

Mateusz CHYRA  
Politechnika Częstochowska, Zakład Przetwórstwa Polimerów,  
Al. Armii Krajowej 19c 42-201 Częstochowa,  
tel./fax.: +48 34 325-06-59

## Wpływ starzenia elektrochemicznego na właściwości wielowarstwowych rur z polietylenu

**Streszczenie:** Rury wielowarstwowe są coraz częściej stosowane w instalacjach sieci wodnych, gazowych oraz kanalizacyjnych. Fakt ten spowodowany jest ich lepszymi właściwościami mechanicznymi oraz możliwością instalacji technikami bezwykopowymi. W artykule przedstawiono wyniki badań rur trójwarstwowych starzonych elektrochemicznie. Wykonano analizę porównawczą próbek przed i po procesie starzenia. Przeprowadzono analizę różnicowej kalorymetrii skaningowej, badania barwy i połysku oraz sporządzono zdjęcia struktury przy powiększeniu 400x. Z przeprowadzonej analizy wynika, iż degradacji uległa jedynie wierzchnia warstwa ochronna rury, właściwości rdzenia nie uległy zmianie.

**Słowa kluczowe:** rury polimerowe, starzenie elektrochemiczne, DSC, barwa, połysk, struktura.

THE IMPACT OF ELECTROCHEMICAL AGEING ON THE PROPERTIES OF THE MULTILAYER POLYETHYLENE PIPES

**Abstract:** Multilayer pipes are increasingly being used in installations of water, gas and sewage. This fact is due to their superior mechanical properties and the possibility of install with trenchless techniques. The article presents the results of investigations of three-layer pipes aged electrochemically. Was made a comparative analysis of samples before and after aging. Was done of differential scanning calorimetry study of color, gloss and to structure at a magnification of 400x. The analysis shows that the degradation has occurred only the top protective layer of the pipe, the properties of the core has not changed.

**Keywords:** Polymeric pipes, electrochemical ageing, DSC, colour, gloss, structure.

### 1. WPROWADZENIE

Rury wytwarzane z tworzyw polimerowych mają wiele zalet, do których zaliczyć można m.in. stosunkowo niewielką masę, odporność na korozję, czy gładkość powierzchni, która zmniejsza ryzyko osadzania się na ściankach wewnętrznych rury zanieczyszczeń, co w znacznym stopniu wpływa na zmniejszenie awaryjności rurociągów [1–3].

W czasie eksploatacji rury są jednak narażone na różnego typu czynniki powodujące ich degradację. Do czynników tych zaliczyć można m.in. promieniowanie ultrafioletowe, mikroorganizmy, wysoką temperaturę, czy zanieczyszczenia środowiska. W przypadku rur ważnym aspektem jest również obciążenie

siłami zewnętrznymi, skład chemiczny przepływającego przez nie medium oraz środowisko zewnętrzne. Skutkiem degradacji najczęściej są nieodwracalne zmiany zachodzące w tworzywie polimerowym. Dotyczą one przede wszystkim pogorszenia właściwości mechanicznych oraz walorów estetycznych [4–9].

Istotną kwestią jest również zminimalizowanie ryzyka powstawania pęknięć na powierzchni rury. Pęknięcia takie mogą być wynikiem nieprawidłowości w procesie wytłaczania, niewłaściwego transportu i składowania oraz w znacznym stopniu instalacji metodami bezwykopowymi. Wszelkiego rodzaju nieciągłości w strukturze, podczas eksploatacji przy ciśnieniu roboczym mogą powodować propagację pęknięć i w konsekwencji doprowadzić do awa-

rii rurociągu. Z tego względu coraz częściej stosowane są rury dwuwarstwowe, w których zastosowana jest powłoka zewnętrzna mająca na celu ochronę rury przed powstawaniem pęknięć na jej powierzchni [10, 11].

Celem przeprowadzonych badań było zamodelowanie oddziaływania naturalnego środowiska o kwaśnym odczynie na właściwości trójwarstwowych rur wykonanych z polietylenu.

W artykule przedstawiono wyniki analizy porównawczej rur trójwarstwowych przed i po procesie starzenia elektrochemicznego. Wykonano badania różnicowej kalorymetrii skaningowej, mierzono barwę i połysk próbek oraz wykonano zdjęcia struktury przy powiększeniu 400x.

## 2. OPIS BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbkach wyciętych z trójwarstwowych rur o średnicy 160 mm, SDR 17 przeznaczonych do instalacji podziemnych sieci kanalizacyjnych. Rury zostały wytworzone technologią koekstruzji z polietylenu 100 RC. Zewnętrzna i wewnętrzna warstwa grubości 1 mm zwiększa wytrzymałość mechaniczną rury, co pozwala m.in. na instalację rur technikami bezwykopowymi.

Rury wytłoczono przy następujących parametrach:

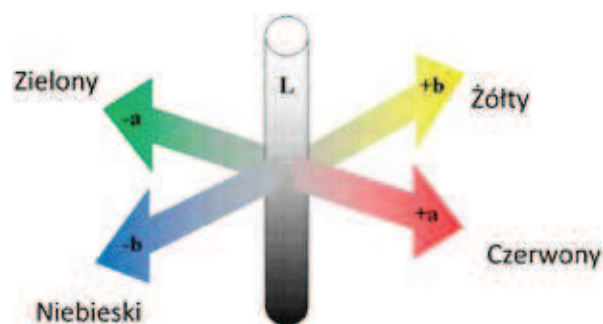
- prędkość odciążu: 1,2 [m/min],
- masowe natężenie przepływu: 320 [kg/h],
- temperatura poszczególnych stref cylindra wytłaczarki: t1 – 160 [°C], t2 – 170 [°C], t3 – 185 [°C], t4 – 200 [°C], t5 – 210 [°C],
- temperatura głowicy wytłaczarki – 220 [°C].
- kalibracja podciśnieniem.

Proces starzenia elektrochemicznego próbek przeprowadzono w szklanym naczyniu w roztworze wodnym NaCl o stężeniu 3,5 %, pH 5 (42% gleb w Polsce ma odczyn bardzo kwaśny, 32% lekko kwaśny [12]). Starzenie przebiegało przy natężeniu równym 0,3 A przez 720 godzin w temperaturze 20°C. Zastosowano elektrody grafitowe.

Próbki do badania DSC wycięto z warstwy zewnętrznej oraz wewnętrznej zarówno dla rur przed, jak i po procesie starzenia. Pomiar prze-

prowadzono na urządzeniu DSC Phox 204 PC firmy NETZSCH, w następujących warunkach: prędkość nagrzewania równa 10 °C/m, zakres temperatury: 25–180°C. Stopień krystaliczności wyznaczono stosując oprogramowanie komputerowe firmy NETZSCH. Umożliwia ono badanie przebiegu topnienia próbki w określonym przedziale temperaturowym oraz wyznaczenie pola powierzchni pomiędzy krzywą termograficzną, a linią podstawy w zakresie występowania refleksu endotermicznego. Przed badaniem DSC próbki zważono na wadze firmy SARTORIUS o dokładności 0,01 mg, z funkcją wewnętrznej kalibracji i możliwością zamknięcia przestrzeni pomiarowej. Waga próbek mieściła w przedziale 0d 7 do 10 mg.

Barwę zmierzono stosując model CIELab, na spektrofotometrze firmy X-Rite. Zarejestrowano współrzędne chromatyczności  $a$ ,  $b$  oraz  $L$  służące do opisu barwy. Wartości dodatnia współrzędnej  $a$  wyrażają udział barwy czerwonej, natomiast wartości ujemne określają udział barwy zielonej. W przypadku współrzędnej  $b$  wartości dodatnie mówią o udziale barwy żółtej, a wartości ujemne niebieskiej. Współrzędna  $L$  (luminancja) określa jasność badanej próbki (od 0=czerń do 100=biel) [13]. Schemat barw CIE-Lab pokazano na rys. 1.



Rys. 1. Przestrzeń CIELab

Fig. 1. CIELab space

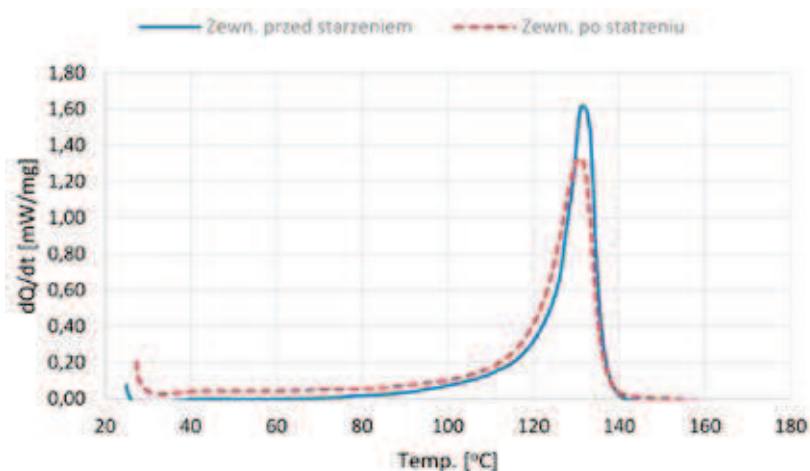
Połysk próbek zmierzono na urządzeniu ELCOMETER, przy kącie odbicia światła równym 60°.

Morfologię polimerów obserwowano pod mikroskopem NIKON ECLIPSE 2000 przy powiększeniu 400x. Próbki do badań wycięto za pomocą

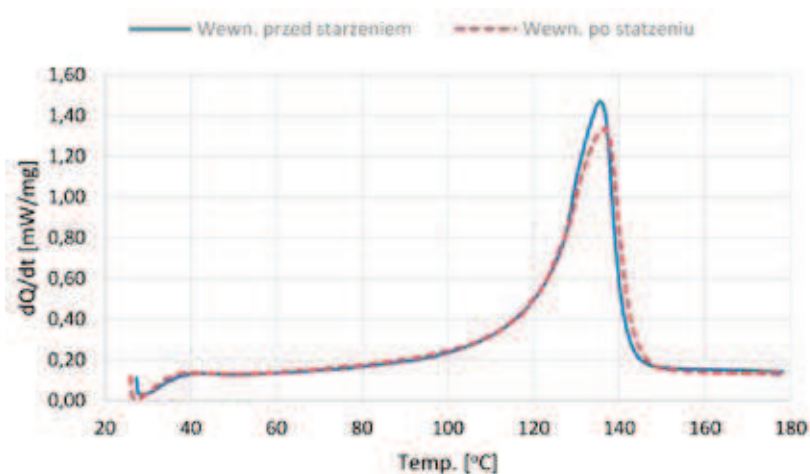
mikrotomu firmy Thermo ELECTRON CORPORATION z prędkością wynoszącą 24  $\mu\text{m/s}$ . Grubość próbek wynosiła 20  $\mu\text{m}$ , a ich powierzchnia zawierała się w przedziale od 2 do 4  $\text{mm}^2$ .

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rys. 2 i 3 oraz w tabeli 1 przedstawiono wyniki badań różnicowej kalorymetrii skaningowej.



Rys. 2. Wyniki badań DSC warstwy zewnętrznej przed i po starzeniu  
Fig. 2. Results of DSC investigations for outer layer before and after ageing



Rys. 3. Wyniki badań DSC warstwy wewnętrznej przed i po starzeniu  
Fig. 3. Results of DSC investigations for inner layer before and after ageing

Tab 1. Wyniki badań metodą DSC

Tab. 1. The results of DSC investigations

Tworzywo	Stopień krystaliczności [%]	Zakres temp. topnienia [°C]	Temp. topnienia maks. refleksu [°C]
Warstwa zewnętrzna przed starzeniem	31,13	126,4 – 136	131,5
Warstwa zewnętrzna po starzeniu	28,35	124–135,7	131
Warstwa wewnętrzna przed starzeniem	33,18	125,3 – 140,6	135,7
Warstwa wewnętrzna po starzeniu	32,22	124,5 – 142,3	136,9

Zauważono, że na skutek starzenia elektrochemicznego wyraźnemu spadkowi uległa wartość stopnia krystaliczności warstwy zewnętrznej rury. Natomiast zakres temperatury topnienia fazy krystalicznej oraz wartość temperatury, w której topnienie zachodzi z największą szybkością nie zmienił się w znaczącym stopniu. Spadek stopnia krystaliczności może skutkować pogorszeniem się właściwości mechanicznych tworzywa, co w konsekwencji doprowadza

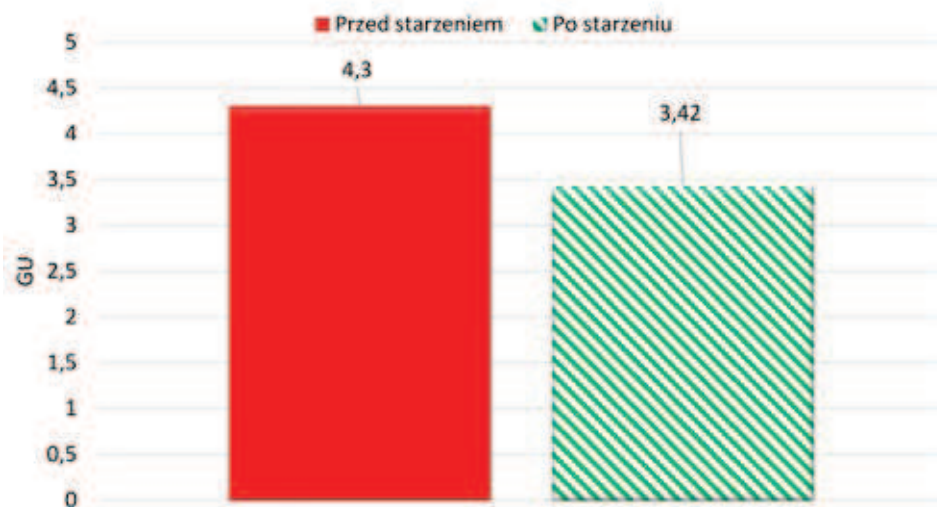
do spadku twardości, obniżenia wytrzymałości na naciski powierzchniowe oraz zmniejszenia odporności na propagację pęknięć [14]. W warstwie wewnętrznej różnica wartości stopnia krystaliczności dla próbek przed i po starzeniu elektrochemicznym nie jest już tak wyraźna. Wartości zarejestrowanych temperatur topnienia również nie zmieniły się w istotnej mierze.

Na rys. 4 pokazano wyniki badań barwy rur przed i po procesie starzenia elektrochemicznego.



Rys. 4. Wyniki pomiarów barwy przed i po starzeniu

Fig. 4. Results of colour measurement before and after ageing



Rys. 5. Wyniki pomiarów połysku przed i po starzeniu

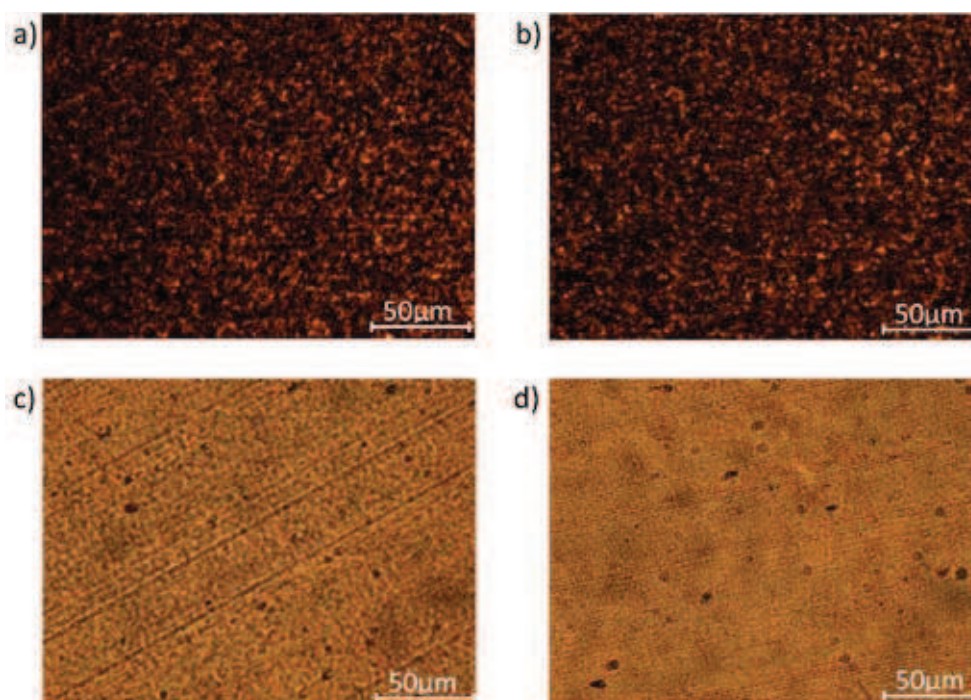
Fig. 5. Results of gloss measurement before and after ageing

Odnotowano, iż proces degradacji elektrochemicznej wpłynął w znaczącym stopniu na barwę badanych próbek. W próbkach starzonych zarejestrowano wyższą wartość jasności w porównaniu do próbek nie starzonych. Dla próbek po starzeniu zauważono przesunięcie się wartości współrzędnej  $a$  barwy w kierunku zera. Świadczy to o zmniejszeniu udziału barwy zielonej. Odnotowano również wzrost wartości współrzędnej  $b$ , co informuje o przesunięciu się barwy w stronę bardziej żółtej.

Wyniki badań połysku przy kącie odbicia światła równym  $60^\circ$  przedstawiono na rys 5. Proces starzenia elektrochemicznego spowodował zmiany w połysku analizowanych rur. Dla pró-

bek starzonych odnotowano mniejsze wartości połysku w porównaniu do próbek niestarzonych.

Na rys. 6 przedstawiono zdjęcia struktury wykonane przy powiększeniu 400x. W warstwie zewnętrznej rury zauważono sferolity o znacznie mniejszych rozmiarach niż w warstwie wewnętrznej. Spowodowane jest to niewielką grubością warstwy wierzchniej, co przekłada się na szybkie jej chłodzenie oraz brakiem czasu na wytworzenie się wyraźnych sferolitów [15]. Odnotowano, również iż na skutek starzenia elektrochemicznego struktura tworzywa w warstwie zewnętrznej uległa rozdrobnieniu. W warstwie wewnętrznej natomiast nie zarejestrowano żadnych zmian w strukturze polimeru.



Rys. 6. Morfologia próbek przy powiększeniu 400x: a) warstwa wewnętrzna przed starzeniem, b) warstwa wewnętrzna po starzeniu, c) warstwa zewnętrzna przed starzeniem, d) warstwa zewnętrzna po starzeniu

Fig. 6. Morphology of samples at a magnification of 400x: a) inner layer before ageing, b) inner layer after ageing, c) outer layer before ageing, d) outer layer after ageing

#### 4. PODSUMOWANIE

Badania modelowe procesów starzenia elektrochemicznego umożliwiają przewidywania zmian właściwości rur w warunkach rzeczywistej pracy w glebie o kwaśnym odczynie. Dają one informa-

cję na temat odpowiedniego doboru materiałów o lepszych parametrach wytrzymałościowych i poprawionej odporności na degradację chemiczną w konkretnych zastosowaniach. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, iż proces starzenia elektrochemicznego wpłynął

jedynie na właściwości warstwy zewnętrznej badanej rury. Odnotowano spadek wartości stopnia krystaliczności, zmiany parametrów barwy i połysku oraz rozdrobnienie sferolitów jedynie dla warstwy wierzchniej. Warstwa środkowa rury, odpowiedzialna za jej wytrzymałość mechaniczną nie uległa degradacji. Zastosowanie warstwy ochronnej powoduje, iż proces starzenia elektrochemicznego nie wpływa na utratę właściwości mechanicznych rury, co zwiększa żywotność oraz zmniejsza awaryjności rurociągów.

## LITERATURA

1. Hornik S., Dziura J.: *Polietylen jako tworzywo użytkowe we współczesnym gazownictwie*, Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie, 2007, nr 745, s. 13–26.
2. Piekarska E.: *Rury z polietylenu – niezawodność funkcjonowania w wodociągach, sieciach paliw gazowych i kanalizacji.*, Przetwórstwo Tworzyw, 2008, 2, s. 39–44.
3. Małecka I., Wira J., Małecki Z. J., *Podatność wybranych rur polimerowych sieci i instalacji wodociągowych na obrosty mikrobiologiczne cz. I*, Zeszyty Naukowe – inżynieria lądowa i wodna w kształtowaniu środowiska, 2013, nr 8–9, s. 56.
4. Grabowska B.: *Biodegradacja tworzyw polimerowych*, Archives of foundry engineering, 2010, vol. 10/2, s. 57–60.
5. Sobków D., Czaja K.: *Wpływ warunków przyspieszonego starzenia na proces degradacji poliolefin*, Polimery, 2003, nr 9, s. 627–632.
6. Saenz de Juano Arbona V., Ribes-Greus A.: Effect of photooxidative ageing at natural conditions on dynamic mechanical properties of PE-LD/PE-LLD blends, Polimery, 2009, nr 4, s. 250–254.
7. Jong-Il Weon: *Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe*, 2010, vol. 95/1, s. 14–20.
8. Rabek J.F.: *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN, Warszawa 2008.
9. Jachowicz T., Krzyżak A.: *Wpływ starzenia naturalnego na wybrane właściwości rur z polietylenu*, Motrol, 2009, 11c, s. 70–76.
10. Baranowski W., Werner K.: *Analiza rozwoju pęknięć i lokalnego odkształcenia rur z polietylenu*, Polimery, 2013, nr 1, s. 51–57.
11. Pusz A., Michalik K.: *Ocena stopnia krystaliczności na podstawie pomiarów pęcznienia*, Polimery i kompozyty konstrukcyjne. Praca zbiorowa. Pod red. Gabriela Wróbla. Cieszyn, 2010, s. 300–309.
12. Pietrzak S.: *Odczyn i zasobność gleb łąkowych w Polsce*, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 2012, t. 12, z. 1 (37), s. 105–117.
13. Molenda J., Wrona M., Siwiec E.: *Zastosowanie modelu CIE lab w badaniach barwy lotnych popiołów*, Problemy Eksploatacji, 2012, nr 3, s. 177–187.
14. Koszkuł J.: *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
15. Bociąga E., Palutkiewicz P., Kula M.: Numerical simulations and experimental investigations of structure and the degree of crystallinity of injection molded parts of varying thickness. Acta Innovations, 2015 no. 17 s.48–55.

Publikację przyjęto do druku: 15.06.16