

УДК 678

М.С. Иванов¹, В.Н. Кулезнев²**МЕТОД МЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ПОЛИЭТИЛЕНА ТРУБНЫХ МАРОК**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-9-9

Предложен метод исследования ползучести при ступенчатом нагружении и разработано устройство автоматической регистрации деформации. Данный метод заключается в одноосном ступенчатом растяжении образца полимера в изотермических условиях при температуре 100°C, когда облегчается подвижность надмолекулярных структур полимера. В результате получается зависимость относительной деформации от времени, имеющая ступенчатый вид. На каждой ступеньке этой кривой сохраняется постоянная деформация, т. е. равновесная деформация определенных структурных элементов. Кривая состоит из трех участков: на первом выполняется закон Гука, второй отвечает за ступенчатую ползучесть, на третьем развивается общая пластическая деформация и образуется шейка. Обнаружено также сокращение образца до первоначальных размеров при уменьшении нагрузки после ступенчатого нагружения. Предполагается, что движущей силой процесса ретардации являются релаксационные процессы. Метод ступенчатого нагружения является своеобразной «механической спектроскопией» надмолекулярных структур полимера. Он позволяет оценить способность к деформации эффективных зацеплений аморфной фазы трубных марок полиэтилена до предела текучести.

Ключевые слова: метод ступенчатого нагружения, полиэтилен трубных марок, проходные молекулы.

The method of research of creep at step loading is offered and the device of automatic registration of deformation is developed. This method consists in uniaxial step stretching of polymer sample in isothermal conditions at temperature of 100°C when mobility of supermolecular structures of polymer is facilitated. As a result the dependence of relative deformation on time is having the step appearance. The constant deformation, i.e. equilibrium deformation of certain structural elements remains on each step of this curve. The curve consists of three sites: on the first the Hooke law is carried out; the second is responsible for step creep; on the third is developed the general plastic strain and sample passes to neck. Sample reduction to the initial sizes is also revealed at loading reduction after step loading. It is supposed that driving force of process of retardation are relaxation processes. The method of step loading is peculiar «mechanical spectroscopy» of supermolecular structures of polymer. It allows to evaluate deformability of effective entanglements of amorphous phase of the polyethylene pipe grades prior to yield point.

Keywords: method of step loading, polyethylene pipe grades, tie molecule.

¹Федеральное 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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИТХТ) [Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Moscow Technological University» (MITHT)]; e-mail: mirea@mirea.ru

Введение

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1. Фундаментально-ориентированные исследования («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1]. Среди приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий существенная роль отведена разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1, 2]. В последние годы в авиационной промышленности все большее применение находят термопластичные материалы и композиции на их основе [3].

На долю термопластов приходится до 75% от общего объема производства пластмасс. Одним из наиболее известных термопластов является полиэтилен (ПЭ) [4]. При кристаллизации из разбавленных растворов возможно получить монокристаллы ПЭ, но при переработке методом экструзии, например при производстве труб, ПЭ кристаллизуется из расплава. Закристаллизованный из расплава ПЭ имеет сферолитную морфологию, представленную на рис. 1. Кристаллическая часть, обеспечивающая конструкционную прочность, состоит из сферолитов, которые, в свою очередь, состоят из ламелей. Сферолиты встроены в матрицу из аморфного материала, обеспечивающую эластичные свойства [5]. Ламели представляют собой структуры регулярно сложенных «на себя» участков цепей макромолекул, связанных силами межмолекулярного взаимодействия. Одна макромолекула может быть задействована в образовании множества ламелей, т. е. связывать их друг с другом, образуя проходные молекулы. Часть макромолекул (из-за их дефектности при наличии ответвлений) не входит в состав ламелей и выталкивается в межкристаллитное пространство, образуя структуры петель и свободных концов цепей, которые перепутываются друг с другом, образуя в недеформированном состоянии клубки. Вместе с проходными молекулами эти образования составляют эффективную сетку зацеплений аморфной части ПЭ [6–8].

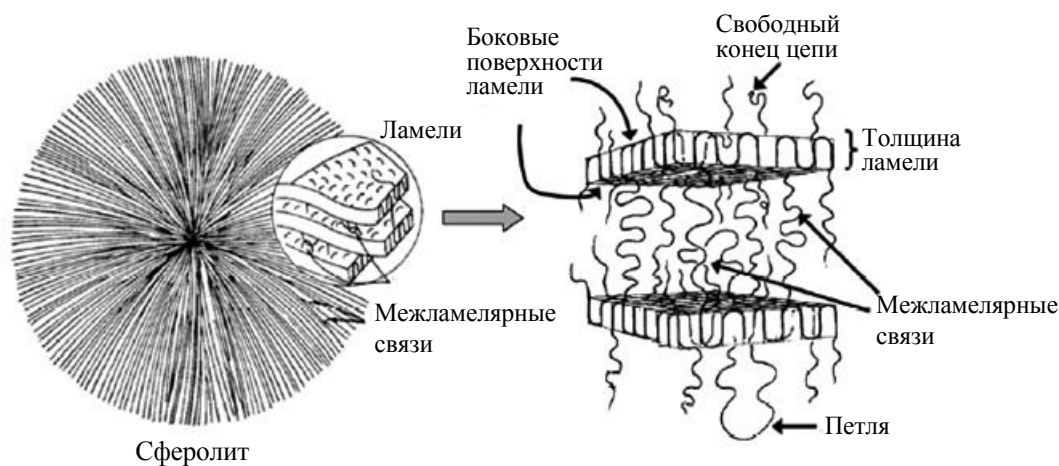


Рис. 1. Схематическое изображение сферолита, ламелей и структуры аморфной фазы [5]

Благодаря своей структуре ПЭ обладает рядом преимуществ по сравнению с реактопластами, металлами и керамикой, а именно: неограниченным сроком хранения, простотой переработки, возможностью вторичной переработки, коррозионной стойкостью, малой плотностью, сохранением прочностных характеристик при повышенных температурах и высокой вязкостью разрушения [9–11]. Расходы на его переработку, транспортировку и установку гораздо меньше, чем у металлов [5].

Около четверти аварий на газовых и нефтяных трубопроводах – следствие коррозии. Полимерные материалы, которые в последние десятилетия заметно потеснили металлы, не подвержены коррозии [12]. Однако для полимерных трубопроводов харак-

терно старение – деструкция материала под действием тепла, кислорода, света, механических напряжений, проникающей радиации и других факторов, что проявляется в снижении его прочностных свойств. В условиях эксплуатации изделия и конструкции из ПКМ подвергаются различным видам механических напряжений, что может приводить к изменению их структуры и, соответственно, работоспособности [13]. Так, на срок службы полимерных трубопроводов оказывает влияние не только процесс деструкции, но и эффект ползучести, т. е. постепенное нарастание деформаций при длительной работе изделия в нагруженном состоянии [4].

Ползучесть или крип полимеров – деформация, развивающаяся при постоянной температуре под действием постоянной нагрузки или постоянного напряжения. В результате действия нагрузки деформация монотонно увеличивается – либо, приближаясь к предельному значению, возникает затухающая ползучесть, либо, при значительной нагрузке, вызывающей перестройку надмолекулярной структуры, снова начинает возрастать – незатухающая ползучесть [14].

Основным механизмом разрушения ПЭ трубопроводов при длительном воздействии нагрузок является медленное распространение трещин [5]. В соответствии с ним под действием напряжения в материале возникают крейзы (*crazes*) – микротрещины (рис. 2), заполненные ориентированным полимером, которые после разрушения их ориентированной начинки превращаются в обычные трещины (*cracks*); они растут и образуют магистральную трещину, приводящую к хрупкому разрушению материала без каких-либо видимых повреждений [14]. Как отмечают авторы работ [5, 15–19] за стойкость ПЭ к медленному растрескиванию отвечает сетка зацеплений аморфной фазы.

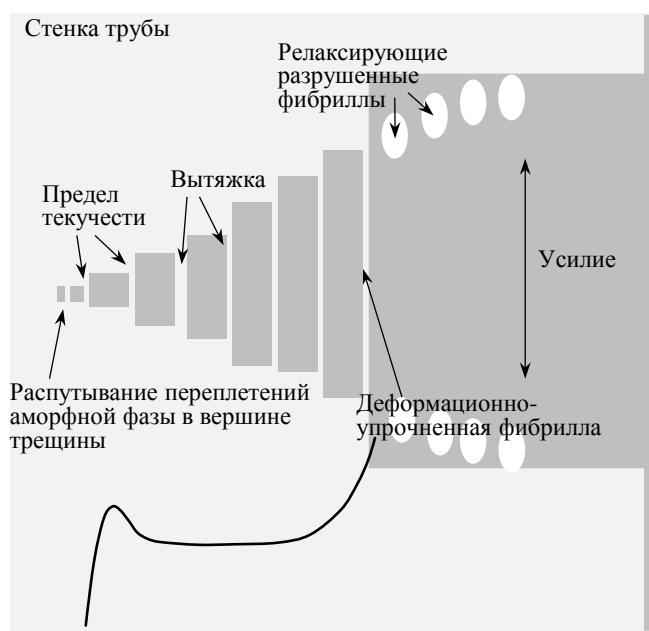


Рис. 2. Схематичное представление крейзы в стенке трубы [16]

Исследования полимерных материалов при ступенчатом изменении температуры [20, 21] или напряжения [22] основаны на принципе температурно-временной эквивалентности. Они позволяют получать информацию о долговременной ползучести полимерных материалов, аппроксимированную на 100 лет вперед. В.Н. Кулезневым предложен метод исследования ползучести при ступенчатом увеличении нагрузки, который позволил исследовать способность к деформации аморфной части ПЭ трубных марок до предела текучести.

Материалы и методы

На рис. 3, *а* представлена схема прибора для испытаний полимеров на ползучесть. Для равномерного термостатирования во время эксперимента, образец помещают в ванну 1, заполненную силиконовым маслом, которое нагревается до заданной температуры при помощи электронагревателя 2. Постоянная температура поддерживается в ванне при помощи термодпары 3 и терморегулятора 4. Одним концом образец 5 закрепляют в неподвижном зажиме 6, другим – в подвижном зажиме 7, к нему через гибкую тягу 8 (нить из высокомодульного термостойкого арамидного волокна, покрытая силиконом для продления срока ее службы), которая проходит через блок 9, прикрепляют груз, обеспечивающий деформацию образца. Считывание информации о деформации образца во времени проводится при помощи компьютерного интерфейса на основе модернизированной шариковой компьютерной мыши 10 (рис. 3, *б*). Вокруг считывающей оси (контролирующей перемещение курсора мыши от левого края экрана к правому) обернута гибкая тяга, которая при деформации образца под действием груза двигается вниз и проворачивает считывающую ось мыши. При этом информация о деформации образца передается на компьютер 11, там обрабатывается с помощью специально разработанного программного обеспечения и записывается в виде текстового файла, где каждому значению времени (с частотой измерения от 1 до 999 с) соответствует значение относительной деформации в процентах. Данный интерфейс позволяет регистрировать прирост деформации от 0,33 до 2000% при длине рабочего участка образца 20 мм (больше не позволяет длина самой ванны).

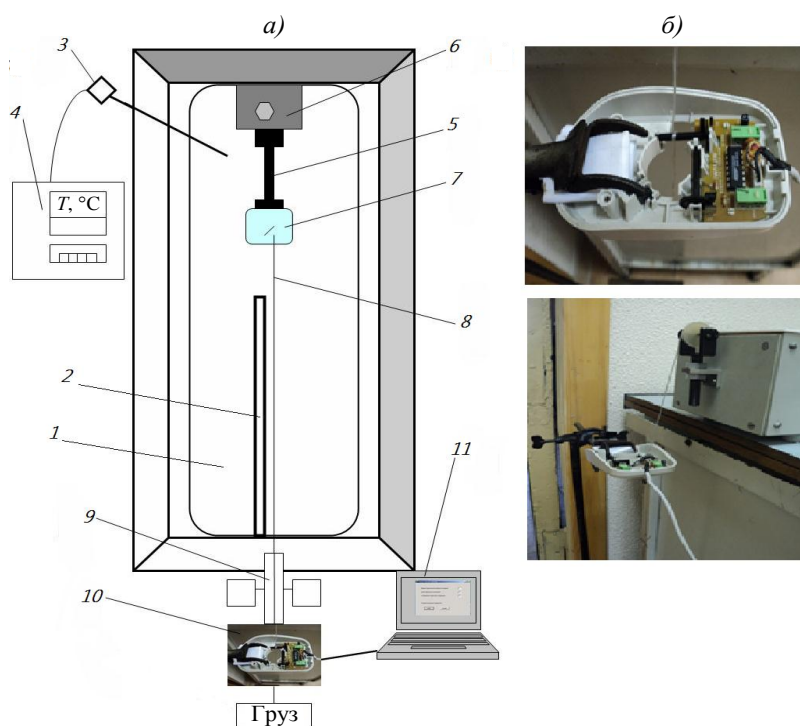


Рис. 3. Схема прибора для испытания полимеров на ползучесть (*а*) и устройство регистрации деформации – компьютерный интерфейс (*б*):

1 – ванна, заполненная силиконовым маслом; 2 – электронагреватель; 3 – термодпара; 4 – терморегулятор; 5 – образец; 6 – неподвижный зажим; 7 – подвижный зажим; 8 – гибкая тяга; 9 – блок; 10 – шариковая компьютерная мышь; 11 – компьютер

Для исследования вклада аморфной части в деформацию ПЭ требуется повысить температуру до такого значения, при котором сегменты макромолекул приобретают значительную подвижность, но при этом сохраняется кристаллическая структура полимера в целом. В работе [14] проведено исследование трубных марок ПЭ методом ДМА

и на основании полученных данных температура 100°C принята как температура исследования. Авторы работ [10–14] отмечают также, что температура 80°C при растяжении образцов ПЭ трубных марок позволяет оценить вклад эффективных молекулярных зацеплений в деформацию.

Толщина образца также является важным фактором так как для растяжения образцов толщиной 0,5 мм требуется значительная нагрузка, при которой происходит частое выскальзывание образцов из зажимов. Исходя из этого образцы для испытаний получали прессованием по ГОСТ 12019–66 при 185°C под давлением 85 ат в листы толщиной 0,25±0,02 мм. Из листов вырубали лопатки с рабочим участком 20 мм и шириной 3,8±0,2 мм. Для снятия остаточных напряжений и минимизации влияния дефектов, получившихся при вырубке, образцы подвергали релаксации между стеклами в термошкафу при 120°C в течение 20 ч [14].

Начальная нагрузка для эксперимента подбирается таким образом, чтобы растяжение проходило без образования шейки, что позволяет фиксировать изменение размеров на протяжении не менее 60 мин. Экспериментально установлено, что для образцов из ПЭ высокой плотности толщиной 0,25 мм при температуре исследования 100°C начальная нагрузка должна составлять 200–250 г, при этом образец деформируется на 5–20%.

Масса добавочных грузов составляет 21,5–43 г, при этом образец деформируется на одинаковую величину (от 0,33 до 1%) каждый раз после добавления груза через равные промежутки времени, составляющие 5 мин. После подбора нагрузки приступают к испытаниям.

Объектом исследования является ПЭ трубной марки третьего поколения (ПЭ-100 – по классификации MRS) – Hostalen CRP-100 производства компании LyondellBasell. Это высоковязкий сополимер с гексенем, имеющий бимодальное молекулярно-массовое распределение (см. таблицу и рис. 4). Определение молекулярно-массовых характеристик образца из ПЭ марки Hostalen CRP-100 проводили методом гель-проникающей хроматографии с помощью прибора PL-GPS 220 фирмы Agilent, оснащенного рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. Параметры эксперимента: элюент – 1,2,4-трихлорбензол, стабилизированный 2,6-дитретбутил-4-метилфенолом (0,02%), расход элюента 1,0 мл/мин, температура 140°C, объем пробы 200 мкл, три колонки марки PLgel Olexis размером 300×7,5 мм (фирма Agilent) для хроматографического исследования, которое проводилось на базе НТЦ ООО «Полипластик».

Молекулярно-массовые (ММ) характеристики* образца ПЭ марки Hostalen CRP-100

Средняя взвешенная молекулярная масса, г/моль					
M_n	M_w	M_z	M_v	PD	M_z/M_w
25660	495700	2261870	381260	19,3	4,6

* M_n – среднечисловая ММ; M_w – среднемассовая ММ; M_z – средняя ММ при центрифугировании; M_v – средневязкостная ММ; PD – полидисперсность.

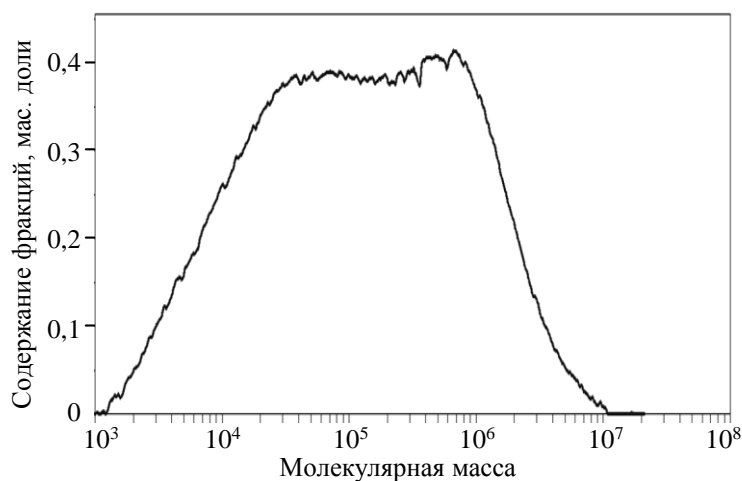


Рис. 4. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения для ПЭ-100 марки Hostalen CRP-100

Полиэтилен марки Hostalen CRP-100 имеет два ярко выраженных максимума на рис. 4, которые соответствуют коротко- и длинноцепным молекулам. При этом сомономер вводится в высокомолекулярную часть полимера, что обеспечивает высокую стойкость ПЭ к растрескиванию. За счет низкомолекулярной части полимера формируются кристаллические области, которые повышают плотность материала, соответственно возрастают показатели его кратковременной и длительной прочности [4].

Результаты и обсуждение

После установления в ванне температуры 100°C и закрепления образца в зажимах приступают к испытанию. Для получения достоверных данных о ползучести образца необходимо одновременно с добавлением начального груза включить измерительное устройство и начать испытание. Кривая ступенчатого изменения деформации во времени представлена на рис. 5. После приложения начальной нагрузки массой 250 г происходит упругая деформация образца на величину 15%. В результате воздействия этой нагрузки происходит разрушение непосредственных контактов «кристаллит–кристаллит», межкристаллитных «сростков» и становится возможной дальнейшая деформация аморфной прослойки ПЭ [14]. Далее через каждые 5 мин добавляют груз массой 21,5 г, при этом происходит ступенчатое увеличение деформации образца на величину от 0,33 до 0,66%. После каждого увеличения нагрузки происходит релаксация образца, что на графике выражено в виде параллельных абсциссе участков кривой. После 75 мин при добавлении очередного груза деформация образца возрастает на величину $\sim 2\%$, при этом в фазе релаксации образец продолжает удлиняться. При последующем увеличении нагрузки угол наклона ступеньки увеличивается, далее образуется шейка, что на графике выражено линией резкого роста деформации на конце кривой. Каждая ступенька на данной кривой соответствует деформации определенной части аморфной прослойки ПЭ, что подтверждается данными исследования, проведенного в работе [14]. Конечная нагрузка, при которой у образца появилась шейка, составила 637 г, что в 2,5 раза больше начальной нагрузки. При этом достигаются гораздо большие значения деформации (до 30–50%), чем при стандартном испытании на разрывной машине при 23°C и скорости движения траверсы 50 мм/мин, где деформация растяжения составляет 9%. Таким образом, если начальная нагрузка на образец составит 630 г, образец моментально удлинится до 200–300%.

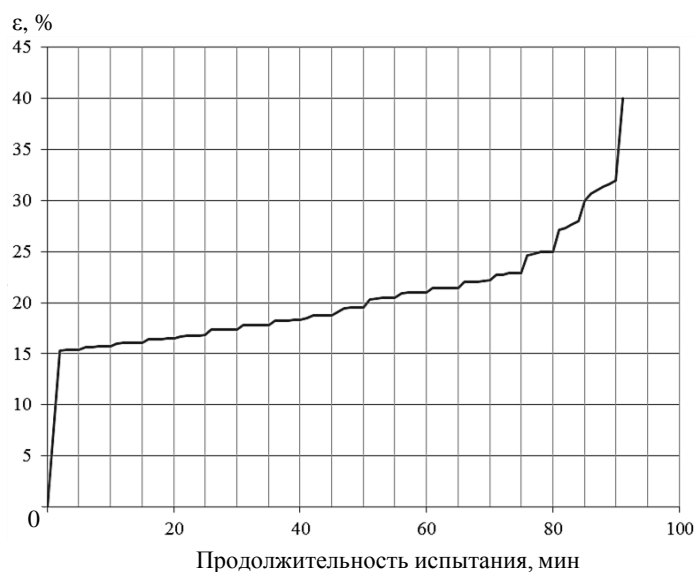


Рис. 5. Зависимость деформации (ϵ) от продолжительности испытания для ПЭ-100 при ступенчатом нагружении

По полученным данным можно построить зависимость напряжения от деформации (рис. 6). В промежутке времени между начальным нагружением и началом пластической деформации образца эта зависимость имеет ступенчатый вид, но в данном случае параллельные абсциссе участки кривой показывают рост деформации. Начальная нагрузка 250 г соответствует напряжению 3,07 МПа, а развитие шейки началось при напряжении 8,65 МПа, что гораздо меньше предела текучести, измеренного при комнатной температуре по стандартной методике, который равен 23 МПа. Это свидетельствует о том, что в условиях ступенчатого нагружения при температуре предплавления во время фазы отдыха происходит релаксация напряжения в деформирующейся аморфной фазе полимера, что согласуется с принципом температурно-временной эквивалентности.

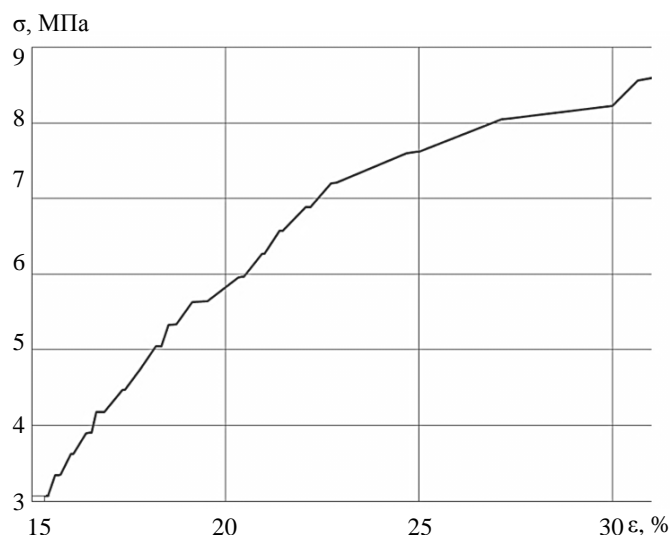


Рис. 6. Зависимость напряжения от деформации (σ/ϵ) для ПЭ-100 в режиме ступенчатого нагружения до предела текучести

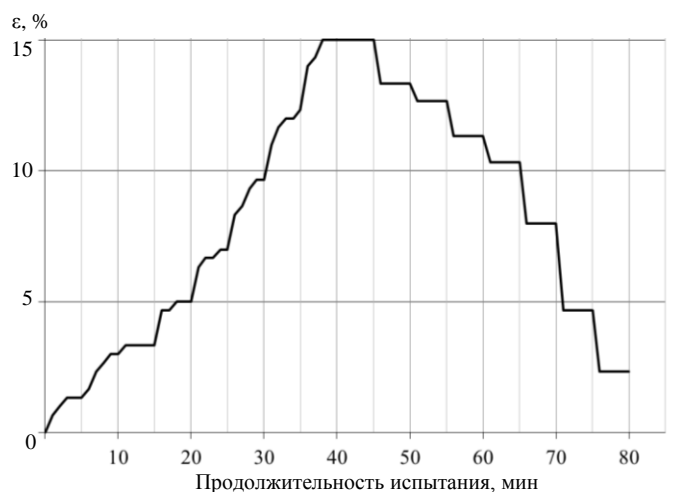


Рис. 7. Ступенчатая деформация (ϵ) для ПЭ-100 в режиме нагружения и последующего разгрузки после 40 мин

На рис. 7 приведена зависимость деформации от продолжительности испытания, на которой показана реакция образца на ступенчатую разгрузку, следующую за ступенчатым нагружением. Ступенчатое нагружение образца проводили согласно методике в течение 40 мин, что соответствует максимальной нагрузке 400 г. После 40 мин (также через равные промежутки времени) снимали два груза общей массой 43 г, что позволило улучшить реакцию образца на уменьшение нагрузки. Кривая имеет вид ступенчатой

пирамиды, причем уровень ступенек в режиме нагружения приблизительно соответствует ступенькам при разгрузке, что может свидетельствовать о протекании процесса ретардации тех же микрообластей. Остаточная деформация соответствует конечной нагрузке, которая необходима для работы измерительного устройства. При ее снятии образец сокращается до первоначальных размеров. При этом ПЭ проявляет свойства эластомера.

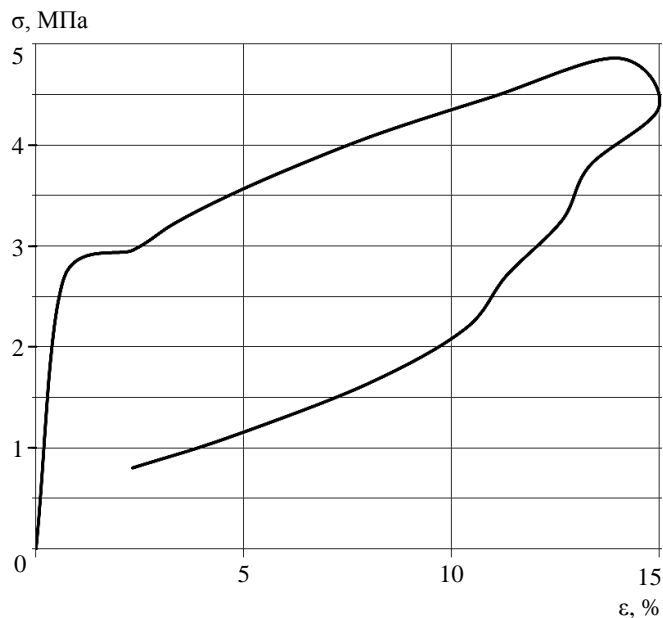


Рис. 8. Зависимость напряжения от деформации (σ/ϵ) для ПЭ-100 в режиме разгрузки после 40 мин

Кривая зависимости напряжения от деформации (σ/ϵ) при этом испытании имеет вид гистерезисной петли (рис. 8), что свидетельствует о том, что значительная энергия при сокращении образца может тратиться на достройку кристаллической части дефектных ламелей ориентированными проходными молекулами. Но если предположить, что степень кристалличности при сокращении сохраняется, то, следовательно, потеря энергии происходит за счет деформации флуктуационной сетки зацеплений аморфной фазы.

Заключение

Разработаны метод исследования ПЭ трубных марок в режиме ступенчатого нагружения и устройство автоматической регистрации малых деформаций.

Испытание ПЭ трубных марок при температуре предплавления 100°C в условиях равномерного периодического добавления небольших порций нагрузки дало возможность исследовать вклад аморфной части в деформацию до предела текучести – проведена так называемая «механическая спектроскопия» аморфной фазы. При этом достигаются гораздо большие значения деформации (до 50%) и меньшие значения напряжения, чем при стандартном испытании на разрывной машине при 23°C , что согласуется с принципом температурно-временной эквивалентности.

Обнаружено ступенчатое сокращение образца, соответствующее ступенчатому нагружению, что свидетельствует о том, что деформация образца обратима и происходит без разрушения кристаллической части материала. Зависимость напряжения от деформации в виде петли гистерезиса при сокращении образца свидетельствует о значительной части энергии, которая поглощается при достройке дефектных частей ламелей ориентированными проходными молекулами или за счет деформации флуктуационной сетки зацеплений аморфной фазы.

Для подтверждения данных о влиянии сетки зацеплений аморфной фазы ПЭ трубных марок на сопротивление медленному распространению трещин необходимо провести исследования методом ступенчатого нагружения после предела текучести до степени вытяжки 8–12 по аналогии со стандартом ISO/DIS 18488.

Благодарности

Особая благодарность – Торбенкову Никите Сергеевичу, который принимал активное участие в создании устройства автоматической регистрации деформации и разработал ПО для него.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 231–242.
3. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №9. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2016).
4. Шурайц А.Л., Каргин В.Ю., Вольнов Ю.Н. Газопроводы из полимерных материалов: пособие по проектированию, строительству и эксплуатации. Саратов: Волга – XXI век, 2007. С. 30–46.
5. Cheng Joy J. Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics: PHD thesis. Waterloo. Ontario. Canada. 2008. P. 9–10.
6. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 42–49.
7. Уайт Дж.Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2006. С. 97–100.
8. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. 2-е изд. М.: Колосс, 2007. С. 118–121.
9. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Грязнов В.И., Бейдер Э.Я. Термопластичные эластомеры для замены резин // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 302–308.
10. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Перфилова Д.Н., Бейдер Э.Я., Грязнов В.И. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №4. С. 20–25.
11. Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №11. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2016).
12. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. 2012. №11. С. 16–21.
13. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
14. Кулезнев В.Н., Иванов М.С. Ступенчатая ползучесть полиэтиленов трубных марок в температурном режиме предплавления // *Высокомолекулярные соединения*. 2016. Сер.: А. Т. 58. №4. С. 1–8.
15. Pemberton S., Chrystle-Lowe D., Rafiq S., Modelska K., Ingham E. Development of slow crack growth resistance (strain hardening) test for assessment of ageing PE pipeline materials // 17th Plastic Pipes Conference. September 22–24, 2014. Chicago. Illinois, USA.
16. Deblieck Rudy A.C., D.J.M. van Beek, Remerie K., Ward Ian M. Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network // *Polymer*. 2011. V. 52. P. 2979–2990.

17. McCarthy M., Deblieck R., Mindermann P., Kloth R., Kurelec L., Martens H. New accelerated method to determine slow crack growth behavior of polyethylene pipe materials // 14th Plastic Pipes Conference. 2008.
18. Kurelec L., Teeuwenb M., Schoffeleersb H., Deblieck R. Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene // Polymer. 2005. V. 46. P. 6369–6379.
19. E. van der Stok, Scholten F. Strain hardening tests on PE pipe materials // Plastic Pipes XVI Conference. September 24–26, 2012. Barcelona, Spain.
20. Alwis K.G.N.C., Burgoyne C.J. Accelerated creep testing for aramid fibres using the stepped isothermal method // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 4789–4800.
21. Achereiner F., Engelsing K., Bastian M., Heidemeyer P. Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method // Polymer Testing. 2013. V. 32. P. 447–454.
22. Hadid M., Guerira B., Bahri M., Zouani A. Assessment of the stepped isostress method in the prediction of long term creep of thermoplastics // Polymer Testing. 2014. V. 34. P. 113–119.