод о сохранении их эксплуатационных свойств и возможности использования этих труб в пределах расчетного ресурса 50 лет.

Однако в научно-технической литературе в последнее время довольно часто обсуждается проблема стойкости ПЭ к хлорированной воде. Требования к хлорированию (тип и концентрация дезинфектанта) питьевой воды различаются в разных странах. Например, в странах Евросоюза обычно используют гипохлорит натрия (NaClO), диоксид хлора или газообразный хлор в концентрациях 0,2–0,5 мг/л, в Северной Америке – 4,3 мг/л.

Анализ научно-технической информации за последние 15 лет показал достаточно большое количество работ, посвященных изучению влияния хлорсодержащих производных и активного хлора, в т.ч. водных растворов, на ПЭ [8–17]. Большинство этих исследований касается ПЭВД, ПЭВП (ПЭ 80 и ПЭ 100), линейного ПЭВП.

Согласно Директивам ЕЭС [18], гарантировать безопасное качество питьевой воды можно при комплексном подходе, который включает методики дезинфекции, качество материалов, использованных для изготовления трубопроводных систем, методики контроля состояния трубопроводов и др.

Эти стандарты (EN 12201, ISO 4427) были разработаны на основе долговременного анализа информации международных органов стандартизации с привлечением промышленности водоподготовки, производителей полимерных труб и научно-исследовательских организаций.

Стандарты устанавливают четкие процедуры и требования к проведению испытаний для труб, включая требования к экологической безопасности и безопасности здоровья, требования к техническим характеристикам (стойкость к внутреннему давлению, сопротивление быстрому распространению трещин и др.) [19, 20]. Каждый из этих параметров определяется по стандартизированному испытательному методу [21, 22].

Одним из известных методов является метод ASTM F2023-04 оценки стойкости к окислению ПЭ труб в хлорированной воде [23]. Этот метод основан на долгосрочных тестах на стойкость к внутреннему давлению, которые должны проводиться до момента разрушения трубы. Испытания проводят в определенном диапазоне температур – повышение температуры является фактором ускорения процесса деструкции. Проточная вода с определенными рН и концентрацией хлора под определенным давлением прокачивается через образцы труб. Установки для проведения таких испытаний достаточно сложны и имеются лишь в нескольких специальных испытательных центрах мира. Поэтому большинство исследовательских работ [8, 10–13] содержит результаты модельных экспериментов, в которых испытания проводятся с учетом тех или иных допущений, но никоим образом не искажающих достоверность и качество получаемых результатов.

В данной работе мы исследовали влияние хлорированной воды на термостабильность пероксидно-сшитого полиэтилена (РЕХ-а).

Объекты исследований

В качестве объектов исследования в работе были использованы образцы трубы 1 диаметром 75 мм с толщиной стенки 4,6 мм и трубы 2 диаметром 20 мм с толщиной стенки 3 мм (серийные продукты ЗАО «АНД

Газтрубпласт»), изготовленных из ПЭ Lupolen 5261 Z Q456 (Basell Polyolefins) по стандартной рецептуре, включающей смесь пероксида, антиоксидантов и светостабилизатора.

Описание экспериментов

Образцы труб 1 и 2 подвергали термообработке в дистиллированной воде, а также в растворах гипохлорита натрия в дистиллированной воде с концентрациями 1,5; 3,0; 15,0 и 30,0 мг/л, при температуре 80°C. Экспозиции составляли от 0 до 60 суток. Замену растворов осуществляли каждые 10 суток (для поддержания постоянной концентрации активного хлора).

После термообработки, для проведения дальнейших исследований, с поверхности образцов делались срезы толщиной 0,5 мм.

Методы исследований

Термограммы ДСК образцов снимали согласно [24] с помощью прибора ДСК Pyris 6 DSC фирмы PerkinElmer, при скорости нагрева 20°C/мин, в среде азота.

Испытание образцов на термоокислительную стабильность проводили двумя методами:

- определение индукционного периода окисления (ИПО) образцов проводили в соответствии с [23] на приборе ДСК Pyris 6 DSC фирмы PerkinElmer (США), при 210°C, в среде кислорода (расход 20 мл/мин);

- определение термоокислительной стабильности методом ТГА/ДТА проводили согласно [25] на установке Pyris Diamond TG/DTA фирмы PerkinElmer при скорости нагрева 10°C/мин в среде воздуха (расход 50 мл/мин).

ИК-спектры образцов снимали с помощью Фурье-ИК-С Avator 370 фирмы Thermo Nicolet (США), оснащенного самоочищающейся приставкой НПВО Smart Performer с кристаллом Ge (глубина проникновения 0,66 мкм). Идентификацию спектров проводили с использованием базы данных прибора.

Для идентификации химических изменений в структуре полимерной основы образцов модельных труб использовали метод электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-U3 (Япония), снабженном анализатором энергетической дисперсии WINEdax (Германия).

Измерения характеристического рентгеновского излучения проводили на поверхности (внутренняя и внешняя) и в центре поперечных срезов образцов. Ускоряющее напряжение 12 кэВ, ток – 10⁻⁹ А, время набора импульсов – 1000 с. Указанный режим анализа обеспечивал точность измерения весовой концентрации элементов ±0,01%.

Результаты исследований

Эксперимент 1. Термообработку труб проводили в хлорированной воде с концентрациями гипохлорита натрия 1,5 и 3,0 мг/л. Согласно ГОСТ 2874-82 [26], содержание остаточного хлора в питьевой воде (Cl⁻) должно быть 0,50 мг/дм³ (свободного) и 1,2 мг/дм³ (связанного). Повышение концентрации хлоридов негативно сказывается на органолептических свойствах воды, поэтому недопустимо. Для воды в теплосетях (РД 34.37.504) регламентируется 1,3x10⁻³ г-ион/дм³. Хлорирование охлаждающей воды при очистке систем технического водоснабжения производится концентрацией гипохлорита натрия до 2,5 мг/л с периодичностью 1,5 месяца. За рубежом, обсуждая действие хлорированной воды, имеют в виду содержание свободного хлора до 0,5 мг/л (европейские страны) и 4,3 мг/л (США).

В результате визуального наблюдения отметили, что в процессе старения в хлорированной воде наблюдается изменение цвета (легкое пожелтение) образцов, интенсивность пожелтения усугубляется по мере увеличения экспозиции. Пожелтение также коррелирует с увеличением концентрации гипохлорита натрия в растворе.

Анализ термостабильности по ИПО при 210°C показал, что термостабильность трубы по мере выдержки в хлорированной воде снижается незначительно. Например, если до испытания ИПО=23 мин, то при максимальной экспозиции (60 суток), ИПО=18–20 мин.

Судя по данным ТГА, изменение термостабильности образцов после старения в хлорированной воде также не существенно. Например, если для исходного образца температура начала разложения составила 267°C, то при термообработке в хлорированной воде (концентрация гипохлорита натрия 1,5–3,5 мг/л) это значение снизилось менее чем на 5°C для максимальных экспозиций (60 сут).

В табл. 1 приведены данные по температурам и энтальпиям плавления образцов, а также расчетные

Таблица 1. Зависимость температуры и энтальпии плавления образцов от времени выдержки в хлорированной воде.

Экспозиция, сут.	T _{пл} , °C		ΔH _{пл} , Дж/г		Степень кристалличности, %	
	Концентрация NaClO 1,5 мг/л	Концентрация NaClO 3,0 мг/л	Концентрация NaClO 1,5 мг/л	Концентрация NaClO 3,0 мг/л	Концентрация NaClO 1,5 мг/л	Концентрация NaClO 3,0 мг/л
0	133,2	133,2	162,1	162,2	55,3	55,3
30	132,2	131,5	160,9	162,4	54,9	55,4
45	130,5	130,5	162,2	163,3	55,4	55,7
60	131,4	131,0	163,3	160,5	55,7	54,8

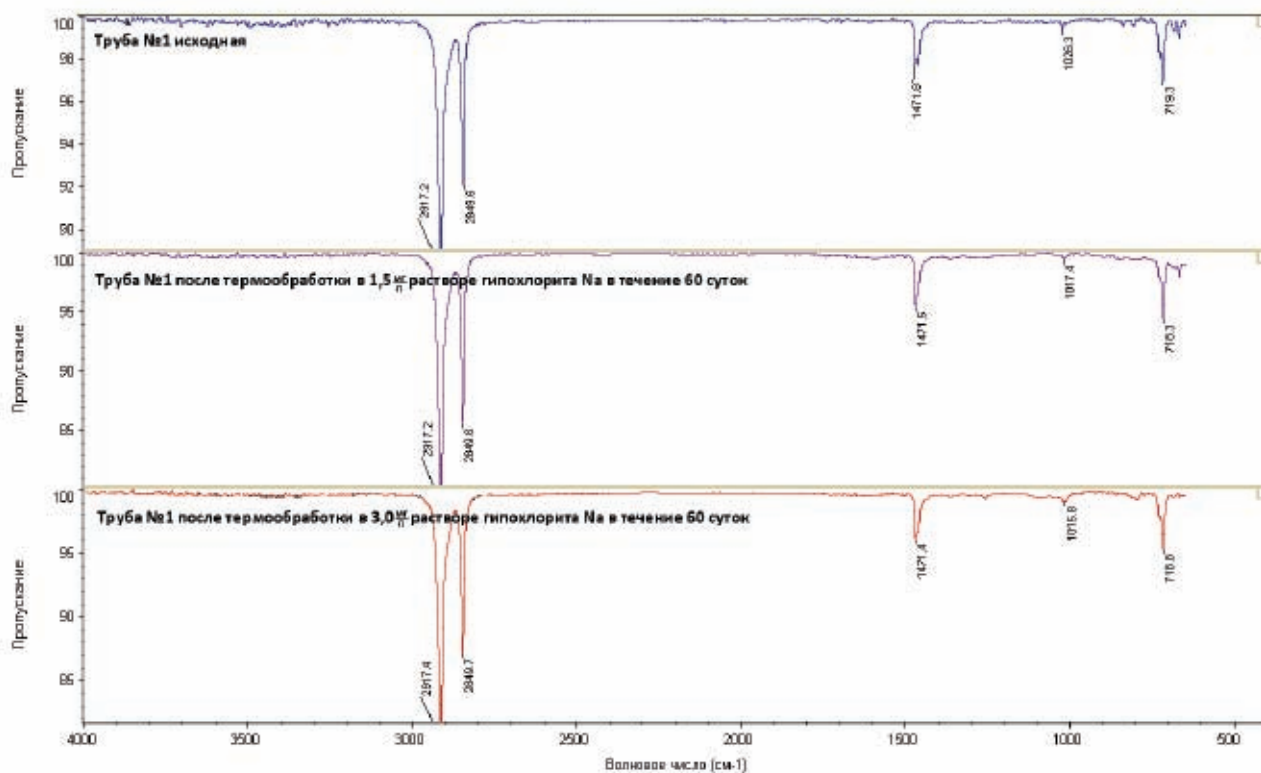


Рис. 1. ИК-спектры образцов трубы 1 – исходного и прошедших термообработку при 80°C в растворах гипохлорита натрия с концентрациями 1,5 и 3,0 мг/л в течение 60 суток.

значения степеней кристалличности материала образцов. При расчете степеней кристалличности использовали значение энтальпии плавления 100% кристаллического ПЭВП $\Delta H_{f100} = 293$ Дж/г [27].

Как видно из полученных данных, термообработка образцов в хлорированной воде не сказалась на температуре плавления и степени кристалличности образцов.

На рис. 1 приведены ИК-спектры поверхностей исходного образца трубы 1 и образцов, выдержанных в растворах гипохлорита натрия с концентрациями 1,5 и 3,0 мг/л при 80°C в течение 60 суток.

В ИК-спектрах образцов после старения не отмечается каких-либо изменений в сравнении со спектром исходного образца. Это означает, что, в пределах чувствительности данного метода, в процессе термообработки в хлорированной воде с концентрациями гипохлорита натрия 1,5 и 3,0 мг/л не происходит каких-либо изменений химической структуры образцов.

Таким образом, по результатам первого эксперимента не было обнаружено каких-либо изменений в физико-химических свойствах образцов в процессе их термообработки в хлорированной воде с концентрациями гипохлорита натрия 1,5 и 3,0 мг/л. Исходя из полученных данных, было принято решение о проведении аналогичных испытаний с использованием растворов гипохлорита натрия с концентрациями в 10 раз большими, чем в эксперименте 1.

Эксперимент 2. Термообработку труб проводили в дистиллированной и хлорированной воде с концентрациями гипохлорита натрия 15,0 и 30,0 мг/л.

В результате визуального наблюдения отметили, что в процессе старения в хлорированной воде наблюда-

ется постепенное пожелтение образцов, интенсивность окраски нарастает с увеличением экспозиции и концентрации гипохлорита натрия в растворе. В процессе старения образцов в дистиллированной воде изменение их окраски не наблюдается.

В табл. 2 приведены данные по изменению индукционного периода окисления трубы 2 в процессе термообработки.

Из данных табл. 2 видно, что по мере увеличения времени термообработки и увеличения концентрации гипохлорита натрия в растворе индукционный период окисления образцов уменьшается.

По данным ТГА, существенных изменений термостабильности образцов после обработки в дистиллированной или хлорированной воде не обнаружено.

В табл. 3 и 4 приведены данные по температурам и энтальпиям плавления образцов, а также расчетные значения степеней кристалличности. При расче-

Таблица 2. Изменение индукционного периода окисления труб РЕХ-а в процессе старения в дистиллированной и хлорированной воде

Экспозиция, сут.	ИПО ^{210°С} , мин		
	Дист. вода	Концентрация NaClO 15 мг/л	Концентрация NaClO 30 мг/л
0	27,3	27,3	27,3
10	24,4	20,5	27,6
15	23,9	23,9	19,6
30	19,6	20,4	17,5
45	18,8	19,4	16,3
60	18,5	12,7	12,4

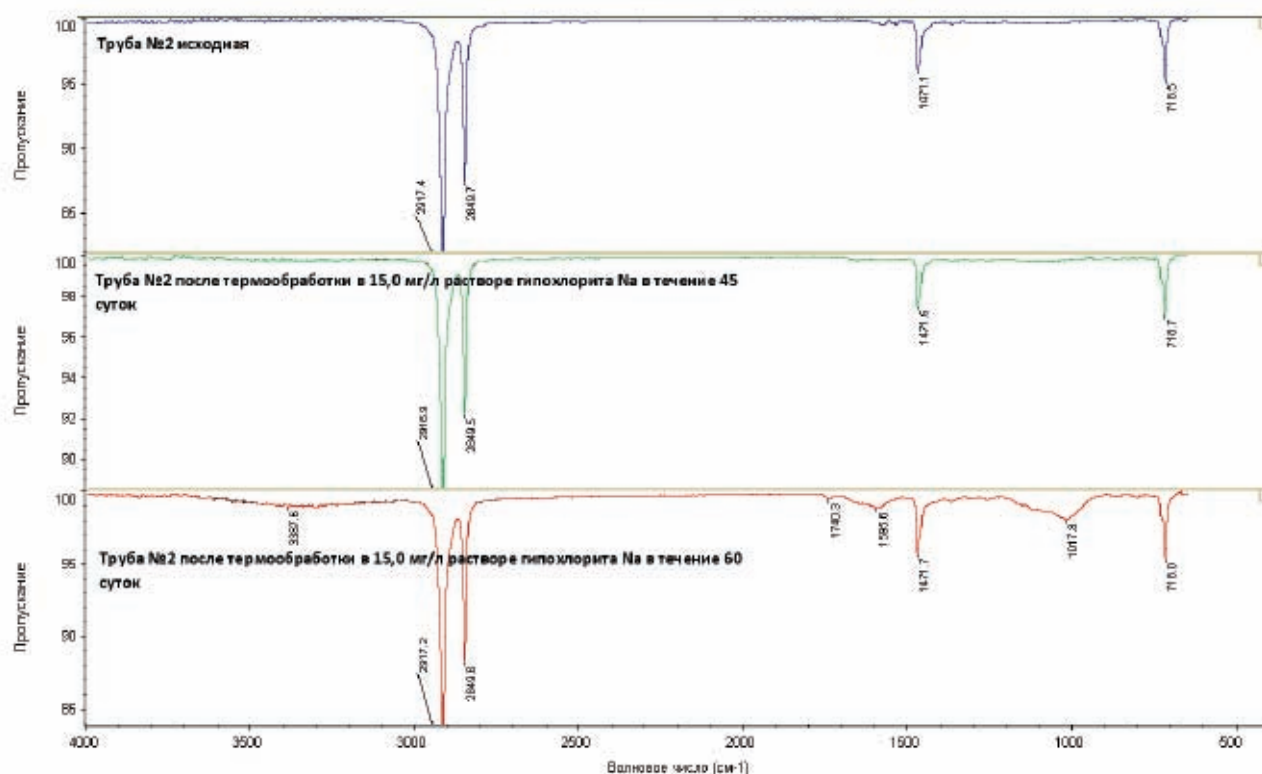


Рис. 2. ИК-спектры образцов трубы 2 – исходного и прошедших термообработку при 80°C в растворе гипохлорита натрия с концентрацией 30,0 мг/л в течение 45 и 60 суток.

те степеней кристалличности использовали значение энтальпии плавления 100% кристаллического ПЭВП $\Delta H_{f100} = 293$ Дж/г [27].

Как видно из полученных данных, термообработка образцов в хлорированной воде даже с повышенной концентрацией гипохлорита натрия не оказала влияния ни на температуры плавления, ни на степень кристалличности образцов.

В ИК-спектрах образцов после старения в дистиллированной воде не отмечается каких-либо

Таблица 3. Зависимость температуры плавления образцов от времени выдержки в дистиллированной и хлорированной воде.

Экспозиция, сут.	T _{пл} , °C		
	Дист. вода	Концентрация NaClO 1,5 мг/л	Концентрация NaClO 3,0 мг/л
0	130,6	130,6	130,6
45	130,2	130,3	130,6
60	130,6	130,2	129,6

изменений в сравнении со спектром исходного образца. На рис. 2 приведены ИК-спектры образцов трубы, подвергнутых термообработке при максимальной концентрации гипохлорита натрия. В ИК-спектрах образцов, подвергнутых термообработке в растворах гипохлорита натрия с повышенными концентрациями (15,0 и 30,0 мг/л), изменения обнаружены в экспозициях свыше 45 суток. В ИК-спектрах образцов экспозиций 60 суток при обеих концентрациях наблюдается появление новых полос – 3400, 1740, 1590 и 1020 см⁻¹. Интенсивность этих полос выше в спектре образца, выдержанного в растворе с большей концентрацией гипохлорита натрия (30,0 мг/л). В табл. 5 указаны отнесения спектральных диапазонов.

Как известно, гипохлорит натрия в водном растворе обладает свойствами сильного окислителя. По-видимому, появление в полимере кислородсодержащих групп связано с процессом его окисления под действием гипохлорита натрия при высоких (15–30 мг/л) концентрациях.

Таблица 4. Зависимость энтальпии плавления образцов от времени выдержки в дистиллированной и хлорированной воде.

Экспозиция, сут.	ΔH _{пл} , Дж/г			Степень кристалличности, %		
	Дист. вода	Концентрация NaClO 15 мг/л	Концентрация NaClO 30 мг/л	Дист. вода	Концентрация NaClO 15 мг/л	Концентрация NaClO 30 мг/л
0	160,1	160,1	160,1	54,6	54,6	54,6
30	162,2	160,6	164,0	55,4	54,8	56,0
45	164,1	163,7	161,4	56,0	55,9	55,1
60	162,4	162,4	160,9	55,4	55,4	54,9

Таблица 5. Новые полосы поглощения, обнаруженные в спектрах труб РЕХ-а после обработки растворами гипохлорита натрия в течение 60 суток при 80°C [28].

Спектральный диапазон, см ⁻¹	Отнесение	Примечания
3500-3200	O-H st	Группы OH в полимерных структурах, полосы часто широкие
1740-1720	C=O st	C=O в карбоксильной группе C(O)OH в алифатических соединениях
1610-1550	(COO)-st as	Карбоксилат-анион
1200-1000	C-O-O st C-O st	Сильная полоса Более узкий интервал 1075-1000 соответствует CH ₂ -OH

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) исследовали элементный состав образцов труб на поверхности и во внутренних слоях. Исследование труб, обработанных дезинфектантом в концентрациях, допущенных нормативными документами (эксперимент 1), показали, что изменения в элементном составе образцов даже при максимальных экспозициях в пределах чувствительности метода анализа не обнаружены. Однако исследования образцов труб, обработанных раствором гипохлорита натрия с существенно завышенной концентрацией, показали увеличение концентрации кислорода в образцах. Эти данные вполне коррелируют с результатами ИК-спектроскопии. В качестве примера в табл. 6 и на рис. 3 приведены оригинальные результаты исследований для труб, подвергнутых обработке в «максимально жестких условиях».

Рис. 3. Спектр характеристического рентгеновского излучения внешней поверхности образца после его термообработки в течение 60 суток в растворе гипохлорита натрия в воде (концентрация 30 мг/л – самый жесткий режим)

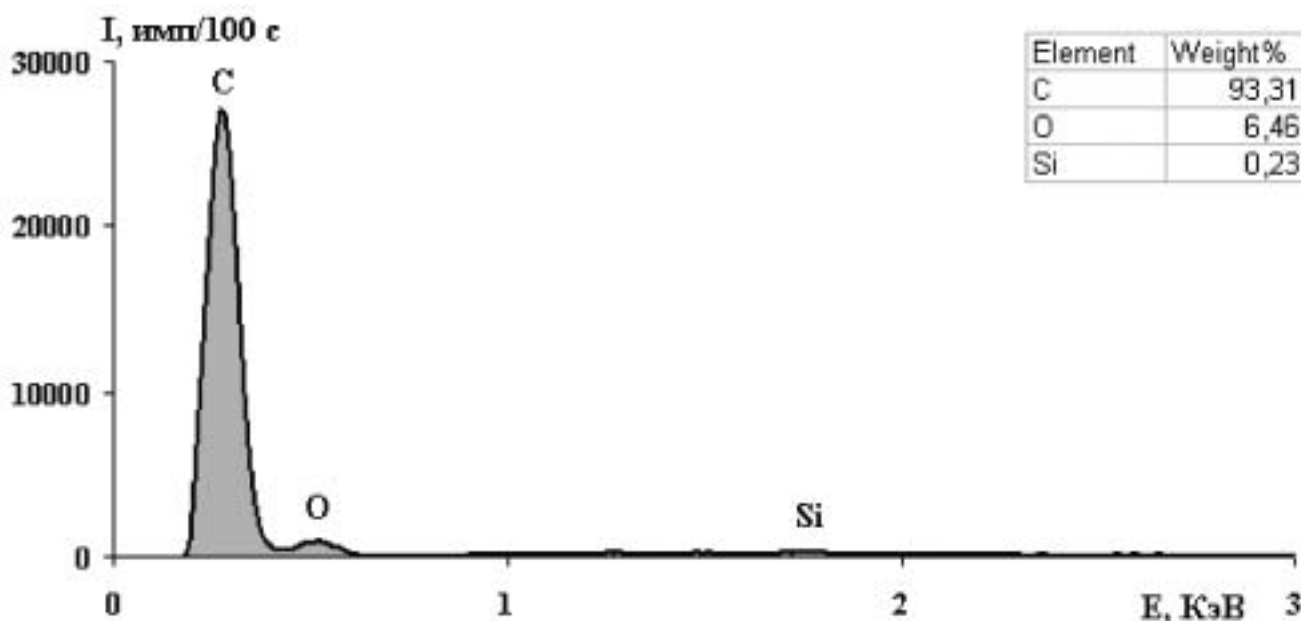


Табл. 6. Изменение элементного состава на поверхности и во внутренних слоях трубы РЕХ-а в процессе обработки гипохлоритом натрия при 80°C

Образец	Содержание элементов (вес. %)	
	углерод	кислород
Внутренняя поверхность трубы	97,28	2,720
Поперечный срез	98,70	1,300
Внешняя поверхность трубы	93,31	6,460

Полученные результаты показали, что для всех режимов обработки образцов не обнаруживается присутствие хлора ни в составе поверхностных слоев, ни в центре образца. Единственный факт, подтвержденный также данными ИК-спектроскопии – окисление, сопровождающееся увеличением концентрации кислородсодержащих групп в полимере. Наибольшая концентрация кислорода достигается во внешних слоях образцов. Внешние и внутренние поверхности непосредственно контактировали со средой испытаний – отрезки трубы были полностью погружены в раствор дезинфектанта. Во внутренних слоях трубы идентифицировали меньшее содержание кислорода, что объясняется диффузионным характером процесса. Данные, полученные методом РСА, доказывают градиентный характер процесса ускоренного старения (окисления) ПЭ.

Выводы

1. При термообработке образцов трубы РЕХ-а в дистиллированной воде и хлорированной воде с концентрацией гипохлорита натрия, соответствующей

нормам, принятым для питьевого водоснабжения, изменений морфологии, химической структуры и термоокислительной стабильности за время эксперимента обнаружено не было. Значения температуры плавления и степени кристалличности остались на прежнем уровне.

2. При термообработке образцов РЕХ-а в воде с повышенной концентрацией активного хлора (концентрация гипохлорита натрия была **увеличена в 10–20 раз** по сравнению с нормами, принятыми для питьевого водоснабжения) отмечено изменение окраски образцов, снижение термостабильности, а также появление в структуре материала кислород-

содержащих групп, вызванное его окислением. Однако даже при таких жестких условиях испытания, судя по величине индукционного периода окисления (12 мин), образец трубы сохранил достаточно высокую термостабильность, что свидетельствует о том, что даже в поверхностном слое (0,5 мм) содержание антиоксидантов достаточно высоко.

3. Результаты исследований показали, что даже в жесточайших условиях обработки дезинфектантом прямого хлорирования (взаимодействия ПЭ с хлором) труб РЕХ-а не происходит, из чего следует, что трубы сохраняют работоспособность на протяжении всего нормативного срока службы.

Литература

1. Материалы II Московской Международной Конференции «Полимерные трубы 2008».

2. Материалы VI международной конференции «Рынок полимеров 2008».

3. Гвоздев И.В., Айзенштейн М.М., Бородин Э.С., Галиуллина Н.Б. Исследование длительной прочности трубного полиэтилена марки ПЭ80Б-275 производства АО «Казаньоргсинтез». – Пластические массы № 10, 1999.

4. Oertli A., Ifwarson M., Proceedings of Plastics Pipes XI, Munich, Germany, September 2001.

5. Chung S., Kim J.D., Toro M., Vibien P., Oliphant K., Proceedings of Plastics Pipes XII, Milan, Italy, April 2004.

6. Presentation PE100 Association, 8th Advisory Committee Meeting, Barcelona, Spain, 30-31st May 2006.

7. Кузнецова О.В., Сергеев В.И., Калугина Е.В., Горбунова Т.Л., Сафронова И.П., Коврига В.В. Полимерные газопроводы служат долго. – Полимерные трубы № 4 (18), 2007.

8. Volgstadt F.R. Об устойчивости к хлорированной воде труб из сшитого полиэтилена. – Сантехника, № 2, 2005.

9. Vibien P, Couch J., Oliphant K., Zhou W., Zhang B., Chudnovsky A. Chlorine resistance testing of cross-linked polyethylene piping materials. – Jana Laboratories, report (данные www.janalab.com).

10. Audouin L. Kinetic modelling of the ageing of polyethylene pipes for the transport of water containing disinfectants. – ENSAM, Proceedings of Plastics Pipes XIII, Washington, USA, October 2006.

11. Oliphant K. An examination of the relative impact of common potable water disinfectants (chlorine, chloramines and chlorine dioxide) on plastic piping system components. – Jana Laboratories, Proceedings of Plastics Pipes XIII, Washington, USA, October 2006.

12. Dear J.P., Maison N.S., Polymers & Polymer Composites Vol. 9, No 1, 2001.

13. Estimated long-term effect of chlorine on HDPE pipes. – Plastics Pipes Institute (PPI), TN-24/2000.

14. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.

15. Чалых А.Е., Злобин В.Б. Современные представления о диффузии в полимерных системах. – Успехи химии, т. 57, 1988.

16. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Хасбиуллин Р.Р. Диффузия органических растворителей в полиолефинах: влияние надмолекулярной структуры. – Полимерные трубы № 1 (23), 2009.

17. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Хасбиуллин Р.Р. Диффузия органических растворителей в полиэтилене и время защитного действия стенки полимерной трубы. – Полимерные трубы № 4 (22), 2008.

18. EAS on Paper Interim Report September 2001.

19. ASTM F876 Standard Specification for Crosslinked Polyethylene (PEX) Tubing.

20. ASTM F877 Standard Specification for Crosslinked Polyethylene (PEX) Plastic Hot- and Cold-Water Distribution Systems.

21. ASTM D1598-02 Standard Test Method for Time-to-Failure of Plastic Pipe Under Constant Internal Pressure.

22. ASTM D1599-99e1 Standard Test Method for Resistance to Short-Time Hydraulic Failure Pressure of Plastic Pipe, Tubing, and Fittings.

23. ASTM F2023-04 Standard Test Method for Evaluating the Oxidative Resistance of Crosslinked Polyethylene (PEX) Tubing and Systems to Hot Chlorinated Water.

24. ISO 11357 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC)».

25. ISO 11358 «Пластмассы. Термогравиметрия (TG) полимеров. Общие принципы».

26. ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством».

27. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990, 256 с.

28. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, 2006.