

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2014/017956 A2

(43) Дата международной публикации
30 января 2014 (30.01.2014)

WIPO | PCT

- (51) Международная патентная классификация:
Неклассифицировано
- (21) Номер международной заявки: PCT/RU2013/000640
- (22) Дата международной подачи:
25 июля 2013 (25.07.2013)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (30) Данные о приоритете:
2012131935 26 июля 2012 (26.07.2012) RU
- (71) Заявитель: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"** (OBSHESTVO, S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOST'YU "NOVYE KOMPOZITNYE TEHNOLOGII") [RU/RU]; Очаковское шоссе, 32, Москва, 119530, Moscow (RU).
- (72) Изобретатели; и
(71) Заявители: **ВИНАРСКИЙ, Владимир Степанович** (VINARSKII, Vladimir Stepanovich) [RU/RU]; Рублевское шоссе, 5, кв. 78, Москва, 121108, Moscow (RU). **ДРАЧЕВ, Александр Иванович** (DRACHEV, Aleksandr Ivanovich) [RU/RU]; 3-й Михалковский пер., 14, корп. 2, кв. 11, Москва, 125239, Moscow (RU). **ПАНАКОВА, Александр Иванович** (PANAKOV, Aleksandr Ivanovich) [RU/RU]; пл. Победы, 1, корп. Б, кв. 287, Москва, 121293, Moscow (RU).
- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Декларации в соответствии с правилом 4.17:
— об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv))
- Опубликована:
— без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получению отчёта (правило 48.2(g))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A COMBINED DELIVERY PIPE

(54) Название изобретения : СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАПОРНОЙ КОМБИНИРОВАННОЙ ТРУБЫ

(57) Abstract: The invention relates to the field of manufacturing rigid pipes, and specifically, to methods for manufacturing combined delivery pipes from polymers and composite materials, and can be used for manufacturing pipes for transporting liquid and gaseous media. The method for manufacturing a combined delivery pipe comprises subjecting the external surface of an internal sealing layer to plasma processing, applying an external layer of composite material in the form of reinforcing fibres and a binder to said layer and curing the composite-material binder. The internal sealing layer is in the form of a tubular blank made of polymer material. The tubular blank is subjected to plasma processing in cold plasma from an abnormal glow discharge in air in a continuous-flow mode at a pressure of 210 Pa. The invention makes it possible to produce combined delivery pipes having great operational characteristics with the production process being highly efficient.

(57) Реферат: Изобретение относится к области изготовления жестких труб, а именно, к способам изготовления комбинированных напорных труб из полимеров и композиционных материалов, и может быть использовано для изготовления труб для транспортировки жидких и газообразных сред. Способ изготовления комбинированной напорной трубы включает плазменную обработку внешней поверхности внутреннего герметизирующего слоя, нанесение на него внешнего слоя из композиционного материала в виде армирующего волокон и связующего и отверждение связующего композиционного материала. Внутренний герметизирующий слой выполнен в виде трубной заготовки из полимерного материала. Плазменную обработку трубной заготовки проводят в холодной плазме аномального тлеющего разряда в воздухе в проточном режиме при давлении 210 Па. Изобретение позволяет производить напорные комбинированные трубы с высокими эксплуатационными характеристиками при высокой технологичности производственного процесса.

WO 2014/017956 A2

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАПОРНОЙ КОМБИНИРОВАННОЙ ТРУБЫ

Область применения

Изобретение относится к области изготовления жёстких труб, а именно, к способам изготовления комбинированных напорных труб из полимеров и композиционных материалов, и может быть использовано для изготовления труб для транспортировки жидких и газообразных сред.

Предшествующий уровень техники

Известен способ изготовления напорной комбинированной трубы, включающий плазмо-химическую обработку внешней поверхности внутреннего герметизирующего слоя в виде трубной заготовки из полимерного материала, нанесение на него внешнего слоя из композиционного материала, включающего армирующие волокна и связующее, и отверждение связующего композиционного материала (см. заявку RU 2010146804, кл. F16L 9/00, опубл. 27.05.2012). Недостатком известного способа является необходимость использования в качестве плазмообразующего газа воздушной смеси с парами органических соединений (бензола, толуола, ацетилена), некоторые из которых по характеру биологического воздействия принадлежат к веществам 3-го класса опасности (умеренно опасные вещества) по степени воздействия на организм.

Раскрытие изобретения

Задача, положенная в основу заявленного изобретения заключается в создании способа изготовления комбинированной напорной трубы, устраняющего отмеченные недостатки.

Технический результат заключается в упрощении производственного процесса.

Поставленная задача решается, а технический результат достигается тем, что согласно способу изготовления комбинированной напорной трубы, включающему плазменную обработку внешней поверхности внутреннего герметизирующего слоя в виде трубной заготовки из полимерного материала, нанесение на него внешнего слоя из композиционного материала, включающего армирующие волокна и связующее, и отверждение связующего композиционного материала, плазменную обработку трубной заготовки проводят в холодной плазме аномального тлеющего разряда в воздухе в проточном режиме при давлении $2 \div 10$ Па. В качестве полимерного материала для трубной заготовки может быть использован полиэтилен, ПВХ или полипропилен. Армирующие волокна для внешнего слоя могут быть изготовлены из стекла, базальта, углерода или арамида и переработаны в виде нитей, жгутов, ровингов, лент, тканей или в виде рубленых волокон. В качестве связующего композиционного материала могут быть использованы реактивные синтетические полиэфирные, эпоксидные или винилэфирные смолы. Отверждение связующего композиционного материала предпочтительно проводят под воздействием температуры, светового облучения или химического катализатора.

Лучший вариант осуществления изобретения

Полученные с помощью предлагаемого способа изделия – напорные комбинированные трубы – представляют собой конструкции, состоящие из внутреннего герметизирующего слоя, изготовленного из полимерной трубной заготовки, и внешнего силового слоя, изготовленного известными технологическими способами из композиционного материала. Композиционные материалы представляют собой армирующие волокна

(стеклянные, базальтовые, углеродные, арамидные), переработанные в виде нитей, жгутов, ровингов, лент, тканей или в виде рубленых волокон, пропитанных полимерными связующими, изготовленными из реактивных синтетических смол (полиэфирных, эпоксидных, винилэфирных и др.), отверждённых под воздействием температуры, светового облучения или химического катализатора.

Способ изготовления изделия напорной комбинированной трубы включает три стадии:

- I. Плазменная обработка – прививка химически-активных групп на внешнюю поверхность полимерной трубной заготовки.
- II. Намотка на внешнюю поверхность полимерной заготовки слоя из композиционного полимерного материала.
- III. Отверждение связующего в композиционном материале.

Стадия I позволяет получить поверхность, содержащую макромолекулы с привитыми пероксидными группами, легко распадающимися на радикалы в присутствии катализаторов (ускорителей) или нагрева и приводящими к образованию химических связей – сшивок между макромолекулами связующего (синтетической смолы) композиционного материала и полимерного материала заготовки на границе их раздела.

Для осуществления стадии I проводят обработку полиэтиленовой трубной заготовки в холодной плазме аномального тлеющего разряда пониженного давления в воздухе в проточном режиме (режиме непрерывной смены рабочего газа - воздуха). Давление воздуха в вакуумной камере, в которой осуществляют обработку, поддерживают в пределах $2 \div 10$ Па. Температура плазмы не должна превышать 50°C . Заготовку помещают в

камеру таким образом, что ее внешняя поверхность находится в области катодного падения разряда и обращена к цилиндрическому катоду, где концентрация активных частиц плазмы наиболее высока. Вкладываемая в плазму электрическая мощность на единицу поверхности заготовки составляет $0.03 \div 0.1$ Вт/см², время экспозиции в плазме $15 \div 60$ с. Для поддержания стабильных параметров плазмы по всей площади поверхности заготовки используют сеточный катод. Размер ячейки металлической сетки составляет 5 мм. Для сохранения равномерности обработки поверхности полимерной заготовки эта величина не должна превышать расстояние от катода до оболочки плазмы, заключающее область катодного падения разряда.

Достоинствами воздушного аномального тлеющего разряда пониженного давления, поддерживаемого в проточном режиме и равномерно распределенного по всей площади крупногабаритного образца, в сравнении с различными типами разрядов атмосферного давления является:

1) высокая экологическая чистота метода (отсутствие вредных химических веществ в техпроцессе);

2) возможность получать холодную плазму с активными частицами (температура газа в области плазмы существенно ниже температуры размягчения полимерного материала изделия и его термодеструкции), распределенную равномерно по всей площади электродов;

3) наиболее активная зона плазмы – оболочка плазмы, которая наблюдается в области катода, имеет достаточно большую толщину от 1 до 5 см, в зависимости от давления воздуха в вакуумной камере;

4) энергия ионов, атомов и молекул, в зоне плазмы не превышает 0.028 эВ, а энергия электронов в зависимости от внешних параметров разряда (давление плазмообразующего газа, вкладываемая электрическая мощность)

не превышает $15 \div 25$ эВ, что позволяет проводить с высокой эффективностью обработку полимерного материала только на его поверхности (в атомарном слое - $10 \div 100$ Å);

5) из пункта 2 вытекает возможность конструировать электроды, распределенные по всей поверхности изделия, имеющего большую площадь поверхности от единиц до десятков квадратных метров, что в свою очередь позволяет существенно снизить общее время экспозиции в плазме изделия до $15 \div 60$ с, имеющего площадь поверхности более 10 м^2 ;

6) из пункта 3 вытекает отсутствие высоких требований к технологическим расстояниям между поверхностью изделия и электродами и отсутствие необходимости использования специальных оправок для полимерной трубной заготовки;

7) низкие электрические напряжения питания разряда $300 \div 600$ В;

8) использование проточного режима позволяет существенно снизить и контролировать температуру газа в области холодной плазмы и непрерывно выводить из активной зоны летучие низкомолекулярные продукты взаимодействия поверхности полимерного материала с активными частицами плазмы.

Пример.

Для получения тестовых образцов на стадии II проводили спиральную намотку нитей жгута стеклоровинга на внешнюю поверхность трубной полимерной (полиэтиленовой) заготовки, предварительно смоченных связующим на основе полиэфирной смолы. Перед намоткой стеклопластикового слоя на поверхность трубы наносился слой полиэфирного связующего наливом из емкости на поверхность вращающейся трубы. Стадию III проводили методом холодного отверждения.

В результате получили напорную комбинированную трубу с внутренним герметизирующим слоем из полиэтилена и силовым слоем из стеклопластика.

Для испытаний на внутреннее давление разрушения, циклические нагрузки внутренним давлением и испытания на изгиб были изготовлены трубы длиной 2 м, внутренним диаметром 300 мм, толщиной внутреннего полиэтиленового слоя 5.9 мм и внешнего силового стеклопластикового слоя 5 мм с фланцевыми соединениями.

В табл.1 приведены результаты механических испытаний труб на давление разрушения до и после воздействия циклической нагрузки внутренним гидравлическим давлением, меняющейся от 5 до 60 кгс/см².

В табл.2 приведены результаты климатических испытаний образцов комбинированных труб на образование дефектов (отслоений по границе раздела силового и герметизирующего слоев), влияющих на ухудшение их эксплуатационных характеристик, после 10 циклов охлаждения в термокамере с последующим хранением в течение 1 суток при температуре 70°C и нагрева с последующим хранением в течение 1 суток при +70°C. Области искусственных дефектов – непроклеев – получали с помощью предварительной укладки в этих областях фторопластовой ленты перед стадиями получения силового стеклопластикового слоя. Дефект – сварной шов – получали свариванием двух образцов труб длиной по 1 м каждый с последующими стадиями II и III получения силового слоя.

Для определения адгезионных характеристик между элементами стенки трубы проводились испытания на отрыв в радиальном направлении. В табл.3 приведены результаты этих испытаний. Испытания проводились на образцах, прошедших и не подвергавшихся испытаниям термоциклирования, произвольно вырезанных из разных частей труб. Образцы вырезались из труб в направлении образующей. На наружной поверхности образцов (со стороны силового слоя) прорезались канавки на глубину силового слоя. После этого

на наружную поверхность силового слоя компаундом холодного отверждения приклеивались «грибки», представляющие собой цилиндрические диски из алюминиевого сплава диаметром 25 мм.

Испытания на отрыв проводились на машине УТС 110М-100 (машина для испытаний конструкционных материалов) с помощью ЭВМ, в ходе испытаний фиксировавшей усилие отрыва.

При проведении испытаний по определению кольцевой жесткости напорной комбинированной трубы за основу был взят стандарт ASTM D 2412-08 «Стандартная методика испытаний для определения внешней нагрузочной характеристики пластмассовой трубы с использованием параллельных обжимных плит». Для проведения испытаний были изготовлены 5 (пять) испытательных образцов, из них 3 из труб, прошедших термоциклические испытания, 2 образца вырезались из труб, не подвергавшихся испытаниям. Все образцы помещались между двумя параллельными плитами и подвергались нагружению на машине УТС 110М-100, в ходе испытаний измерялось усилие нагружения и перемещение нагрузочной плиты (величина прогиба). Нагружение осуществлялось со скоростью 10 мм/мин. Образец 1 нагружался до величины прогиба 30%, изменений в комбинированном материале стенки трубы отмечено не было. Остальные образцы 2, 3, 4 и 5 нагружались до разрушения стенки трубы, при этом изменения в состоянии комбинированного материала стенки отмечались сначала акустически, затем визуально: во всех случаях произошло разрушение внутри стеклопластикового слоя (расслоение), разрушений в комбинированном материале стенки трубы по границе «полиэтилен-стеклопластик» обнаружено не было. Данные по образцам и результаты испытаний приведены в табл.4 и табл.5.

Промышленная применимость

Результаты испытаний показали, что предлагаемый способ позволяет изготовить комбинированную напорную трубу с внутренним герметизирующим слоем из полиэтилена и силовым слоем из стеклопластика, обладающую следующими свойствами и характеристиками:

- 1) гарантированной сплошностью сшивки и высокой адгезионной прочностью по границе «полимер-стеклопластик» по всей площади испытанных образцов трубы;
- 2) высокой адгезионной прочностью между силовым стеклопластиковым и герметизирующим полимерным слоями выше межслоевой прочности внутри стеклопластика, превышающей 15 кг/см²;
- 3) сохранением адгезионной прочности соединения силового и герметизирующего слоев в местах сварных стыков герметизирующей оболочки и дефектов в виде отсутствия адгезии между слоями;
- 4) возможностью эксплуатации при высоких рабочих давлениях, величина которых зависит от типа наполнителя и толщины силового слоя;
- 5) давление эксплуатации изготовленного по предлагаемому способу образца трубы с учетом коэффициента безопасности 3 составило 80 кгс/см²;
- 6) высокой устойчивостью к температурным климатическим перепадам в интервале от -70°C до +70°C;
- 7) высокой устойчивостью к кольцевым деформациям.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет производить напорные комбинированные трубы с высокими эксплуатационными характеристиками при высокой технологичности производственного процесса.

Таблица 1.

Результаты испытаний труб внутренним давлением

| Вид образца трубы | Давление разрушения, кгс/см ² | Характер и место разрушения |
|--|--|-----------------------------|
| Сразу после изготовления | 246,5 | Разрушение силовой оболочки |
| После 500 циклов нагружения внутренним давлением | 239,3 | Разрушение силовой оболочки |

Таблица 2.

Результаты климатических испытаний труб

| Вид исходного образца трубы | Образование дефектов после климатических испытаний образца |
|---|--|
| Без дефектов | Нет |
| С искусственными дефектами в виде непрочнее по границе раздела силовой–герметизирующий слой | 1) нет увеличения размеров искусственных дефектов, 2) образуются новые дефекты в виде межслоевых расслоений внутри стеклопластика |
| С искусственным дефектом в виде сварного шва в полиэтиленовом герметизирующем слое | Нет |

Таблица 3.

Результаты механических испытаний адгезионной прочности между элементами стенки комбинированных труб.

| № обр. | Место разрушения | Адгезионная прочность, кгс/см ² | Термоциклирование образца (+) |
|--------|-------------------------|--|-------------------------------|
| 1 | В объеме стеклопластика | 15,24 | + |
| 2 | В объеме стеклопластика | 22,6 | + |
| 3 | В объеме стеклопластика | 20,8 | + |
| 4 | В объеме стеклопластика | 19,26 | + |
| 5 | отрыв образца от грибка | 20,8 | - |
| 6 | В объеме стеклопластика | 26,14 | - |
| 7 | В объеме стеклопластика | 20,06 | - |
| 8 | В объеме стеклопластика | 18,52 | - |
| 9 | отрыв образца от грибка | 17,58 | + |
| 10 | В объеме стеклопластика | 14,84 | + |
| 11 | В объеме стеклопластика | 20,2 | - |
| 12 | В объеме стеклопластика | 13,44 | - |
| 13 | В объеме стеклопластика | 19,6 | + |
| 14 | В объеме стеклопластика | 27 | + |
| 15 | отрыв образца от грибка | 21,4 | + |
| 16 | В объеме стеклопластика | 22 | + |
| 17 | отрыв образца от грибка | 13,2 | + |
| 18 | В объеме стеклопластика | 23,8 | + |

Таблица 4.

Результаты испытаний по определению кольцевой прочности образцов труб

| № образца | Длина образца, мм | Усилие при деформации 5%, Н | Усилие разрушения, Н | Величина прогиба при разрушении | |
|-----------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------|
| | | | | мм | % |
| 1 | 170 | 990 | До разрушения не доведен | - | - |
| 2 | 300 | 2000 | 13000 | 178 | 55,65 |
| 3 | 300 | 2000 | 13000 | 178 | 55,65 |
| 4 | 300 | 1500 | 9750 | 185 | 57,81 |
| 5 | 300 | 1500 | 10500 | 195 | 60,94 |

Таблица 5.

Жесткость и фактор жесткости для образцов труб

| № образца | PS, кПа | SF |
|-----------|---------|-------|
| 1 | 363 | 0,214 |
| 2 | 416 | 0,245 |
| 3 | 312 | 0,184 |
| 4 | 312 | 0,184 |
| 5 | 312 | 0,184 |

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления комбинированной напорной трубы, включающий плазменную обработку внешней поверхности внутреннего герметизирующего слоя в виде трубной заготовки из полимерного материала, нанесение на него внешнего слоя из композиционного материала, включающего армирующие волокна и связующее, и отверждение связующего композиционного материала, отличающийся тем, что плазменную обработку трубной заготовки проводят в холодной плазме аномального тлеющего разряда в воздухе в проточном режиме при давлении $2 \div 10$ Па.

2. Способ изготовления трубы по п.1, отличающийся тем, что в качестве полимерного материала для трубной заготовки используют полиэтилен, ПВХ или полипропилен.

3. Способ изготовления трубы по п.1, отличающийся тем, что армирующие волокна для внешнего слоя изготавливают из стекла, базальта, углерода или арамида и перерабатывают их в виде нитей, жгутов, ровингов, лент, тканей или в виде рубленых волокон.

4. Способ изготовления трубы по п.1, отличающийся тем, что в качестве связующего композиционного материала используют реактивные синтетические полиэфирные, эпоксидные или винилэфирные смолы.

5. Способ изготовления трубы по п.1, отличающийся тем, что отверждение связующего композиционного материала проводят под воздействием температуры, светового облучения или химического катализатора.