



УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-12-12

**РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ  
ПАРАМЕТРОВ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ СШИТЫХ  
ПОЛИЭТИЛЕНОВ**

А.Л. Качалина

Д.А. Мельников

А.О. Курносков

И.И. Соколов

*кандидат технических наук*

**Февраль 2015**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

А.Л. Качалина<sup>1</sup>, Д.А. Мельников<sup>2</sup>, А.О. Курносов<sup>2</sup>, И.И. Соколов<sup>2</sup>

## РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ СШИТЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

*Разработана методика определения параметров топологической структуры полимерной сетки для сшитых полиэтиленов методом релаксации напряжения. Получены экспериментальные данные, по которым рассчитаны параметры полимерной сетки для пероксидносшитых полиэтиленов. Сопоставлены параметры топологической структуры пероксидносшитого полиэтилена, полученные методом релаксации напряжения и равновесного набухания.*

**Ключевые слова:** полиэтилен, сетчатая структура, топологические параметры, пероксиды, сшивание, релаксация напряжения, равновесный модуль упругости.

A.L. Kachalina, D.A. Melnikov, A.O. Kurnosov, I.I. Sokolov

## Stress relaxation as a method for estimation of the network structure parameters of cross-linked polyethylene

*A methodology has been developed to define parameters of the topological structure of the polymer network in cross-linked polyethylene by the stress relaxation method. The obtained experimental data were used to calculate parameters of the polymer network of cross-linked polyethylene. Parameters of the topological structure of peroxide cross-linked polyethylene obtained by stress relaxation and equilibrium swelling methods were compared.*

**Keywords:** polyethylene, network structure, topological parameters, peroxide, cross-linking, stress relaxation, equilibrium elastic modulus.

<sup>1</sup>Открытое акционерное общество «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»

[Open Joint Stock Company «G.S. Petrov Institute of Plastics»] E-mail: dir@inplast.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Сетчатые полиэтилены, благодаря повышенному комплексу физико-механических свойств по сравнению с несетчатыми полиэтиленами, нашли широкое применение в производстве труб для холодного и горячего водоснабжения. Основные достоинства сетчатых полиэтиленов – повышенная рабочая температура (100–120°C), абсолютная устойчивость к коррозии, агрессивным средам и электрохимическим процессам, а также легкость монтажа, малая плотность и невысокая стоимость [1–4].

Сшивание макромолекул полиэтилена различными методами является эффективным средством его структурно-химической модификации. В результате создания в полимере пространственной химической сетки повышается комплекс физико-механических и эксплуатационных характеристик изделий из полиэтилена. Поскольку полиэтилен относится к частично кристаллическим полимерам, очевидно, что эффективность его модификации с помощью сшивания макромолекул зависит от соотношения кристаллической и аморфной фаз в полимере, характера надмолекулярных образований, а также от химического строения макроцепей [5–7].

При образовании сетчатой структуры в молекулярных цепочках, содержащих атомы углерода и водорода, под воздействием определенных факторов у звеньев моле-

кул полиэтилена отрываются отдельные атомы водорода. Образовавшаяся свободная связь используется для соединения отдельных цепочек молекул между собой. В зависимости от используемого воздействия различают три метода сшивания молекул полиэтилена, а также различают физическое и химическое сшивание полиэтилена [8, 9].

Сетчатый полиэтилен, получаемый в результате облучения жесткими рентгеновскими лучами, называют радиационношитым или РЕХ-с. При использовании для сшивания химических веществ типа силанов или пероксидов получают силаносшитый (РЕХ-b) или пероксидношитый полиэтилен (РЕХ-a).

Для оценки и прогнозирования поведения сетчатых полиэтиленов необходимо определять параметры топологической структуры полимерной сетки, к которым относятся молекулярная масса ( $M_c$ ) отрезка цепи, заключенного между узлами; частота узлов сетки, которая характеризуется числом цепей, заключенных между узлами сетки, в единице объема ( $N_c$ ) и числом молей цепей, заключенных между узлами сетки, в единице объема ( $n_c$ ) [10]. В настоящее время (в том числе и на производстве) параметры сетчатой структуры сшитых полиэтиленов оценивают методом экстрагирования. Этот метод основан на удалении несшитой части сетчатого полиэтилена при помощи растворителя. Экстрагирование является достаточно информативным методом, но имеет ряд недостатков, таких как: достаточно высокая погрешность определения (поскольку данный метод учитывает не только химические, но и физические узлы полимерной сетки), а также вредность и трудоемкость (длительная стадия кипячения в растворителе). В связи с этим авторы предлагают оценивать параметры сетчатой структуры сшитых полиэтиленов методом релаксации напряжения. Данный метод достаточно давно успешно применяется для оценки сетчатой структуры реактопластов и резин.

Из теории деформации пространственной сетки, образованной гибкими цепными молекулами, известно, что равновесный модуль упругости ( $E_\infty$ ) связан с концентрацией поперечных связей в единице объема, т. е. служит мерой густоты пространственной сетки:

$$E_\infty = \frac{3dRT}{M_c}, \quad (1)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $d$  – плотность.

По изменению равновесного модуля упругости можно проследить за изменением числа цепей сетки в процессе вулканизации, при термоокислительной деструкции и в иных процессах, сопровождающихся изменением структуры. Равновесный модуль упругости имеет одинаковые значения при растяжении и сжатии, поэтому может быть определен как методом растяжения, так и методом сжатия. Равновесное напряжение ( $\sigma_\infty$ ) определяют методом релаксации напряжения при постоянной деформации.

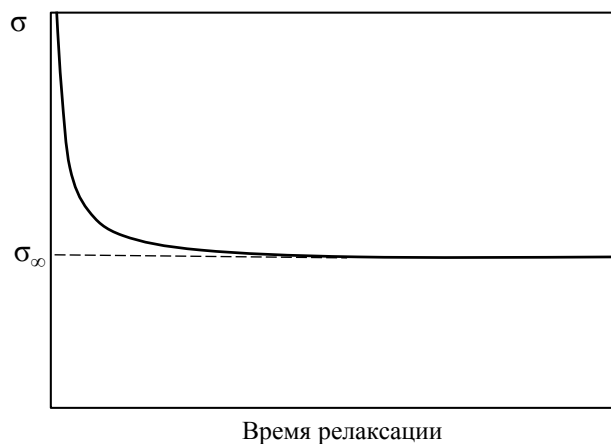


Рис. 1. Общий вид кривой релаксации напряжения

Процесс релаксации напряжения в сетчатых полиэтиленах состоит из двух составляющих: релаксации цепей и химической релаксации, вызванной химическими процессами деструкции цепей и узлов сетки. Время релаксации цепей намного меньше времени химической релаксации, что позволяет разделить эти процессы. Типичная кривая релаксации состоит из двух участков (рис. 1). Нелинейный участок соответствует релаксации цепей пространственной сетки, линейный участок – медленным процессам деструкции цепей и узлов сетки. Экстраполяцией линейного участка на ось ординат определяют равновесное напряжение ( $\sigma_{\infty}$ ).

Определенное таким образом  $\sigma_{\infty}$  является равновесным по отношению к релаксации цепей и неравновесным по отношению к химической релаксации. Это равновесное напряжение равно тому напряжению, которое было бы достигнуто при условии сохранения структуры сетки и отсутствии химической деструкции в процессе релаксации [11, 12].

Трубы, полученные посредством сшивания полиэтилена с помощью пероксидов, выпускают по единому нормативному документу, независимо от его уровня: международный стандарт ISO 15875, европейский стандарт EN 12318 или стандарты страны-разработчика – DIN 16892 и 16893 (Германия), и полностью воспроизводящему в этой части ГОСТ Р 52134. В этих документах температурно-временные зависимости прочности труб приняты одинаковыми для всех типов труб и, как следствие, выдвигаются одинаковые требования по контрольным параметрам испытания. Таким образом, для эффективного производства необходимо в сжатые сроки оценивать свойства сетчатых полиэтиленов [13–15].

Традиционным методом для контроля качества труб на производстве является определение содержания гель-фракции в готовом изделии, что вполне коррелирует с относительным количеством образующихся поперечных связей в единице объема полиэтилена. Такой метод называют методом определения «степени сшивания» полиэтилена. Степень сшивания – это отношение массы сшитой фракции полимера (геля) к общей массе исследованного образца. В соответствии с ISO 10147 процесс определения степени сшивания в полиэтиленовых трубах осуществлялся методом экстрагирования, в котором растворимая часть (несшитый полиэтилен) растворялся в эталонном растворителе [16, 17].

Объектами исследования являлись четыре вида трубного полиэтилена РЕХ-а с разной степенью сшивания (табл. 1).

Таблица 1

Степень сшивания объектов исследования	
Условный номер объекта исследования	Степень сшивания, %
1	40
2	70
3	85
4	96

При изучении объектов исследования определены температура плавления ( $T_{пл}$ ) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и плотность ( $d$ ) методом гидростатического взвешивания. Результаты ДСК представлены на рис. 2.

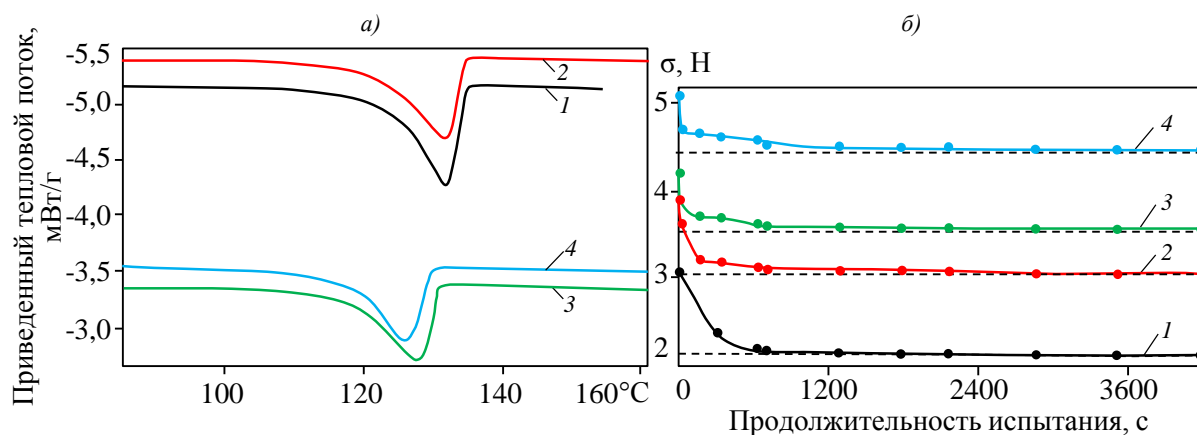


Рис. 2. Кривые ДСК (а; при скорости нагрева 3°C/мин) и релаксация напряжения (б; при 150°C и удлинении  $\epsilon=6,2\%$ ) для объектов исследования в виде трубного полиэтилена РЕХ-а со степенью сшивания 40 (1), 70 (2), 85 (3) и 96% (4); - - - линия равновесного напряжения  $\sigma_{\infty}$

Характеристики объектов исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Характеристики объектов исследования**

Условный номер объекта исследования (см. табл. 1)	Доля гель-фракции, %	Температура плавления ( $T_{пл}$ ), °C	Плотность ( $d$ ), г/см <sup>3</sup>	Степень кристалличности, %
1	40	135	0,91	54
2	70	135	0,92	48
3	85	131	0,92	44
4	96	130	0,92	40

Образцы для испытаний на релаксацию напряжения изготовлены из исходных объектов исследования в виде лопаток 5-го типа по ГОСТ 11262.

Испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z020, предназначенной для определения параметров прочности материалов и изделий при статическом сжатии, растяжении и изгибе путем прямого измерения силы. Разрывная машина оснащена современной криотермокамерой и системой поддержания с высокой точностью постоянной деформации, что позволяет проводить испытания на релаксацию напряжения и одноосное растяжение в диапазоне температур от -100 до +350°C.

Подбор температуры определялся на основе данных о температуре плавления исходных объектов исследования. Для получения достоверных результатов необходимо максимально снизить влияние кристаллической фазы образцов, т. е. расплавить ее. Выбрана температура испытаний 150°C, при которой кристаллическая фаза полностью расплавляется. Нагрев образца проведен следующим образом:

- прогрев термокамеры до необходимой температуры;
- помещение образцов в прогретую термокамеру на специальную теплозащитную подложку и выдержка в течение 20 мин;
- закрепление прогретого образца в верхнем зажиме разрывной машины и выдержка в течение 10 мин;
- закрепление образца в нижнем зажиме разрывной машины и выдержка в течение 10 мин.

Образцы закрепляли в зажимах испытательной машины по меткам, определяющим положение кромок зажимов таким образом, чтобы продольные оси зажимов и ось образца совпадали между собой и с направлением движения подвижного зажима. Зажимы равномерно затягивают, чтобы исключалось скольжение образца в процессе испытания и не происходило его разрушения в месте закрепления.

Ступенчатая система прогрева и закрепления образцов позволяет максимально точно установить образец в захватах и избежать деформации образца вследствие температурного расширения, а также позволяет полностью прогреть исследуемый образец.

С помощью программного обеспечения разрывной машины задавался следующий режим испытания образца: первоначально его растягивали на 5–7% от исходного состояния за максимально короткое время, после чего фиксировалась деформация удлинения ( $\varepsilon$ ) и удерживалась постоянной. При испытании непрерывно измеряли: нагрузку, деформацию и время от начала испытания, затем в координатах «нагрузка–время» строили кривую релаксации напряжения.

В результате релаксационных процессов с течением времени от начала деформации нагрузка, регистрируемая в процессе испытания, уменьшалась до момента выхода на релаксационное равновесие, после чего становилась постоянной. Затем проведен анализ полученных диаграмм и вычислены такие показатели, как время релаксации ( $t$ , с) и равновесное напряжение ( $\sigma_\infty$ , Н).

В результате испытаний получена зависимость релаксации напряжения образцов из сетчатого полиэтилена РЕХ-а (1–4 – см. табл. 1 и рис. 2, б).

За результаты эксперимента принимаются средние значения по пяти испытаниям и рассчитывается среднее квадратическое отклонение.

Равновесный модуль упругости рассчитывали из уравнения равновесной деформации:

$$E_\infty = \frac{\sigma_\infty}{\varepsilon}, \quad (2)$$

где равновесное напряжение  $\sigma_\infty$  (в Н) определено экстраполяцией линейного участка на ось напряжений (см. рис. 2, б), а  $\varepsilon$  задана с помощью разрывной машины.

Молекулярную массу отрезков цепей между узлами сетки ( $M_c$ ) определяли по уравнению теории высокоэластичности (1).

Число молей цепей  $n_c$ , заключенных в единице объема, и число цепей  $N_c$ , заключенных между узлами сетки, в единице объема определяли по зависимости, связывающей топологические параметры сетки:

$$n_c = \frac{d}{M_c} = \frac{N_c}{A}, \quad (3)$$

где  $A$  – число Авогадро.

В результате испытаний образцов сетчатых полиэтиленов методом релаксации напряжения при растяжении рассчитаны топологические параметры сетчатой структуры (табл. 3).

Таблица 3

**Топологические параметры сетчатой структуры пероксидноштитых полиэтиленов при температуре испытания 150°C**

Условный номер образца (см. табл. 1)	Доля гель-фракции, %	$M_c$ , г/моль	$n_c \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$N_c \cdot 10^{19}$ , 1/см <sup>3</sup>
2	70	6732	1,35	8,1
3	85	4740	1,95	11,7
4	96	4070	2,27	13,6
		3234	2,84	17,1

Для сравнения параметры сетчатой структуры также получены методом набухания (табл. 4).

Таблица 4

**Параметры сетчатой структуры сшитых полиэтиленов, полученные методом набухания, при температуре испытания 20°C**

Условный номер образца (см. табл. 1)	Доля гель-фракции, %	$M_c$ , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$ , моль/см <sup>3</sup>	$N_c \cdot 10^{20}$ , 1/см <sup>3</sup>
1	40	1000,1	0,91	5,47
2	70	171	5,4	32,5
3	85	71,73	12,9	77,6
4	96	28	32,8	197

Полученные данным методом параметры сетчатой структуры отличаются от параметров, полученных методом релаксации напряжения. Это связано с тем, что метод набухания учитывает как химические, так и физические узлы полимерной сетки, а метод релаксации напряжения (испытания проводились при температуре выше температуры плавления) учитывает только те узлы и зацепления, которые способны нести нагрузку.

Использование метода релаксации напряжения позволяет достоверно и в короткие сроки оценивать топологические параметры сетчатой структуры без использования экологически вредных для организма человека растворителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
5. Сироткин О.С., Андрунина М.А., Бейдер Э.Я. Новые конструкционные и функциональные ПКМ на основе термопластов и технологии их формования //Авиационная промышленность. 2011. №4. С. 12–18.
6. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 31–44.
7. Ноздрин Л.В., Короткова В.И., Бейдер Э.Я. Термопластичные полимеры для конструкционных композиционных материалов //Конструкции из композиционных материалов. 1991. №1. С. 9–21.
8. Устинов В.А., Бейдер Э.Я. Применение композиционных материалов с термопластичной матрицей //Конструкции из композиционных материалов. 1991. №1. С. 24–37.
9. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Литые термопластичные материалы авиакосмического назначения //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 17–30.
10. Кикель В.А. Технологии сшивания полиэтилена и сравнение с полипропиленом //Сантехника, отопление, кондиционирование. 2003. №11. С. 1–4.
11. Медведев В.П., Соловьева Ю.В. Определение параметров, характеризующих вулканизационную сетку и степень сшивания методом равновесного набухания. Волгоград: ВГТУ. 2009. 12 с.
12. Медведев В.П., Украинская С.И., Соловьева Ю.В. Определение степени релаксации и равновесного модуля высокоэластичности сшитых эластомеров. Волгоград: ВГТУ. 2010. 12 с.

13. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).
14. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
15. Железняк В.Г., Чурсова Л.В., Григорьев М.М., Косарина Е.И. Исследование повышения сопротивляемости ударным нагрузкам полицианурата с модификатором на основе линейных термостойких полимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 26–28.
16. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 260–265.
17. Долматовский М.Г., Соколов И.И. Особенности разрушения сотовых панелей со сферопластиками //Авиационные материалы и технологии. 2008. №4. С. 19–24.

#### REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace materials] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2008. №3. S. 2–14.
2. Kablov E.N. Himija v aviacionnom materialovedenii [Chemistry aviation materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 3–4.
3. Kablov E.N. Materialy i himicheskie tehnologii dlja aviacionnoj tehniki [Materials and chemical technologies, aircraft] //Vestnik Rossijskoj akademii nauk. 2012. T. 82. №6. S. 520–530.
4. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih perera-botki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 7–17.
5. Sirotkin O.S., Andrunina M.A., Bejder Je.Ja. Novye konstrukcionnye i funkcional'nye PCM na osnove termoplastov i tehnologii ih formovanija [New structural and functional PTP-based thermoplastics and their molding technology] //Aviacionnaja promyshlennost'. 2011. №4. S. 12–18.
6. Petrova G.N., Bejder Je.Ja. Konstrukcionnye materialy na osnove armirovannyh termo-plastov [Structural materials on the basis of reinforced thermoplastics] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 31–44.
7. Nozdrina L.V., Korotkova V.I., Bejder Je.Ja. Termoplastichnye polimery dlja konstrukcionnyh kompozicionnyh materialov [Thermoplastic resins for structural composites] //Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov. 1991. №1. S. 9–21.
8. Ustinov V.A., Bejder Je.Ja. Primenenie kompozicionnyh materialov s termoplastichnoj matricej [The use of composite materials with a thermoplastic matrix] //Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov. 1991. №1. S. 24–37.
9. Petrova G.N., Bejder Je.Ja. Lit'evye termoplastichnye materialy aviakosmicheskogo naznachenija [Molded thermoplastic materials aerospace destination] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 17–30.
10. Kikel' V.A. Tehnologii sshivaniya polijetilena i sravnenie s polipropilenom [Crosslinking technology and comparison of polyethylene and polypropylene] //Cantehnika, otoplenie, kondicionirovanie. 2003. №11. S. 1–4.
11. Medvedev V.P., Solov'eva Ju.V. Opredelenie parametrov, harakterizujushhijh vulkanizacionnuju setku i stepen' sshivaniya metodom ravnovesnogo nabuhaniya [Determination of the parameters characterizing the vulcanization grid and the degree of crosslinking method of equilibrium swelling]. Volgograd: VGTU. 2009. 12 s.
12. Medvedev V.P., Ukrainskaja S.I., Solov'eva Ju.V. Opredelenie stepeni relaksacii i ravnovesnogo modulja vysokojelastichnosti sshityh jelastomerov [Determining the degree of relaxation and equilibrium modulus of high elasticity crosslinked elastomers]. Volgograd: VGTU. 2010. 12 s.
13. Sokolov I.I., Raskutin A.E. Ugleplastiki i stekloplastiki novogo pokolenija [Carbon and fiberglass new generation] //Trudy VIAM. 2013. №4 (viam-works.ru).
14. Muhametov R.R., Ahmadijeva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. Novye polimernye svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija konstrukcionnyh voloknistyh PCM [New polymeric for perspective methods of production of structural fibrous PCM].

- binders for advanced manufacturing methods of structural fiber PCM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 38–42.
15. Zheleznyak V.G., Chursova L.V., Grigor'ev M.M., Kosarina E.I. Issledovanie povysheniya soprotivljaemosti udarnym nagruzkam policianurata s modifikatorom na osnove linejnyh termostojkih polimerov [Investigation increase resistance to impact loads polycyanurates modifier based on the linear heat-resistant polymers] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №2. S. 26–28.
  16. Muhametov R.R., Ahmadijeva K.R., Kim M.A., Babin A.N. Rasplavnye svjazujushhie dlja perspektivnyh metodov izgotovlenija PCM novogo pokolenija [Melt binders promising methods of manufacture of a new generation of PCM] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 260–265.
  17. Dolmatovskij M.G., Sokolov I.I. Osobennosti razrushenija sotovyh panelej so sferoplastikami [Features destruction of honeycomb panels with spheroplastic] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2008. №4. S. 19–24.