

ВПЛИВ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ ВОДНЮ З МЕТАНОМ НА ФІЗИЧНУ ТА ХІМІЧНУ СТРУКТУРУ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ТРУБ ДІЮЧИХ ГАЗОРОЗПОДІЛЬНИХ МЕРЕЖ УКРАЇНИ

М.В. Юрженко^{1,2}, М.О. Ковальчук¹, В.Ю. Кондратенко¹, В.Л. Демченко^{1,2}, К.Г. Гусакова²,
В.С. Вербовський³, Г.В. Жук³, К.П. Костогриз⁴, І.А. Гоцик⁵

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: 4chewip@gmail.com

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, вул. Харківське шосе, 48.

E-mail: dvaleriyl@ukr.net

³Інститут газу НАН України. 03113, м. Київ, вул. Дехтярівська, 39. E-mail: Verbovsky@nas.gov.ua

⁴ТОВ «Нафтогазбудінформатика». 04053, м. Київ, вул. Кудрявський узвіз, 56. E-mail: Kostohryz@nas.gov.ua

⁵ТОВ «Регіональна газова компанія». 01010, м. Київ, вул. Князів Острозьких, 32/2

У роботі досліджено вплив сумішей газоподібного водню з природним газом у співвідношеннях 10 % H₂/90 % CH₄ та 20 % H₂/80 % CH₄ на полімерні труби з ПЕ-80. Представлено результати комплексних структурних досліджень матеріалу поліетиленових труб з ПЕ-80, які попередньо експлуатувались у чинних газорозподільних мережах України, після 6-ти місяців їх наводнювання. Встановлено вплив газових сумішей на структуру матеріалу, що проявляється в зменшенні кількості кристалічної фази, розмірів кристалітів поліетилену та їх упорядкованості. Змін у хімічній структурі матеріалу поліетиленових труб не виявлено. Бібліогр. 10, табл. 5, рис. 8.

Ключові слова: поліетилен, ПЕ-80, суміші природного газу, суміші водню, транспорт водню

Вступ. Існуючі екологічні тренди із заміщення природного газу як основного виду палива як для промисловості, так і побутових споживачів ставлять нові виклики для полімерного матеріалознавства та науки в цілому. У розрізі збройної агресії РФ проти України питання використання альтернативних джерел палива наразі є більш ніж актуальним як для України, так і для світу. У даній роботі проведено дослідження впливу сумішей водню з природним газом на фізичну та хімічну структуру матеріалу поліетиленових труб з ПЕ-80 як найрозповсюдженішого матеріалу у діючих газорозподільних мережах України. Представлені результати є підґрунтям для майбутнього масштабнішого дослідження, метою якого є вивчення можливості транспортування чистого водню та водневих сумішей з природним газом діючими в Україні та ЄС газорозподільними мережами.

Матеріали. Для комплексних досліджень використовували дві газові суміші водню з метаном у співвідношенні 10 % H₂/90 % CH₄ та 20 % H₂/80 % CH₄. Для вивчення впливу газових сумішей на структуру матеріалу поліетиленових труб з використанням їх натурних зразків було побудовано науково-дослідний стенд (рис. 1). Для досліджень були відібрані зразки поліетиленових труб з ПЕ-80 зовнішнім діаметром 63 мм, товщиною стінки 3,6 мм, SDR 17,6, які були в експлуатації в діючих газопроводах протягом 15-ти років [1],

виробництва компаній ТОВ «Пластконструкція» (рис. 2, а) – позначені надалі як ST1 та ТОВ «Пластпайп» (рис. 2, б) – позначені надалі як ST2.

Заварювання поліетиленовими терморезисторними заглушками з ПЕ-100 для труб із зовнішнім діаметром 63 мм та діапазону SDR 11...17 виробництва компанії «Trans Quadro» проводили з використанням зварювального апарату «Оптіма 231» виробництва ТОВ «Терполімергаз» у відповідності до діючих нормативів та інструкції до зварювального обладнання [2].

Для наводнювання в зазначені терморезисторні заглушки попередньо були вварені трубні перехідники поліетилен ПЕ-80 (із зовнішнім діаметром 20 мм) – метал (зовнішнім діаметром 2/3 дюйма) з проточеною різьбою. Герметичність з'єднань було перевірено пневматично стиснутим повітрям при тиску 8 бар.

Методи досліджень. Для проведення структурних досліджень зі стінок поліетиленових труб вирізали зразки завтовшки 1 мм, як показано на рис. 3.

Структурні дослідження матеріалу внутрішньої поверхні стінки поліетиленових труб у повздовжньому напрямку до основної осі труби досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів на відбиття за допомогою рентгенівського дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Японія) за рентгенооптичною схемою за Бреггом-Брентано на відбиття первин-



Рис. 1. Науково-дослідний стенд для вивчення впливу водню та його газових сумішей з метаном на матеріал поліетиленових труб: загальний вигляд науково-дослідного стенду (а); процес терморезисторного зварювання стенду (б)



Рис. 2. Зразки поліетиленових труб з ПЕ-80: ST1 (а) та ST2(б)

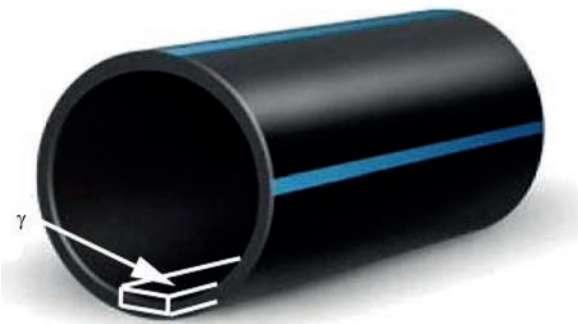


Рис. 3. Напрямок вирізання шліфів γ зі стінок поліетиленових труб для проведення структурних та теплофізичних досліджень

ного пучка досліджуваним зразком з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) і графітового монохроматора. Дослідження проведено методом автоматичного покрокового сканування в режимі 30 кВ, 30 мА в інтервалі кутів розсіювання (2θ) $3 \dots 60^\circ$ за часу експозиції 5 с [3, 4]. Температура проведення досліджень становила $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Інфрачервону спектроскопію матеріалу внутрішньої поверхні стінок та об'єму (на глибині 1 мм від внутрішньої поверхні стінки) поліетиленових труб проводили на відбиття на спектрометрі з Фур'є перетворенням «Tensor 37» виробництва компанії Bruker Corp. (Німеччина) в інтервалі довжин хвиль $600 \dots 3800 \text{ cm}^{-1}$ [5] за температури $20 \pm 2^\circ \text{C}$ в режимі на відбиття з обох сторін зразків. Згідно з паспортом приладу відносна помилка вимірювань складала $< 2\%$. На другому етапі робіт поліетиленові труби, які були наводнені газовими сумішами, розводнювали та продували газоподібним азотом.

Для транспортування зразків поліетиленових труб з найменшим впливом зовнішнього середовища їх вакуумували безпосередньо на полігоні (рис. 4), надалі транспортували до лабораторій у коробці, що виключала також дію світла.

Результати досліджень. 4.1. Рентгеноструктурний аналіз. На рис. 5 наведено результати рентгеноструктурного аналізу матеріалу поліетиленових труб до наводнювання. Аналіз широкуютьових рентгенівських дифрактограм зразків матеріалу поліетиленових труб показав, що всі вони



Рис. 4. Вакуумовані зразки поліетиленових труб для структурних досліджень

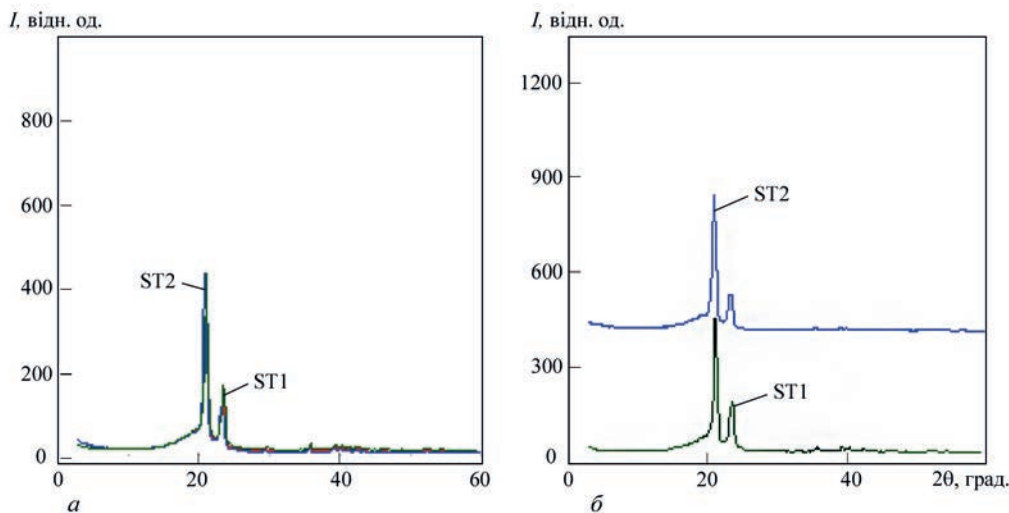


Рис. 5. Ширококутові дифракційні криві рентгеноструктурного аналізу матеріалу поліетиленових труб до наводнювання (а) та їх порівняльний графік (б): I , відн. од. – відносна інтенсивність відбитого рентгенівського пучка

мають аморфно-кристалічну структуру, на що вказує присутність кристалічних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_{\text{max}} \approx 20^\circ$ [6].

Відносний рівень кристалічності ($X_{\text{кр}}$) досліджуваних полімерних зразків обчислено за методом Метьюза [7]:

$$X_{\text{кр}} = \frac{Q_{\text{кр}}}{(Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}})^{-1}} \cdot 100 \tag{1}$$

де $Q_{\text{кр}}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру; $Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1 \div 2\theta_2$), у якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру.

Результати розрахунку ступенів кристалічності матеріалу поліетиленових труб наведено в табл. 1. Оцінка показала, що для зразка поліетилену ST1 $X_{\text{кр}} = 63,18 \%$, а для зразка та ST2 $X_{\text{кр}} = 62,38 \%$.

Оцінка ефективного розміру кристалітів (L) зразків, проведена за методом Шеррера [8]:

Таблиця 1. Ступінь кристалічності матеріалу поліетиленових труб, розрахована за даними рентгеноструктурного аналізу

Зразок	$X_{\text{кр}}, \%$	$L, \text{нм}$
ST1	63,18	17,22
ST2	62,38	14,39

$$L = K\lambda(\beta\cos\theta_{\text{макс}})^{-1}, \tag{2}$$

де K – стала, пов’язана з формою кристалітів (при невідомій їх формі $K = 0,9$), а β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму, показала, що середнє значення $L \approx 17,22 \text{ нм}$ та $14,39 \text{ нм}$ для ST1 та ST2 відповідно. Розмір кристалітів за окремими дифракційними максимумами для зразків ST1 і ST2 наведено в табл. 2, 3 відповідно, де ПШПМ – повна ширина на половині максимуму (ширина спектральної кривої, виміряна між тими точками на осі Y , які є половиною максимальної амплітуди), ПШПМ сум. – повна ширина на половині максимуму сумарна, ПШПМ інстр. – повна ширина на половині максимуму інструментальна.

Результати рентгеноструктурного аналізу матеріалу поліетиленових труб після 6-ти місяців наводнювання наведено на рис. 6. Встановлено, що зразки матеріалів поліетиленових труб ST1 і ST2, які були під дією газових сумішей, так само як і вихідні зразки, характеризуються аморфно-кристалічною структурою, на що вказує присутність кристалічних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_{\text{max}} \approx 20^\circ$. Виявлено, що під дією газових сумі-

Таблиця 2. Розміри кристалітів за дифракційними максимумами зразка труби ST1

2θ , град.	d , Å	Спроб	ПШПМ сум., град.	ПШПМ інстр., град.	ПШПМ зразка, град.	Розмір кристалітів, Å
21,100	4,2106	19324	0,4000	0,1303	0,2697	299,9
23,500	3,7858	10260	0,6000	0,1303	0,4697	172,9
29,700	3,0081	640	0,8000	0,1267	0,6733	122,2
35,800	2,5083	899	0,6000	0,1132	0,4868	171,6
39,300	2,2926	1127	0,8000	0,1074	0,6926	121,9
40,300	2,2380	2986	2,6000	0,1059	2,4941	43,0
42,500	2,1271	692	0,8000	0,1029	0,6971	122,4
46,400	1,9570	428	0,8000	0,0984	0,7016	123,3
52,600	1,7400	607	0,8000	0,1011	0,6989	126,9

Таблиця 3. Розміри кристалітів за дифракційними максимумами зразка труби ST2

2θ , град.	d , Å	Спроб	ПШПМ сум., град.	ПШПМ інстр., град.	ПШПМ зразка, град.	Розмір кристалітів, Å
20,900	4,2505	29650	0,6000	0,1313	0,4697	172,1
23,250	3,8259	7690	0,6000	0,1313	0,4697	172,8
35,550	2,5253	534	0,4000	0,1137	0,2863	291,6
39,100	2,3039	800	0,8000	0,1077	0,6923	121,9
40,050	2,2514	462	0,6000	0,1063	0,4937	171,9
40,950	2,2039	557	0,9000	0,1050	0,7950	106,8
42,300	2,1367	529	0,8000	0,1032	0,6968	122,3

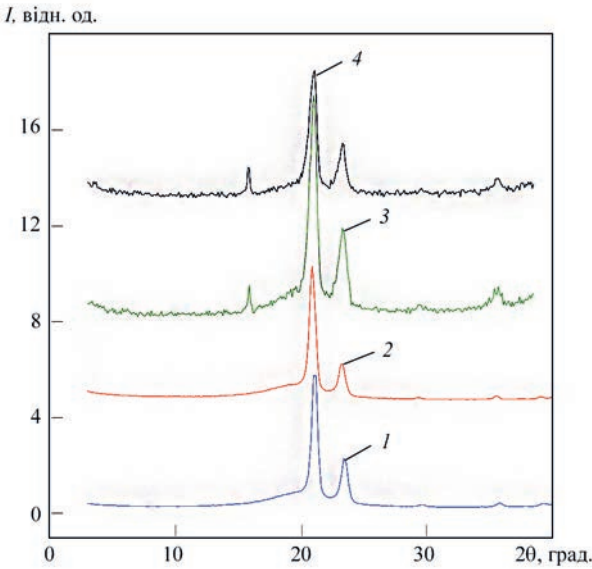


Рис. 6. Порівняльний графік ширококутових дифракційних кривих рентгеноструктурного аналізу матеріалу поліетиленових труб ST1 і ST2 до та після наводнювання: 1 – ST1, 2 – ST2, 3 – ST1 10 % H₂, 4 – ST2 20 % H₂

шей у матеріалі поліетиленових труб змінюється їх кристалічна структура, зокрема з'являються нові кристалічні піки при $2\theta_{\max} \approx 15,9^\circ$, а також зростає інтенсивність піків при $2\theta_{\max} \approx 29,5^\circ$ та $35,5^\circ$, що пов'язано зі зростанням кристалічності поліетилену [9]. Встановлено, що відносний ступінь кристалічності $X_{\text{кр}}$ матеріалу поліетиленових

труб ST1 та ST2, які знаходилися під дією газових сумішей 10 % H₂/90 % CH₄ та 20 % H₂/80 % CH₄ відповідно, є вищим у порівнянні з вихідним матеріалом (табл. 4).

Аналіз результатів рентгеноструктурного аналізу показав, що під дією газових сумішей відбувається зміна кристалічної структури, зокрема зменшення середнього розміру кристалітів L (зразки ST1 та ST1 10 % H₂). Для розрахунків використовували дифракційні максимуми при $2\theta_{\max} \approx 21,0^\circ$ та $23,4^\circ$. Розмір кристалітів та міжплощинні відстані за окремими дифракційними максимумами для зразків ST1 10 % H₂ та ST2 20 % H₂, які перебували під дією газових сумішей 10 % H₂/90 % CH₄ та 20 % H₂/80 % CH₄ відповідно, наведено в табл. 5, 6.

4.2. Інфрачервона спектроскопія. На рис. 7 наведено спектри інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії матеріалу з внутрішньої поверхні та об'єму стінок зразків труб ST1 (рис. 7, а), ST2 (рис. 7, б) до наводнювання.

Таблиця 4. Ступінь кристалічності матеріалу поліетиленових труб, розрахований за даними рентгеноструктурного аналізу

Зразок	$X_{\text{кр}}$, %	L , нм
ST1	63,18	17,22
ST2	62,38	14,39
ST1 10 % H ₂	68,91	13,19
ST2 20 % H ₂	76,01	15,81

Таблиця 5. Розміри кристалітів за дифракційними максимумами зразка ST1 10 % H₂

2θ , град.	d , Å	Спроб	ПШПМ сум., град.	ПШПМ інстр., град.	ПШПМ зразка, град.	Розмір кристалітів, Å
17,250	5,1386	8	0,2000	0,1303	0,0697	1153,7
22,400	3,9658	821	0,7000	0,1303	0,5697	142,3
24,750	3,5943	321	0,8000	0,1303	0,6697	121,5
37,050	2,4246	61	0,8000	0,1110	0,6890	121,7

Таблиця 6. Розміри кристалітів за дифракційними максимумами зразка ST2 20 % H₂

2θ, град.	d, Å	Спроб	ПШПМ сум., град.	ПШПМ інстр., град.	ПШПМ зразка, град.	Розмір кристалітів, Å
17,250	5,1355	21	0,2000	0,1303	0,0697	1153,7
22,450	3,9571	269	0,4000	0,1303	0,2697	300,5
24,700	3,6012	149	0,6000	0,1303	0,4697	173,3
37,050	2,4245	47	0,8000	0,1110	0,6890	121,7
39,000	2,3076	6	0,4000	0,1078	0,2922	288,7

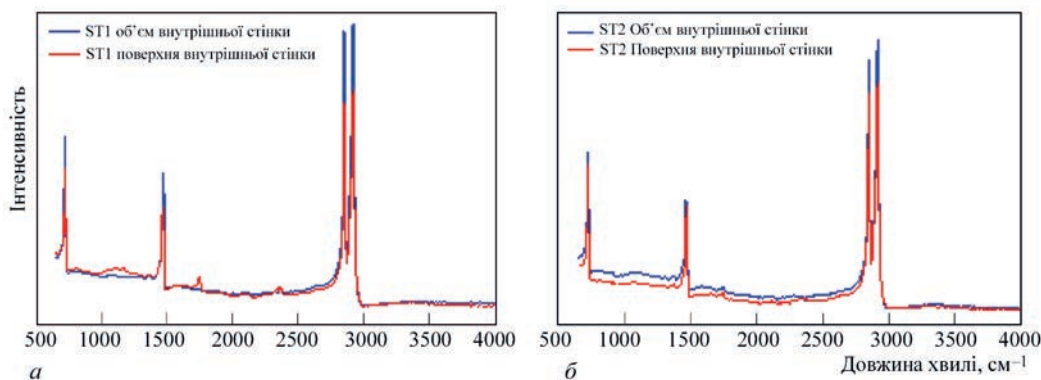


Рис. 7. ІЧ спектри матеріалу внутрішньої поверхні та об'єму стінок зразків труб до наводнювання: а – ST1; б – ST2

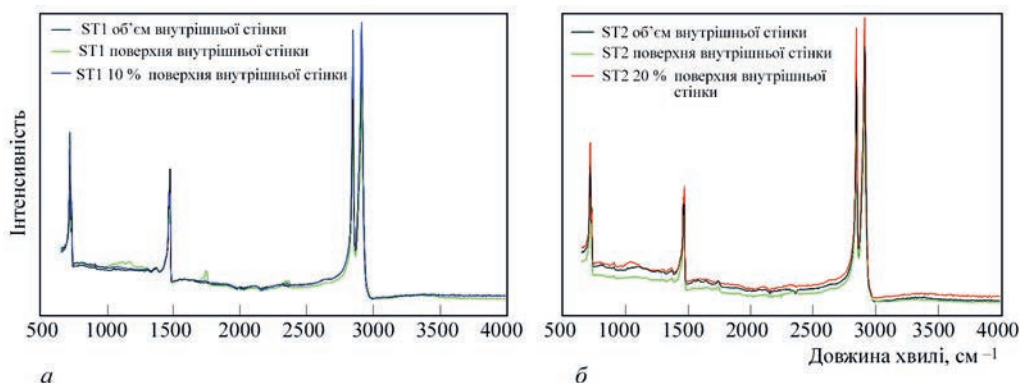


Рис. 8. Порівняльні ІЧ спектри матеріалу внутрішньої поверхні та об'єму стінок зразків труб до та після наводнювання: а – ST1 (10 % H₂/90 % CH₄); б – ST2 (20 % H₂/80 % CH₄)

Видно, що спектри поглинання для усіх зразків подібні і є типовими для поліетиленів. Однак тут необхідно зосередити увагу на появі додаткових ліній поглинання на спектрах зразків матеріалу з внутрішньої поверхні стінок труб ST1 та ST2 у порівнянні зі спектрами зразків матеріалу з об'єму стінок цих труб. Наявність ліній поглинання близько довжини хвилі 2400 см⁻¹, які відповідають за коливання CO₂ груп, може бути артефактом вимірювань, що пов'язано з оточуючим середовищем і наявним в ньому вуглекислим газом. Поява нових вище зазначених ліній поглинання у зразків з внутрішньої поверхні стінок труб ST1 та ST2 та їх відсутність у зразках з об'єму стінок цих труб може свідчити про певний вплив природного газу, який протягом 15-ти років транспортувався по цих трубах, на хімічну структуру поліетилену, з якого виготовлено труби ST1 та ST2. Цей факт необхідно враховувати при подальших дослідженнях усіх труб

після наступних етапів роботи, тобто після їх наводнювання.

Результати інфрачервоної спектроскопії після 6-ти місяців наводнювання представлено на рис. 8. З порівняльних ІЧ спектрів до і після 6-ти місяців наводнювання зразків усіх матеріалів поліетиленових труб видно, що хімічна структура поліетилену не зазнала змін, що впливає з відсутності нових або зсуву існуючих піків, які відповідають за хімічні зв'язки або групи атомів. Варто зазначити, що після наводнювання спектри з поверхні внутрішньої стінки труби зразків труб, які знаходилися в експлуатації, є подібними до спектрів зразків матеріалу цих труб з об'єму, тобто можна говорити, що хімічна структура матеріалу поверхні цих труб стала ідентичною до структури матеріалу об'єму.

Окремо необхідно зазначити, що на спектрах зразків, які знаходилися під дією газової суміші 20 % H₂/80 % CH₄, підвищується інтенсив-

ність піків у діапазоні довжин хвиль 1000...1200 та 3300...3500 cm^{-1} , які відповідають за коливання C-O-H та -OH груп, що може свідчити про певну взаємодію молекул водню з полімерними ланцюгами поліетилену, ймовірно дипольного характеру, з їх бічними групами атомів [10].

Висновки

У роботі проведено комплексні дослідження впливу газових сумішей водню з метаном у двох співвідношеннях 10 % H_2 /90 % CH_4 та 20 % H_2 /80 % CH_4 на фізичну та хімічну структуру матеріалу поліетиленових труб з ПЕ-80, які були в експлуатації в діючих газорозподільних мережах України протягом 15-ти років.

Встановлено, що матеріали труб, які були в експлуатації протягом 15-ти років, зазнали певних структурних змін, ймовірно під дією природного газу, що проявляється в зменшенні кількості кристалічної фази та розмірів кристалітів поліетилену, а також у появі додаткових хімічних груп у матеріалі внутрішньої поверхні труб.

Встановлено наявність впливу газових сумішей 10 % H_2 /80 % CH_4 та 20 % H_2 /80 % CH_4 на кристалічну фазу. Виявлено зменшення розмірів кристалітів поліетилену та їх упорядкованості під дією газових сумішей в об'ємі труб. При цьому на поверхні внутрішньої стінки труб виявлено появу кристалітів нової форми. Вплив газових сумішей на матеріал поліетиленових труб має фізичний характер.

Змін у хімічній структурі матеріалу поліетиленових труб не виявлено.

Список літератури/References

1. Byrne, N., Ghanei, S., Manjarres Espinosa, S., Neave, M. (2023) Influence of hydrogen on vintage polyethylene pipes: slow crack growth performance and material properties.

- International Journal of Energy Research, Vol. 2023, Article ID 6056999. DOI: <https://doi.org/10.1155/2023/6056999>
2. Юрженко М.В., Шестопал А.М., Гохфельд В.Л. та ін. (2018) Словник-довідник зі зварювання та склеювання пластмас. Патон Б.Є. (ред.); НАН України, Ін-т електро-зварювання ім. Є.О. Патона. Київ, Наукова думка.
- Yurzhenko, M.V., Shestopal, A.M., Hochfeld, V.L. et al. (2018) *Dictionary-handbook on welding and gluing of plastics*. Ed. by B.E. Paton, NASU, E.O. Paton Electric Welding Institute, Kyiv, Naukova dumka [in Ukrainian].
3. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. (1982) *Рентгенографические методы исследования полимеров*. Киев, Наукова думка.
- Lipatov, Yu.S., Shilov, V.V., Gomza, Yu.P., Kruglyak N.E. (1982) *X-ray research methods of polymers*. Kyiv, Naukova dumka. [in Ukrainian].
4. Kratky, O., Pilz, I., Schmitz, P.J. (1966) Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample. *J. Colloid Interface Sci.*, 21(1), 24–34.
5. Matkovska, M.V., Iurzhenko, Ye.P., Mamunya, V. et al. (2018) *Chapter 11. Structure and electrical/dielectric properties of ion-conductive polymer composites based on aliphatic epoxy resin and lithium perchlorate salt*. Springer Proceedings in Physics. Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Application, Cham, Switzerland: Springer International Publ., 177–203.
6. Galchun, A., Korab, N., Kondratenko, V. et al. (2015) Nanostructurization and thermal properties of polyethylenes' welds. *Nanoscale Res. Lett.*, 10, Article number 138. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0832-4>
7. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. (2008) *Структура линейных полиуретанов*. Киев, Наукова думка.
- Stompel, V.I., Kercha, Yu.Yu. (2008) *The structure of linear polyurethanes*. Kiev, Naukova dumka [in Russian].
8. Гинье А. (1961) *Рентгенография кристаллов. Теория и практика*. Пер. с англ. Москва, Физматгиз.
- Ginye, A. (1961) *Radiography of crystals. Theory and practice*. Trans. from English. Moskov, Fizmatgiz [in Russian].
9. Demchenko, V., Iurzhenko, M., Shadrin, A. et al. (2017) Relaxation behavior of polyethylene welded joints. *Nanoscale Res. Lett.*, 12, Article number 280. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2059-z>
10. Klopffer, M.-H., Berne, P., Espuche, E. (2015) Development of innovating materials for distributing mixtures of hydrogen and natural gas. Study of the barrier properties and durability of polymer pipes. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 70(2), 305–315. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2014008>

INFLUENCE OF HYDROGEN-METHANE GAS MIXTURES ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL STRUCTURE OF POLYETHYLENE PIPES OF THE OPERATING GAS-DISTRIBUTION NETWORKS OF UKRAINE

M.V. Iurzhenko², M.O. Kovalchuk¹, V.Yu. Kondratenko¹, V.L. Demchenko^{1,2}, K.G. Gusakova², V.S. Verbovskiy³, G.V. Zhuk³, K.P. Kostogryz⁴, I.A. Gotsyk⁵

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU. 11 Kazymyr Malevych str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: svarka2000@ukr.net

²Institute of Macromolecular Chemistry of NASU. 48 Kharkiv Hwy, 02160, Kyiv, Ukraine. E-mail: dvaleriy@ukr.net

³Gas Institute of NASU. 39 Dekhtyarivs'ka str., 03113, Kyiv, Ukraine. E-mail: Verbovsky@nas.gov.ua

⁴«Naftogasbudinformatika» Company. 5b Kudryavsky uzvyz, 04053, Kyiv, Ukraine. E-mail: Kostohryz@nas.gov.ua

⁵«Regional Gas Company» LLC. 32/2 Princes of Ostroh str., Kyiv, Ukraine

The work is a study of the influence of mixtures of gaseous hydrogen with natural gas with the ratios of 10 % H_2 /90 % CH_4 and 20 % H_2 /80 % CH_4 on PE-80 polymer pipes. The paper presents the results of complex structural investigations of the material of polyethylene pipes from PE-80, which were used earlier in the operating gas distribution networks of Ukraine, after 6 months of their hydrogenation. The influence of gas mixtures on the material structure was established, which is manifested in reduction of the quantity of the crystalline phase, polyethylene crystallite dimensions and their orderliness. No changes in the chemical structure of the polyethylene pipe material were found. 10 Ref., 5 Tabl., 8 Fig.

Keywords: Polyethylene, PE-80, natural gas mixtures, hydrogen mixtures, hydrogen transportation

Надійшла до редакції 03.05.2023