

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В МНОГОСЛОЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ТРУБЕ

Виктор Иванов, Олег Карпунин

ИХФ РАН

Алексей Иванов, Александра Ермилова

НПП «ПОЛИПЛАСТИК»

Введение

Бурное развитие в последние десятилетия производства полимерных труб [1] и расширение областей их применения, в том числе для горячего водоснабжения и отопления, стимулирует разработку экспериментальных и расчетных методов оценки их характеристик в различных условиях эксплуатации. Одной из важных фундаментальных проблем в связи с этим является прогнозирование долговременной стабильности материалов трубы [2, 3]. Сложность этой проблемы в значительной мере связана с неопределенностью условий, в которых находятся детали трубы вследствие градиента концентраций кислорода, возникающего из-за ее многослойного строения, и, особенно, наличия в современных трубах специальных барьерных слоев. Поэтому одной из ключевых задач является анализ диффузии, а также оценка распределения стационарных концентраций кислорода и его потоков в радиальном направлении трубы.

Общие подходы к аналитическому [4–6] и численному [7] решению диффузионных задач в многослойных системах сформулированы достаточно давно и реализованы в многочисленных исследованиях, включая и недавние работы [8–12]. Однако в каждом конкретном случае требуется индивидуальный вариант анализа, учитывающий специфику строения изделия, состава и структуры материала, а также граничных условий.

Основная цель данной работы – оценка на основе созданного программного обеспечения квазистационарной концентрации кислорода и времени ее установления в различных слоях полимерной трубы, а также потока кислорода, протекающего через стенки трубы за определенное время. Целью более сложного и более высокого уровня является использование полученных при решении диффузионных задач данных для формулирования требований к проведению ускоренных испытаний и прогнозированию срока службы труб при

высоких температурах, характерных для их использования в системах горячего водоснабжения и отопления.

Используемые подходы и методы

Для решения поставленных задач в ИХФ РАН разработана вычислительная программа, предназначенная для численного решения одномерных уравнений диффузии в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} D_i r^n \frac{\partial C}{\partial r} \quad (1)$$

$$r_0 \leq r \leq r_L,$$

где t – время, r – координата, n – показатель геометрии (для плоского случая $n = 0$, для цилиндрического – $n = 1$), C – концентрация диффундирующего вещества, D_i – коэффициент диффузии для i -того слоя, r_0 – левая граница системы (для плоского случая $r_0 = 0$, для цилиндрического – внутренний радиус системы), а r_L – правая граница системы (для цилиндрического случая – внешний радиус).

На внешних границах задаются нужные значения концентрации C :

$$C(r_0) = C_0, \quad C(r_L) = C \quad (2)$$

На внутренних границах (границах между слоями) выполняются условия непрерывности вещества и потока вещества:

$$C_- = C_+, \quad D_- \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_- = D_+ \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_+ \quad (3)$$

Задается также начальное распределение ($t = 0$) концентрации вещества по слоям. Для численного решения краевой задачи (1)–(3) используется неявная конечно-разностная схема в сочетании с методом прогонки [13].

В качестве диффундирующего вещества рассматривается только кислород, так как только этот газ в данных условиях является реагентом, способным значительно ускорять процесс термической деструкции полимерных материалов трубы. Основное допущение, использованное в данной работе при расчетах диффузии в многослойных системах, – одинаковая растворимость кислорода во всех слоях трубы. Это положение вполне обосновано, поскольку растворимость кислорода в полимерах, как и в органических растворителях, слабо зависит от их структуры [14]. Кроме того, дополнительно надо учитывать, что большинство слоев представляют собой модифицированные полиолефины либо сополимеры олефинов, коэффициенты растворимости кислорода в которых хотя и несколько зависят от химической и надмолекулярной структуры, но соответствующие изменения не превышают обычно 50%. Отметим, однако, что разработанное в ИХФ РАН программное обеспечение позволяет проводить детальный анализ диффузии и в более сложных системах с различной растворимостью диффундирующего вещества в материалах многослойной системы.

Второе, связанное с основным, положение предполагает отсутствие зависимости растворимости от температуры. Возможность его использования обусловлена незначительной величиной теплоты растворения кислорода, не превышающей для полиолефинов 7,5 кДж/моль.

Основная часть расчетов выполнена для трубы среднего диаметра (110 мм), схематическое изображение которой представлено на рис. 1, а состав материалов отдельных слоев и их толщины даны в табл. 1. Сравнение полученных результатов с оценками, сделанными аналогичным образом для диффузии в плоских слоях такого же состава и толщины, свидетельствует об общем характере процессов, что позволяет распространить полученные качественные результаты и на трубы большего диаметра.

Так как процесс водоподготовки предполагает удаление растворенного в воде кислорода, расчеты выполнены при граничных условиях, в соответствии с которыми концентрация кислорода на внешней поверхности трубы соответствует его растворимости в равновесии с воздухом, а на внутренней, соприкасающейся с водой, равна нулю.

Как было отмечено выше, для расчетов по классическим уравнениям диффузии (1) и (3) необходимо знать коэффициенты диффузии. Однако экспериментально определяемыми параметрами, характеризующими перенос вещества в данной среде, являются коэффициенты проницаемости (табл. 1). Значения коэффициентов диффузии для отдельных слоев трубы при различных условиях (температура и относительная влажность), рассчитанные в рамках изложенных выше положений, также даны в табл. 1.

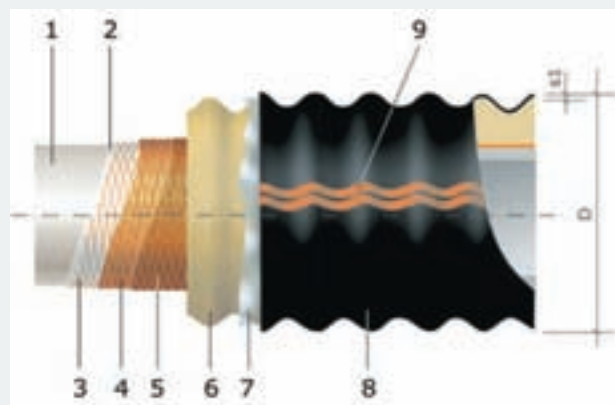


Рис. 1. Многослойная труба, выпускаемая предприятиями Группы ПОЛИПЛАСТИК.

Материалы слоев:

- 1 – РЕХ-а
- 2 – адгезив на основе ПЭ
- 3 – барьерный слой на основе СПЛ этилена с виниловым спиртом
- 4 – адгезив на основе ПЭ
- 5 – армирующий слой из ПП и Кевлара
- 6 – теплозащитный слой из пенополиуретана
- 7 – барьерный слой
- 8 – наружный слой из ПЭВД

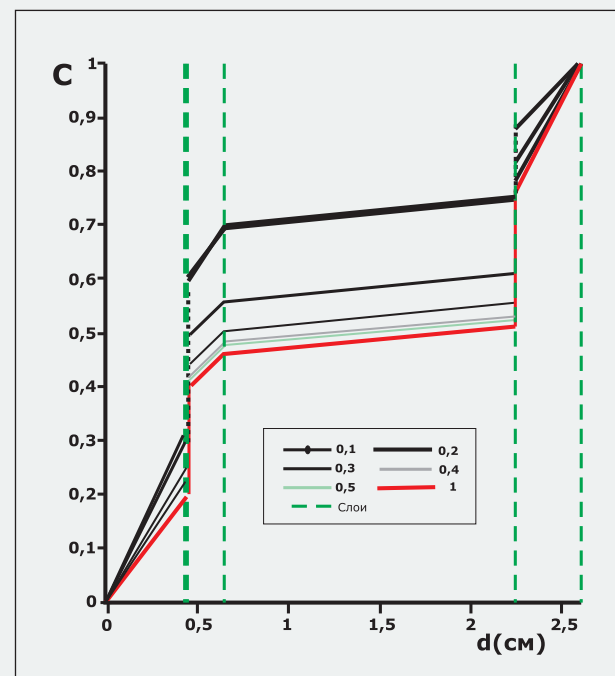


Рис. 2. Профили концентрации кислорода при его диффузии через трубу, первоначально заполненную инертным газом. Температура 90°C, относительная влажность 45%. Цифры у линий – время, годы.

Результаты и их обсуждение

Труба, не содержащая кислорода

Как видно на рис. 1, основная часть толщины стенок трубы (70,2%, не считая собственно трубы из сшитого под действием трет-бутилпероксида полиэтилена (РЕХ-а)) приходится на теплоизолирующий слой из пенополиуретана. Так как для пенообразования часто используют инертный газ (в случае ППУ – CO₂ или циклопентан) такой частный случай анализа диффузии представляет не только научный, но и определенный практический интерес.

На рис. 2 показаны расчетные профили распределения относительной концентрации кислорода при его диффузии из внешней окружающей среды при низкой относительной влажности, когда коэффициенты диффузии в барьерных слоях невелики (табл. 1). Видно, что близкий к стационарному уровень концентрации кислорода во всех слоях достигается уже через 0,3 года. Относительная концентрация кислорода на внешней поверхности РЕХ составляет при этом 0,15–0,20 (здесь и далее за единицу принята относительная концентрация на внешней границе наружного слоя трубы). С учетом этой величины из первого закона Фика следует, что поток кислорода, попадающего в протекающую по данной трубе воду, будет лишь в 5 раз меньше, чем при использовании трубы с толщиной стенок 4,2 мм из поли-

этилена или полипропилена без внешних теплоизолирующих, барьерных и защитных слоев. Большая концентрация кислорода вблизи внешней поверхности слоя РЕХ-а (рис. 2) означает также, что и скорости окисления этого слоя при повышенных температурах будут большими.

Ситуация принципиально меняется при анализе процесса диффузии при высокой относительной влажности, так как в этих условиях проницаемость барьерных слоев и коэффициенты диффузии резко уменьшаются (табл. 1). Как видно на рис. 3а, значительный градиент концентраций наблюдается только на барьерных слоях, и эти изменения в масштабах толщины трубы носят скачкообразный характер. Близкая к стационарной концентрация кислорода в полиуретановом теплоизолирующем слое (0,7 от концентрации на внешней поверхности трубы) достигается лишь через 3 года. Соответственно, медленно нарастает и концентрация кислорода во внешнем слое РЕХ-а (рис. 3б), достигая значения 75% от стационарной величины лишь за 3 года. Но особенно важно, что этот стационарный уровень составляет лишь 0,3% от концентрации кислорода на поверхности внешнего слоя трубы. Это означает фактически, что и стационарный поток кислорода, проходящий через все слои трубы, будет во много раз (на порядки) меньше, чем для аналогичной трубы из РЕХ-а без внешних барьерных и защитных слоев.

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости (Р)* и диффузии (D) по отношению к кислороду отдельных слоев многослойной полимерной трубы при различной температуре (Т) и относительной влажности (Н).**

Состав слоя	Толщина, мм	Р, (см ³ см)/(см ² с см рт. ст.)		D, см ² /с	
		Т = 23±2°C, Н = 90%	Т = 90±2°C, Н = 45%	Т = 23±2°C, Н = 90%	Т = 90±2°C, Н = 45%
РЕХ-а	4,2 (+0,8)	5,0·10 ⁻⁹	2,6·10 ⁻⁹	2,8·10 ⁻⁷	2,8·10 ⁻⁷
Адгезив на основе ПЭ	0,1	0,35·10 ⁻⁸	0,35·10 ⁻⁸	2,0·10 ⁻⁷	2,0·10 ⁻⁷
Барьерный слой (СПЛ CH ₂ CH ₂ и CH ₂ СНОН)	0,1	3,65·10 ⁻¹³	1,2·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻¹¹	
Адгезив на основе ПЭ	0,1	0,35·10 ⁻⁸	0,35·10 ⁻⁸	2,0·10 ⁻⁷	2,0·10 ⁻⁷
Армирующий слой (ПП-Кевлар-ПП)	2,0 (+0,2)	0,7·10 ⁻⁸	0,7·10 ⁻⁸	4·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁷
ППУ	16,0	1,2·10 ⁻⁸	1,2·10 ⁻⁸	4,1·10 ⁻⁶	4,1·10 ⁻⁶
Барьерный слой	0,1 (+0,1)	4,3·10 ⁻¹²	7,0·10 ⁻¹¹	2,4·10 ⁻¹⁰	4,4·10 ⁻⁹
ПЭВП	3,5	0,3·10 ⁻⁸	0,3·10 ⁻⁸	1,7·10 ⁻⁷	1,7·10 ⁻⁷

* Значение проницаемости для РЕХ-а по данным Brugg Rohrsysteme, для материалов остальных слоев – данные [16].

** Значение коэффициента диффузии для ПЭВП приведены по данным [14, 15], для материалов остальных слоев рассчитаны по величинам проницаемости с учетом пропорциональности между Р и D при неизменной концентрации кислорода.

Труба, заполненная воздухом

Расчеты показывают, что в этом случае концентрации кислорода в теплоизолирующем слое трубы с течением времени меняются незначительно (рис. 4а). Однако в барьерных слоях по-прежнему наблюдается скачкообразное изменение концентраций, особенно ярко выраженное для слоя на основе сополимера этилена с виниловым спиртом. Другая естественная особенность – не увеличение, а уменьшение концентраций кислорода в теплоизолирующем слое, для наглядности представленное в измененном масштабе на рис. 4б.

На рис. 4в и 4г показано изменение распределения кислорода во внутреннем (РЕХ-а, 4в) и внешнем (ПЭВП, 4г) слое трубы. Здесь также хорошо видна динамика процесса: сначала концентрации меняются быстро, а затем существенно более медленно. Естественно, что во внешнем слое, как и в теплоизолирующем, квазистационарная концентрация устанавливается лишь через продолжительное время – 5–10 лет. Однако масштаб изменений настолько мал (рис. 4г), что эти изменения не могут сколько-нибудь заметно повлиять на транспорт кислорода. Наиболее значимыми являются величины относительной концентрации кислорода на внешней поверхности слоя РЕХ-а (рис. 4в). Как отмечено выше, именно они определяют не только общий поток кислорода, попадающего в воду, текущую по трубе, но и, по видимому, скорость термоокислительной деструкции РЕХ-а, являющуюся основной причиной, ограничивающей срок службы трубы. Принципиально важно поэтому, что концентрация кислорода на внешней поверхности РЕХ-а почти в 300 раз меньше его концентрации в наружном слое трубы.

На рис. 5 приведены кинетические кривые изменения концентрации кислорода вблизи внутренней поверхности РЕХ-а, а также на удалении от нее, вплоть до внутреннего барьерного слоя. Видно, что кинетические закономерности процесса на разных его этапах существенно отличаются. На самых ранних стадиях диффузия осуществляется по тем же формальным законам, что и диффузия в слой неограниченной толщины. При существенном снижении концентрации кислорода, приблизительно на 2 порядка, за относительно короткое время (~ 0,01 года) происходит резкое изменение характера диффузии, и после очередного снижения концентрации кислорода, снова почти на 2 порядка, через относительно короткое время (~ 0,1 года) концентрация кислорода достигает стационарного значения. Величина стационарного уровня существенно зависит от расстояния от внутренней поверхности трубы и резко возрастает при переходе границы внутреннего барьерного слоя (рис. 5).

Диффузионные ограничения естественным образом приводят к постепенному уменьшению потока кислорода через слои трубы (рис. 6), причем эти изменения

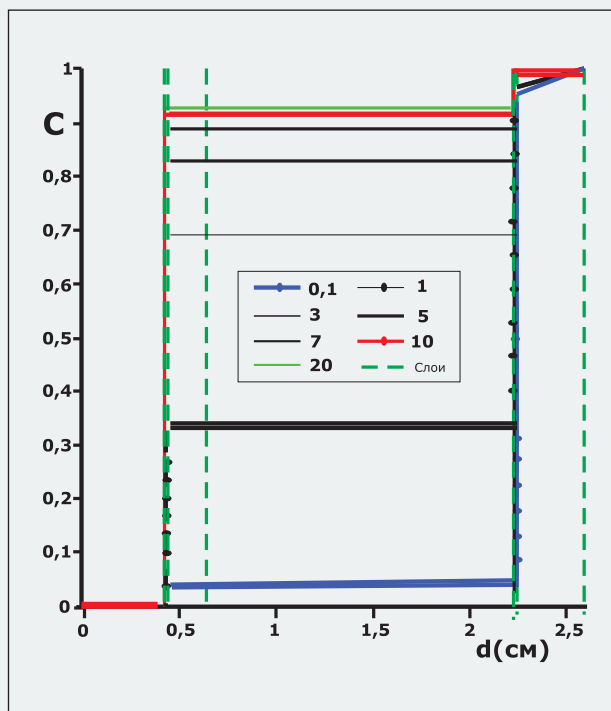


Рис. 3а. Профили концентрации кислорода при его диффузии через трубу, первоначально заполненную инертным газом. Температура $23 \pm 2^\circ\text{C}$, относительная влажность 90%. Цифры у линий – время, годы

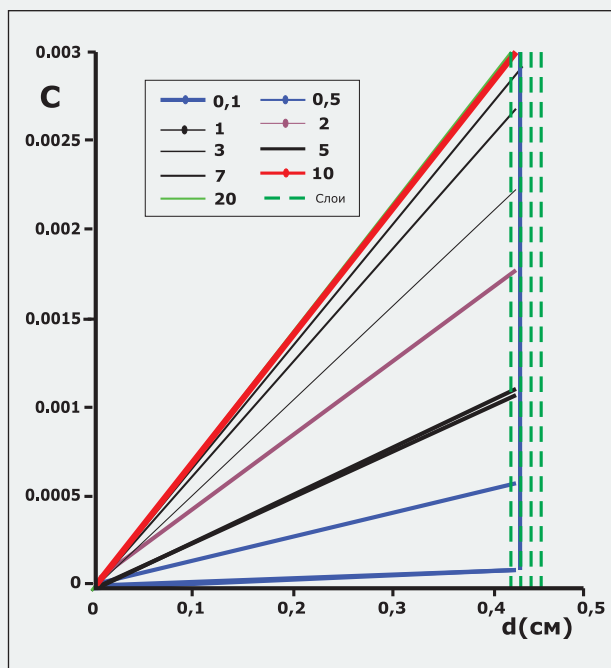


Рис. 3б. Изменение концентрации кислорода в слое РЕХ-а. Условия те же, что и для рис. 3а. Цифры у линий – время, годы

соответствуют кинетическим закономерностям изменения содержания кислорода в этих слоях (ср. рис. 5 и рис. 6). Принципиально важно, что стационарный поток, устанавливающийся за время ~ 0,1 года, в этих условиях почти на 5 порядков меньше первоначального, когда почти выходил имевшийся в трубе воздух.

Заключение

Таким образом, свойства барьерных слоев в многослойной полимерной трубе в значительной мере определяют как кинетические закономерности изменения концентрации кислорода в различных слоях трубы, так и его стационарные концентрации.

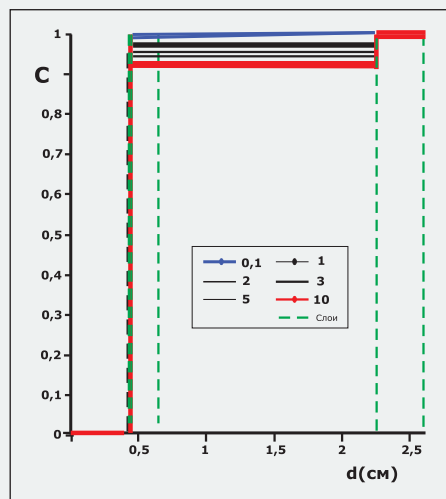
Большие времена достижения стационарных концентраций во внутренних слоях наружного слоя и в полиуретановом теплозащитном слое (порядка 3 лет) имеют малое значение с точки зрения влияния на время установления и величины стационарных концентраций кислорода в РЕХ-а.

Величины стационарных концентраций в критически важном слое из РЕХ-а определяются проницаемостью

барьерных слоев и закономерно тем ниже, чем меньше проницаемость. При комнатной температуре и относительной влажности 90% стационарная концентрация кислорода на внешней поверхности РЕХ-а почти в 300 раз ниже, чем на внешней поверхности трубы. Это означает, что и поток кислорода, попадающего в воду в этих условиях принципиально меньше, чем для однослойной трубы из РЕХ-а, почти на 5 порядков.

Установление факта чрезвычайно низкой концентрации кислорода даже на внешней стороне РЕХ-а заставляет пересмотреть стандартные режимы ускоренных испытаний, проводимых для прогнозирования устойчивости при долговременной эксплуатации. По-видимому, эти испытания следует проводить также при низких парциальных давлениях кислорода, соответствующих условиям эксплуатации.

Учитывая литературные данные о пропорциональной зависимости скорости окисления полиэтилена от давления кислорода [14], можно рассчитывать на высокую эксплуатационную устойчивость РЕХ-а даже при повышенных температурах, однако этот тезис нуждается в экспериментальном подтверждении.



4а

Рис. 4а. Профили концентрации кислорода при его диффузии через трубу, первоначально заполненную воздухом. Температура $23 \pm 2^\circ\text{C}$, относительная влажность 90%. Цифры у линий – время, годы

4в

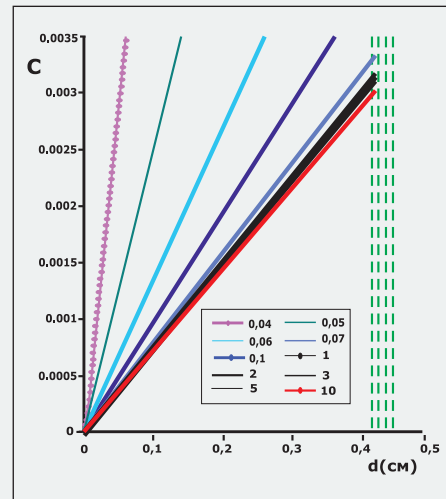


Рис. 4б. Детализация изменения концентрации кислорода в теплозащитном слое. Условия и времена те же, что и для рис. 4а

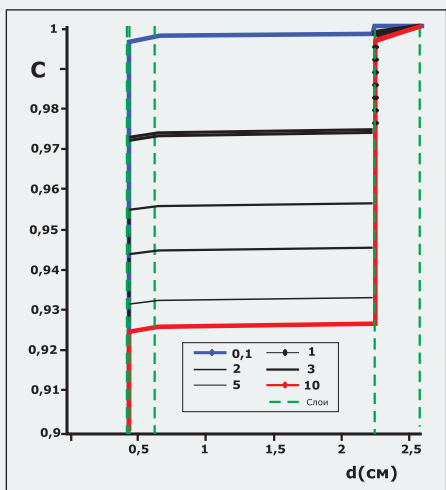
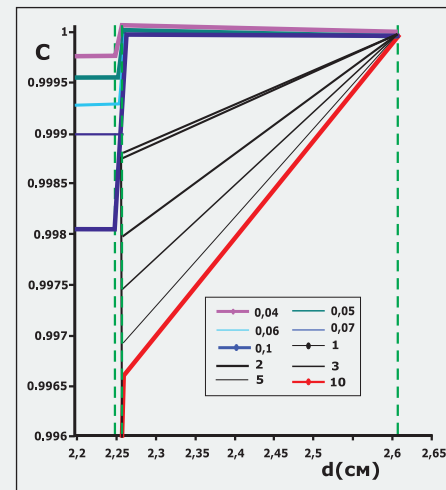


Рис. 4в. Детализация изменения концентрации кислорода в слое РЕХ-а. Условия и времена те же, что и для рис. 4а

Рис. 4г. Детализация изменения концентрации кислорода в наружном слое трубы. Условия и времена те же, что и для рис. 4а

4б

4г



Литература

1. Трусов К.В. Обзор рынка полиэтиленовых труб РУБК. – Материалы VIII Международной конференции «Полимерные трубы и фитинги 2014».
2. Vohien P., Chung S., Fong S., Oliphant K. Characterizing long-term performance of plastic piping materials in potable water applications. – JANA Tech. Rep. 2009. Sept. 12. P. 1–10.
3. Manley T.R., Qayyum M.M. Crosslinked polyethylene at elevated temperatures. – Polymer. 1972. V.13. 12. P. 587–592.
4. Crank J. The mathematics of diffusion. – Clarendon Press, Oxford, 1975.
5. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980.
6. Бэррер Р.М. Диффузия в твердых телах. – ГИ ИЛ, 1948.
7. Smith G. Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods. Oxford Univ. Press. 1978.
8. Liu G., Si B. Multi-layer diffusion model and error analysis applied to chamber-based gas fluxes measurements. – Agricultural and Forest Meteorology. 2009. V. 149. P. 169–178.

9. Hickson R.I., Barry S.I., Mercer G.N. Critical times in multilayer diffusion. Part 1: exact solutions. – Int. J. Heat Mass Transfer. 2009. V. 52. № 25–26. P. 5776–5783.
10. Hickson R.I., Barry S.I., Mercer G.N. Critical times in multilayer diffusion. Part 2: approximate solutions. – Int. J. Heat Mass Transfer. 2009. V. 52. № 25–26. P. 5784–5791.
11. Hickson R.I., Barry S.I., Mercer G.N., Sidhu H.S. Finite difference schemes for multilayer diffusion. – Math. Comp. Mod. 2011. V. 54. P. 210–220.
12. Hickson R.I., Barry S.I., Sidhu H.S., Mercer G.N. A comparison of critical time diffusions in multilayer diffusion. – ANZIAM J. 2011. V. 52. № 4. P. 333–358.
13. Годунов С.К., Рябенский В.С. Разностные схемы (введение в теорию). Наука: Москва, 1977. 440 стр.
14. Shlyapnikov Y.A., Kiryushkin S.G., Mar'in A.P. Antioxidative stabilization of polymers. New York: Taylor and Francis. 2007.
15. Kesting R.E. Synthetic Polymeric Membranes. New York: McGraw Hill. 1971.
16. Liesl K. Massey. Permeability Properties of Plastics and Elastomers. A Guide to Packaging and Barrier Materials. Second Edition, NY, 2003.

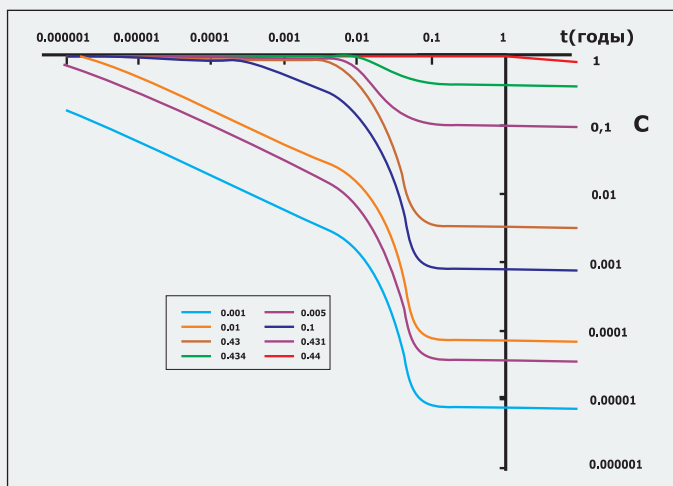


Рис. 5. Кинетика изменения концентрации кислорода слое РЕХ-а и в барьерном слое вблизи РЕХ-а (двойная логарифмическая анаморфоза) для трубы, первоначально заполненной воздухом. Температура $23 \pm 2^\circ\text{C}$, относительная влажность 90%. Цифры у линий – расстояние от внутренней поверхности РЕХ-а, соприкасающейся с водой, см

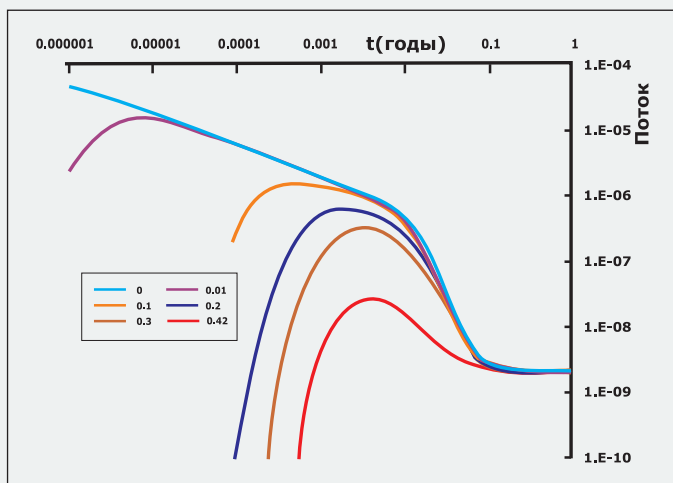


Рис. 6. Поток кислорода вблизи внутренней поверхности РЕХ-а. Условия те же, что и для рис. 5