

Polietilena-Polimer Reprezentativ

Modificarea caracteristicilor fizico-mecanice ale polietilenei

Manu Ioana Daniela

Școala Doctorală a Universității Petrol-Gaze

Domeniul Inginerie Mecanică

Ploiești, Prahova

crismanu71@yahoo.com

Abstract — Polietilena trece printr-un proces de modificare a caracteristicilor fizico-mecanice sub influența unor factori fizici și chimici. Structura polietilenei poate prezenta modificări în urma reacțiilor de degradare (rupere a catenelor principale) sau a reacțiilor de reticulare (formare a structurii tridimensionale). Metodele de predicție pe durata exploatării (lifetime prediction methods) rezolvă problema de siguranță a îmbătrânirii țevilor din polietilenă.

Keywords-component: polietilenă, factori fizici, factori chimici, degradare, vitrifiere, predicție, termooxidare, fotodegradare, îmbătrânire, poliolefine, cristalinitate

I. INTRODUCERE

De la descoperirea sa, în 1933, materialul denumit *polietilenă*, PE, a devenit unul dintre cele mai utilizate și recunoscute materiale termoplastice din lume. Avantajul acestui material plastic unic de a putea fi înmuiat și refăcut în alte forme, în mod repetat prin aplicarea căldurii, îi oferă o gamă largă de folosință, demonstrată de diversitatea utilizării și aplicațiilor sale.

Aplicația inițială a PE a fost de înlocuire a cauciucului în izolarea electrică, în timpul celui de-al Doilea Război Mondial. Polietilena modernă, de uz curent, este utilizată în aplicații mult mai complexe cum ar fi conductele de gaze și apă, membranele de depozitare a deșeurilor, rezervoarele de combustibil pentru autovehicule și alte aplicații.

Proprietățile polietilenei, ca și ale celorlalte materialelor plastice, în general, se pot împărți în trei categorii distincte: proprietăți intrinseci, tehnologice (de prelucrare) și ale produsului finit (de exploatare) [1]. În timp ce proprietățile intrinseci derivă din structura chimică a materialului, iar proprietățile materialului finit sunt rezultatul direct al evaluării finale ale unui întreg, cu formă și mărime proprie, proprietățile tehnologice reprezintă o combinație a proprietăților intrinseci ce determină posibilitatea și eficiența prelucrării materialului.

II. MODIFICAREA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE ALE POLIETILENEI

Polietilena, utilizată la fabricarea țevelor, prezintă schimbări ale caracteristicilor în funcție de anumiți factori, precum:

1) factori fizici:

a) temperatura;

b) lumina;

c) tratamentele mecanice;

d) radiații pe energie mare;

e) ultrasunete etc.

2) factori chimici:

a) catalizatorii de polimerizare;

b) reacții de oxigen;

c) reacții cu ozon;

d) reacții cu agenții chimici ș.a.[2].

Structura, morfologia, prezența impurităților de aditivi de polimerizare și condițiile mediului înconjurător sunt, de asemenea, factori care influențează degradarea polietilenei la prelucrare și utilizare.

A. INFLUENȚA TEMPERATURII

Modificări în structura polietilenei se realizează în urma reacțiilor de degradare (rupere a catenelor principale) sau a reacțiilor de reticulare (formare a structurii tridimensionale) [2]. Acestea influențează în mod direct gradul de polimerizarea al polietilenei, determinând scăderea acestuia în cazul reacțiilor de degradare sau creșterea apreciabilă, în cazul reacțiilor de reticulare. În cursul încălzirii polietilenei are loc degradarea termică ce presupune scindarea lanțului. Prelucrarea implică temperaturi ce depășesc, la unele tehnologii cu până la 100 °C temperatura de topire, asociate cu forfecări mecanice la tensiuni și viteze mari [2].

Degradarea termică poate avea loc în absența sau în prezența oxigenului (termo-oxidativă). Polietilena își schimbă structura la temperaturi cuprinse între 200 și 220 °C prin desfacerea legăturilor și fisurarează la temperaturi peste 290 °C. Procesul de degradare termică continuă încet până la 350 °C, după care avansează rapid. Aceste fenomene sunt atribuite prezenței atomilor de carbon terțiar reactiv în catenele cu ramificații [2].

Pentru compușii macromoleculari, schimbarea proprietăților are loc într-un interval cuprins între temperatura de solidificare și temperatura de trecere

în stare fluidă (intervalul de înmuiere), comportare evidențiată în figura 1:

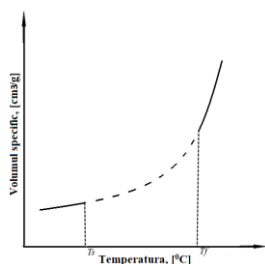


Fig. 1. Comportarea la temperatură a compușilor macromoleculari [3]

Această comportare se explică prin faptul că variația cu temperatura a proprietăților unui polimer se datorește, pe de o parte, variației energiei legăturilor secundare de valență (care cresc cu creșterea masei moleculare) și, pe de altă parte, existenței simultane în masa corpului, a fazelor amorphe și cristaline.

Polietilena, considerată material plastic, conține o gamă largă de substanțe macromoleculare, caracterizate printr-o structură supramoleculară bifazică cristalin-amorfă și care la temperatura ordinară se găsesc în stare solidă. Astfel, se deduce că temperatura influențează mult vâscozitatea compușilor macromoleculari, creșterea temperaturii determinând aducerea materialului la un grad de fluiditate foarte avansat încât polietilena, ca și celelalte materiale denumite termoplaste, se înmoaie și curg, putând căpăta în condițiile prelucrării, forme și dimensiuni corespunzătoare scopului propus [2]. O variație mică a temperaturii conduce la variații foarte mari ale vâscozității așa cum se poate observa și din figura 2:

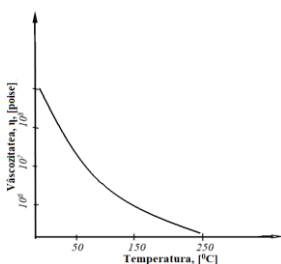


Fig. 2. Variația vâscozității cu temperatura [3]

Dependența de temperatură a unor caracteristici mecanice precum: modulul de elasticitate la tracțiune, rezistența la șoc, rezistența la tracțiune și alungirea, sunt redată sub forma unor grafice, în figurile 3, 4 și 5 [4]:

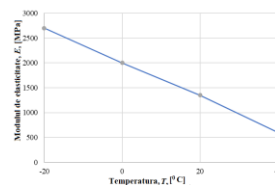


Fig. 3. Variația cu temperatura a modulului de elasticitate la tracțiune [4]

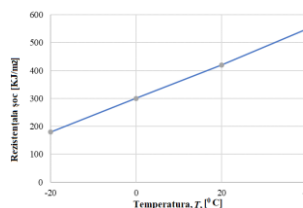


Fig. 4. Variația cu temperatura a rezistenței la șoc [4]

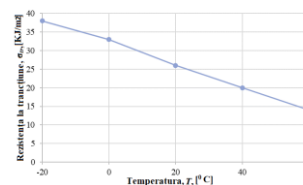


Fig. 5. Variația cu temperatura a solicitării la tracțiune [4]

Din graficele anterioare se poate observa directă dependență a rezistenței la șoc și a alungirii de temperatură, iar pentru modulul de elasticitate și rezistența la tracțiune o scădere a valorilor odată cu creșterea temperaturii.

De asemenea, rezistența mecanică (capacitatea unui material de a suporta acțiunea unei forțe fără a se rupe [5]) a polietilenei descrește odată cu creșterea temperaturii, iar la acțiunea unor forțe mecanice notabile, aceasta tinde să "cedeze" lent, modificându-și forma în mod ireversibil (fluaj) [6].

În legătură cu topirea polimerilor se folosește termenul de temperatură de topire de echilibru, care reprezintă temperatura de topire a unui cristal macroscopic perfect. Astfel, polietilena cu macromoleculele perfect liniare are o valoare a temperaturii de topire de echilibru, $T_t^0 = 137.5^\circ\text{C}$. PE liniară are însă în mod obișnuit un interval de topire cuprins între $120 - 135^\circ\text{C}$, iar PE ramificată are temperaturile finale de topire și mai joase și intervalele de topire și mai largi [5].

Temperatura de vitrifiere este, în mod obișnuit, asociată polimerilor amorfii. Cu toate acestea, și la polimerii cristalini au fost obținute tranziții de temperatură joasă. În cazul polietilenei au fost

înregistrate trei tranziții de temperatură joasă (sub temperatura de topire) la aproximativ -125°C , -20°C și $+50^{\circ}\text{C}$. Vârful de la -125°C , considerat ca tranziția vitroasă a PE, este atribuit mișcărilor unor segmente mici, formate din trei patru grupe CH_2 . Tranziția de la -20°C este atribuită influenței ramificării sau substituenților, fapt demonstrat de micșorarea vârfului respectiv ca urmare a scăderii gradului de ramificare și de dispariția sa la PE liniară. Vârful de la $+50^{\circ}\text{C}$ se consideră a fi datorat fazei cristaline, întrucât poziția sa variază între 20°C și aproximativ 80°C în funcție de gradul de cristalinitate [7].

Modul cum sunt distribuite ramificațiile de a lungul catenei influențează de asemenea temperaturile finale de topire ale polietilenei. Creșterea numărului de ramificații determină scăderea temperaturii finale de topire și lărgirea intervalului de topire, așa cum se poate vedea în figura 6:

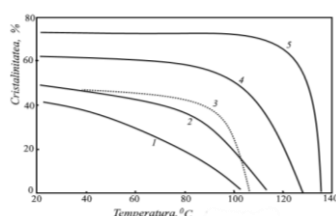


Fig. 6. Dependenta gradului de cristalinitate de temperatură pentru PE cu grade diferite de ramificare:

1- $\text{CH}_3/100\text{C} = 8.7$; 2- $\text{CH}_3/100\text{C} = 2.8$;

3- $\text{CH}_3/100\text{C} = 2.8$;

4- $\text{CH}_3/100\text{C} = 0.8$; 5- $\text{CH}_3/100\text{C} = 0$ [7]

B. INFLUENȚA TIMPULUI

În general, țevile din polietilenă sunt garantate pentru 50 de ani de operare. Problema de siguranță a îmbătrânirii țevilor din polietilenă poate fi rezolvată de către metodele de predicție pe durata exploatării (lifetime prediction methods) [8]. Bazându-se pe testele de îmbătrânire a conductelor din polietilenă utilizate pentru transportul gazelor naturale precum testul de îmbătrânire prin oxidare termică TOA (thermal-oxidative aging test) și testul de timp de inducție oxidare OIT (oxidative induction time test) s-a realizat, utilizând o țeavă din polietilenă PE 80 sub presiune de gaz natural similară celei de funcționare în condiții reale, un model de experiment TOA accelerat la diferite temperaturi. S-a constatat că s-a redus durata de viață a conductelor din PE aflate în exploatare odată cu creșterea presiunilor interne, comparativ cu conductele care nu sunt supuse presiunii interne. Astfel, rezultatele arată că sub presiunea internă de încercare de 0.1 MPa, 0.2 MPa, 0.3 MPa și 0.4 MPa, duratele de viață ale conductelor de gaz PE cu presiune internă sunt 14%, 24.5%, 36.1% și 41.6% mai scurte decât ale celor fără presiune internă [8].

C. INFLUENȚA ACȚIUNII OXIGENULUI

Termooxidarea, acțiunea oxigenului, este una dintre cele mai importante reacții de degradare a polimerilor când acești sunt expuși în atmosferă [2]. În privința mecanismului de degradare termooxidativă cea mai răspândită ipoteză presupune formarea unor radicali, alchili, peroxidici sau hidroperoxidici. Alchilradicaliile reacționează rapid cu oxigenul cu formare de peroxizi, care la rândul lor, reacționează cu atomi de hidrogen din lanțul polimeric formând noi alchilradicali. Rezultatul degradării oxidative este formarea de cetone și aldehide, primele jucând un rol important în stimularea proceselor de degradare. În mod practic, degradarea aduce cu sine scăderea rapidă a masei moleculare în medii (prin ruperea lanțurilor macromoleculare a polimerului) și, în consecință, la scăderea caracteristicilor de utilizare.

Oxidarea polietilenei se manifestă prin descreșterea masei moleculare și îngălbenirea urmată de înnegrirea materialului care devine casant și sfărâmișos. Prezența unui antioxidant prelungește perioada de inducție în proporție directă cu concentrația în antioxidant, până la un anumit punct. Creșterea temperaturii reduce perioada de inducție, iar viteza absorbției de oxigen crește la maxim [2]. În atmosferă sau în mediu de oxigen, polietilena rezistă bine la temperatura ambiantă, astfel, în peste 20 de ani, valorile caracteristicilor acestora nu se diminuează cu mai mult de 25%. La temperaturi începând cu 100°C în aer, proprietățile polietilenei încep a se schimba în proporție mică, în funcție de durată. De exemplu, polietilena de densitate mare la 100°C după 48 h își păstrează aproximativ 93% din valorile caracteristicilor [2].

D. INFLUENȚA LUMINII

Fotodegradarea polietilenei denumită și fotooxidare, expunerea la radiațiile ultraviolete în prezența aerului, poate conduce la fotooxidarea acestora chiar la temperaturile mediului ambiant, procesul manifestându-se prin scindări de catenă, reticulare și formare de grupe polare. Polietilena absoarbe maximum de radiații ultraviolete în gama lungimilor de undă de la 290 la 330 nm [2]. Produsele prelucrate din polietilenă se oxidează ușor datorită instabilității structurale a macroradicalilor, grupărilor carbonil și cetonice, provenite de la termooxidare [2]. Studiile experimentale efectuate pe expuneri la soare au demonstrat că probele de polietilenă de densitate mică, nestabilizată, după trei luni devin fragile (casante) prezentând o reducere completă a alungirii la rupere.

Adaosul în compozițiile de polietilenă unor aditivi, de exemplu stearații metalici, accelerează degradarea fotooxidativă, efect ce poate fi observat în figura 7:

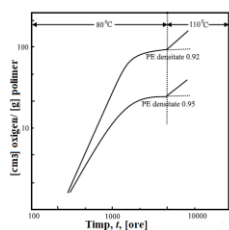


Fig. 7. Efectul creșterii temperaturii la termooxidarea polietilenei [2]

Experimental, s-a dovedit că după o expunere îndelungată, de 200h, are loc *degradarea* autocatalitică a polietilenei expuse la 313 mμ lungime de undă, iar produsele rezultate sunt redată în figura 8:

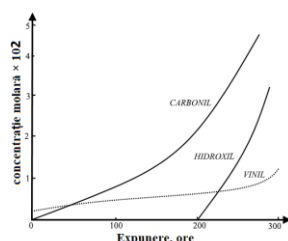


Fig. 8. Produsele de fotooxidarea ale polietilenei [2]

E. INFLUENȚA ACȚIUNII AGENȚILOR CHIMICI

Agenții chimici din diverse aplicații sau din mediul înconjurător cum ar fi acizii, bazele, solvenții, adezivii, vopselele și alții, atacă polimerii, printr-un proces de degradare în general ireversibil [2]. Polietilena, având la bază hidrocarburi saturate în special parafinice, în general, nu reacționează cu agenții chimici, fiind suficient de rezistentă la acțiunea acestora. De asemenea, prezintă rezistență la apă, la săruri anorganice, alcalii și acizi.

Acțiunea chimică a mediilor cu care se află în contact (fluidul vehiculat în conducte și mediul în care sunt amplasate conductele) pot afecta rezistența mecanică la presiune, dependentă de timp și temperatură, denumită și rezistența mecanică pe termen lung. Influența acțiunii mediilor de lucru asupra durabilității conductelor din polietilenă se regăsește în modificările (creșteri sau micșorări) a duratelor de solicitare până la cedare/ruptură. Astfel, cercetări efectuate pe țevi din PEID Tip 1 au arătat că mediile de lucru conținând solvenți de spălare (swelling solvents), care facilitează contactul nemijlocit și interacțiunea mediului de lucru cu țevile de polietilenă, produc micșorarea pantei curbei de durabilitate în zona (porțiunea) corespunzătoare comportării ductile. Spre deosebire, mediile de lucru cu caracter oxidant și care conțin agenți de umezire (wetting agents) și/sau solvenți organici deplasează spre stânga (spre

durabilități mici). Prezența în mediile de lucru a clorurii de sodiu, a sodei caustice sau a acidului sulfuric deplasează spre dreapta (spre durabilități mari) porțiunile corespunzătoare comportării fragile ale curbei $\sigma_c = f(\tau_c)$ [9].

Influența mediilor de lucru asupra curbei de durabilitate se poate observa în figura 9:

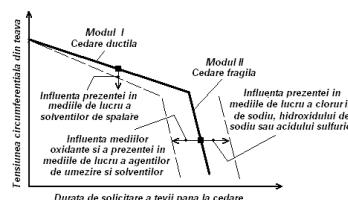


Fig. 9. Influența mediilor de lucru asupra curbei de durabilitate a țevilor din PEID Type 1 [9]

F. INFLUENȚA ACȚIUNII FOCULUI

Materialele pe bază de compuși macromoleculari nu pot fi considerate total necombustibile, deoarece fiind materiale organice, practic, într-un incendiu de durată, ele sunt total distruse. De aceea prin îmbunătățirea rezistenței la foc a compușilor macromoleculari se urmărește autostingerea materialului după îndepărtarea sursei exterioare inițitoare, ceea ce duce la înlăturarea posibilității de propagare rapidă a incendiilor. Aprinderea materialului poate avea loc fie direct la suprafață, fie prin intermediul produselor de descompunere care apar ca urmare al efectului termic exterior [3].

Modurile de comportare a polietilenei în timpul arderii, în funcție de structura chimică a acesteia, sunt diferențiate astfel:

- densitate mică: arde lent;
- densitate medie: arde foarte lent;
- densitate mare: arde lent [3].

Temperaturile de aprindere a polietilenei sunt:

- aprindere cu sursă externă: 341 °C;
- auto-aprindere: 349 °C.

Pentru a împiedica sau reduce arderea polietilenei este necesară cunoașterea unor date legate de procesul de ardere și anume:

- indicele de oxigen (pentru menținerea arderii): 0.179 – 0.181;

- direcția necesară pentru ardere pe o distanță de 60 mm a unei bare de 10 x 3 mm: în direcția de sus în jos: 97 – 104; în direcția orizontală (ISO D-1000): 179 – 188.

Uneori, având în vedere importanța cunoașterii rezistenței la foc a materialelor polimerice, produsele

se supun unor incendii controlate la scară și în condiții controlate.

G. ACȚIUNEA BIOLOGICĂ

Majoritatea polimerilor în stare pură opun rezistență atacului biologic, în special al microorganismelor – fungi și bacterii. Degradarea polimerilor din cauza atacului microorganismelor se manifestă prin sfărâmarea produsului, exsudare, decolorare și pătare, deteriorarea proprietăților electrice și mecanice etc. Acțiunea microorganismelor este considerabil mărită în condiții de umiditate ridicată (95-100 %) și temperaturi mari, îndeosebi în climate tropicale. Atacul microorganismelor se poate ivi la o varietate mare de produse finite din polimeri, printre care și la conducte.

În ceea ce privește atacul polimerilor de către microorganisme, acesta este similar cu alte materiale clasice, este cauzat în primul rând de rozătoare, insecte (în special termite), viețuitoare marine (moluște, crustacee) ș.a. [3]. Polietilena cu masă moleculară mică suportă orice atac, iar polietilena cu masă moleculară mare rezistă.

H. INFLUENȚA ACȚIUNII MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR (ÎMBĂTRÂNIREA)

Poluarea chimică a atmosferei în orașe și regiuni industriale este din ce în ce mai mare asupra produselor polimerice. Calitatea și cantitatea agenților poluanți depinde atât de localitatea respectivă cât și de unii factori cum ar fi: temperatura, umiditatea, ore de radiație solară etc. În general, mediul poluant este un sistem aer – hidrocarburi - ozon – praf – etc, la care se adaugă formarea de oxigen singlet în atmosferă. Oxigenul singlet (format fie direct din oxigenul molecular prin absorbția radiațiilor solare, fie prin fotoliza ozonului din atmosferă) este responsabil în mare măsură de degradarea oxidativă a polimerilor [3].

Degradarea chimică a unor polimeri permite sinteza și recuperarea moleculelor de monomer sau modificarea polimerilor. Degradarea polimerilor, numită și autodegradare prezintă un număr mare de aplicații potențiale în domeniul hârtiei, artelor fotografice, eliminarea și recuperarea deșeurilor etc. În domeniul fotografiei și artelor grafice posibilitatea de degradare selectivă prin iluminare superficială a unor suprafețe de polimer poate duce la obținerea de imagini în relief [3].

I. INFLUENȚA ATOMILOR ȘI GRUPELOR FUNCȚIONALE

Efectul atomilor și grupelor funcționale asupra structurii, proprietăților și utilizărilor polimerului se pot discuta, ținând seama de poziția lor în sistemul periodic. Rezistența polimerilor la deformare, rupere și îmbătrânire, și în general, toate proprietățile lor mecanice sunt influențate de electropozitivitatea sau electronegativitatea atomilor constituenți.

Carbonul este cel mai important element, participând la formarea scheletului principalilor polimeri, utilizați curent în tehnică. Legăturile duble C=C datorită electronilor π pe care le posedă, prezintă o intensă reactivitate față de oxigen, ozon, halogenuri, hidrohalogenuri etc.

Hidrogenul formează cu carbonul legături covalente, care constituie punctele de atac, în special în cazul oxidării atmosferice, activată de lumină, căldură, energie mecanică. În absența oxigenului atmosferic, energia legăturii C-H este suficientă pentru a conferi stabilitatea termică și la radiații UV a polimerilor care o conțin [5].

Flexibilitatea macromoleculelor reprezintă caracteristica care influențează în mod fundamental proprietățile mecanice și mecanismul ruperii polimerilor [5]. Ea determină, împreună cu mărirea segmentelor macromoleculare, viteza cu care polimerul răspunde la solicitarea mecanică aplicată.

J. INFLUENȚA DENSITĂȚII

Densitatea este o caracteristică importantă a polimerilor cristalini, deoarece valoarea ei depinde în afară de natura polimerului, de eficiența împachetării macromoleculelor, deci de structură și de gradul de cristalinitate.

Studiile de difracție de raze X și de difracție de electroni au arătat că PE are o conformație de zig-zag planar TT , fără contracție helicoidală. Această conformație se caracterizează printr-o lungime a legăturilor de catenă C-C de 1.53 Å și un unghi C-C-C de 112°. Unitatea care se repetă este formată din două grupe CH₂.

Datorită faptului că reflectă cristalinitatea polimerului fiind în același timp o caracteristică ușor de determinat, densitatea este utilizată pentru diferențierea tipurilor de poliolefine, și în special de polietilenă:

PE de joasă densitate – $d = 0.910 - 0.925 \text{ g/cm}^3$

PE de densitate medie – $d = 0.926 - 0.940 \text{ g/cm}^3$

PE de înaltă densitate – $d = 0.941 - 0.965 \text{ g/cm}^3$

Densitatea influențează direct o serie de proprietăți, sensul variației acestora fiind următorul: cu creșterea densității crește duritatea, rigiditatea și rezistența la tracțiune și scade alungirea la rupere, rezistența la șoc, permeabilitatea la vapori de apă [5].

III. CONCLUZII

Structura polietilenei se modifică începând de la temperatura de -125 °C (corespunzătoare tranziției vitroase) și continuând la temperaturi de peste 350 °C, punct în care procesul de degradare termică continuă încet.

Determinarea duratei de utilizare în siguranță a conductelor din PE se realizează prin intermediul testelor TOA și OIT. Acestea au evidențiat influența

presiunii interne din conducte în reducerea duratei de exploatare a acestora.

Acțiunea oxigenului asupra polietilenei se concretizează în descreșterea masei moleculare și schimbarea culorii inițiale prin îngălbenire și înnegrire. De asemenea, oxidarea determină obținerea unui material care se sparge sau se sfărâmă ușor.

Radiațiile ultraviolete reprezintă factorul declanșator al fotodegradării polietilenei. Acest proces de degradare poate fi diminuat prin adăugarea de aditivi în matricea de bază a polimerului.

A fost dovedită experimental influența agenților chimici asupra polietilenei prin reacția diverselor medii de lucru cu peretele țevii. Rezultatele obținute au fost evidențiate prin modificări realizate pe curba de durabilitate a țevii din PEID.

Polietilena se comportă diferit în timpul procesului de ardere. Împiedicarea sau diminuarea fenomenului de degradare presupune cunoașterea unor date tehnice referitoare indicele de oxigen.

Polietilena se degradează din cauza atacului microorganismelor, iar acest proces se materializează prin sfărâmarea produsului, exsudare, decolorare și pătare, deteriorarea proprietăților electrice și mecanice etc.

Condițiile climatice directe își pun amprenta asupra îmbătrânirii polietilenei. Autodegradarea este totuși benefică, având aplicabilitate în diferite demersuri practice, reprezentativ fiind cel al reciclării.

Elementele chimice constitutive ale polietilenei influențează proprietățile mecanice ale acesteia prin caracterul electrochimic.

Densitatea polietilenei influențează structura și gradul de cristalinitate al materialului. Cele mai uzuale tipuri de polietilenă, diferențiate în funcție de densitate, sunt: PEJD, PEMD și PEID.

IV. REFERINȚE

[1]. V. Oprea, C., Bulacovschi, V., Constantinescu, Al., "Polimeri, Structură și proprietăți," Editura Tehnică, București, 1986.

[2]. S. Horun, O. Sebe, "Degradarea și stabilizarea polimerilor, Seria Polimer," Editura Tehnică, București, 1983.

[3]. I. Diaconescu, M. Lefter, ș.a., "Tehnologia polimerilor, Manual pentru licee de chimie industrială, clasele a XI-a și școlile profesionale," Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982.

[4]. https://www.valrom.ro/media/media/Carte_tehnica_PEHD.pdf.

[5]. V.V. Jinescu, "Proprietățile fizice și termomecanica materialelor plastice," Editura Tehnică, 1979.

[6]. A. Alessandrescu, "Ingineria mecanică a sistemelor de conducte Ghid de proiectare", București, Editura Agir, 2013.

[7]. N. Goldenberg, I. Diaconescu, V. Butucea, V. Dobrescu, "Poliolefine Seria Polimeri," Editura Tehnică, București, 1973.

[8]. Y. Wang, H. Lan, T. Meng, "Lifetime prediction of natural gas polyethylene pipes with internal pressures," Engineering Failure Analysis 95 (2019).

[9]. Al. Pupăzescu, Gh. Zecheru, "Durabilitatea țevelor de polietilenă ale conductelor prin care se vehiculează gaze naturale contaminate cu hidrocarburi lichide," Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești.