

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В СШИТОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Игорь Гвоздев, Сергей Шаляпин, Игорь Симонов-Емельянов

Важным элементом любого трубопровода является соединительная деталь (фитинг), позволяющая осуществить соединение труб между собой, переход на другой вид труб или присоединение, например, к запорной арматуре. Для многослойных полимерных армированных труб на сегодняшний день широко используемой соединительной деталью является обжимной металлический фитинг, обеспечивающий крепление и герметичность за счет напряжений в стенке трубы, возникающих при обжатии.

Поскольку для полимерных материалов характерны процессы релаксации напряжений [1], глубина которых увеличивается с температурой, то недостаточное обжатие может со временем привести к потере герметичности соединения труба-фитинг, вплоть до срыва фитинга с трубы. Поэтому при проектировании фитинга и прогнозировании срока службы соединения крайне необходимо знать релаксационные зависимости напряжения от времени и температуры.

В данной работе было изучено термомеханическое поведение пероксидно-сшитого полиэтилена (PE-Xa), который является основой многослойных армированных труб типа ДЖИ-ПЕКС-АМТ производства Группы ПОЛИПЛАСТИК.

В качестве образцов использовали лопатки типа 1 по ГОСТ 11262, изготовленных из трубы со степенью сшивки 85%. Испытания на релаксацию напряжений при постоянной растягивающей деформации проводили на приборе Tensile creep tester MOD 1598 производства фирмы IPT, Германия, обеспечивающем высокую точность при поддержании заданной температуры ($\pm 1^\circ\text{C}$), деформации ($\pm 0,1\%$) и при регистрации значений усилия ($\pm 2\text{H}$).

Для автоматической аппроксимации зависимостей релаксации напряжения по уравнению Больцмана – Вольтерры (1) с применением современных ядер релаксации, основанных на рассмотрении термодинамических функций и их изменений в ходе релаксационного процесса [2], использовали компьютерную программу, специально разработанную коллективом лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН. Она позволяет найти оптимальные параметры ядер релаксации, оценить величины начальных и квазиравновесных напряжений. Кроме того, позволяет также охарактеризовать

физический механизм релаксационных процессов, т. е. определить, является ли он диффузионным (когда лимитирующей стадией процесса является скорость диффузии кинетических единиц) или кинетическим (когда лимитирующей стадией процесса является скорость взаимодействия релаксаторов).

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \int_0^t T(\tau) d\tau \right] \quad (1)$$

где σ – релаксирующее напряжение, σ_0 – начальное напряжение, которое развивается в момент окончания задания постоянной деформации; $T(\tau)$ – ядро релаксации, τ – текущее время, t – конечное время.

Было установлено, что лимитирующей стадией релаксационного процесса является скорость взаимодействия частиц (релаксаторов). Исключая ряд сложных преобразований, конечное выражение ядра кинетического процесса релаксации выглядит следующим образом [3]:

$$T(\tau) = \frac{S_0}{k_B m_1} \left[\frac{1}{(\alpha - \alpha_1) \ln(\alpha - \alpha_1) + (1 - \alpha + \alpha_1) \ln(1 - \alpha + \alpha_1)} - \frac{1}{\ln 0,5} \right]$$

$$m_1 = \int_0^{\infty} T(\tau) d\tau;$$

$$\alpha = \frac{1}{(1 + k\tau/\beta)^n}$$

$$S_0 = \frac{S_1}{k_B m_1}$$

$$\beta = 1/(n-1)$$

$$k^1 = kC_0^{n-1}$$

где m_1^* – количество неоднородностей (релаксаторов) в полимере, которые взаимодействуют друг с другом в ходе релаксационного процесса; α – доля релаксаторов от общего числа частиц; k_B – константа Больцмана; S_0 – начальная энтропия системы, T^* – переменная часть ядра, описываемая выражением в квадратных скобках, τ – время; k – константа скорости взаимодействия релаксаторов; C_0 – начальная концентрация релаксаторов; n – порядок кинетической реакции взаимодействия релаксаторов;

На первом этапе работ проводили аппроксимацию данных, полученных при деформации 7% и различных

температурах. Результаты испытания представлены на рис. 1, а результаты расчета параметров ядер релаксации – в табл. 1. Коэффициент корреляции r при использовании ядра $T_1(\tau)$ равен 0,997. Константа скорости взаимодействия релаксаторов при всех температурах одинакова и равна 0,01 мин⁻¹. Порядок реакции $n = 6$, т. е. при взаимодействии релаксаторов участвует сразу 6 единиц. Величина A , пропорциональная количеству неоднородностей в материале, возрастает с ростом температуры.

Наибольшее значение для оценки свойств материала имеют величины начального σ_0 и квазиравновесного σ_∞ напряжений. В интервале температур от 50 до 90°C они сохраняют достаточно большие значения, что позволяет прогнозировать механическую работоспособность материала (рис. 2).

Для общепринятой оценки длительной релаксации напряжения был применен принцип температурно-временной суперпозиции или аналогии (ТВА) [4]. Согласно принципу ТВА, кривые релаксации напряжения, построенные при различных экспериментальных температурах, могут быть сдвинуты относительно выбранной базовой температуры (температура приведения) в горизонтальном направлении вдоль оси логарифма времени $\lg t$ с получением обобщенной кривой. Фактором сдвига $\lg a_T$ служит усредненная величина смещения кривой, полученной при более высокой температуре, к обобщенной кривой. Этот принцип применяется с большим успехом для многих полимерных систем, исследованных при различных деформациях. Естественно, что чем выше температура эксперимента, тем больше величина фактора сдвига a_T . Для теплостойких полимеров температурная зависимость фактора сдвига во всей области стеклообразного состояния может быть описана соотношением:

$$\ln a_T = C(T - T_0)^n$$

Обобщенная кривая релаксационного модуля представлена на рис. 3, а зависимость фактора сдвига от

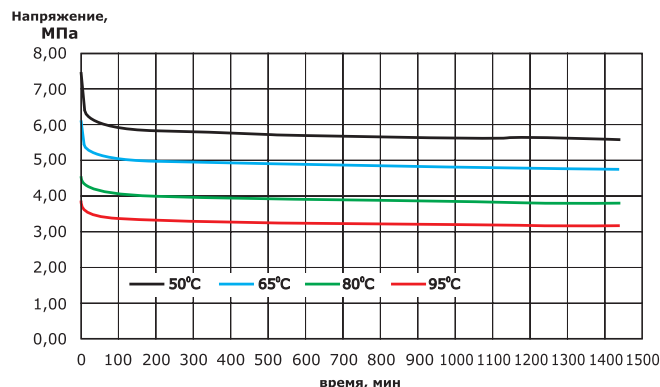


Рис. 1. Кривые релаксации напряжения при деформации 7% и различных температурах

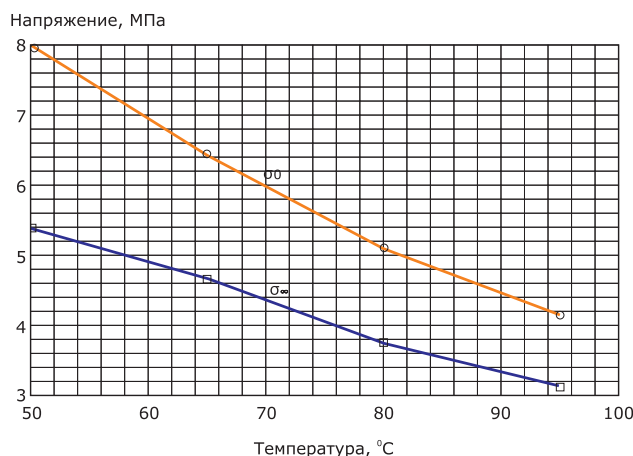


Рис. 2. Зависимости начального и квазиравновесного напряжений от температуры при 7% деформации

температуры – на рис. 4 и описывается уравнением $\ln a_T = 0,511(T - T_0)$.

Ядро $T_1(\tau)$ хорошо описывает процессы релаксации напряжения в линейной области механического поведения, когда параметры материала не зависят от напряжения или деформации. Однако очень часто полимеры проявляют нелинейное механическое пове-

Таблица 1. Параметры ядра релаксации $T_1(\tau)$

T, °C	Ядро $T_1(\tau)$						
	Деформация, ϵ_0 , %	k , мин ⁻¹	r	A , Дж·кг·град/м ³	n	σ_0 , МПа	σ_∞ , МПа
50	7	0,01	0,997	$1,07 \cdot 10^{25}$	6	7,97	5,39
65		0,01	0,997	$1,45 \cdot 10^{25}$	6	6,43	4,65
80		0,01	0,997	$1,89 \cdot 10^{25}$	6	5,10	3,76
95		0,01	0,997	$2,44 \cdot 10^{25}$	6	4,15	3,13

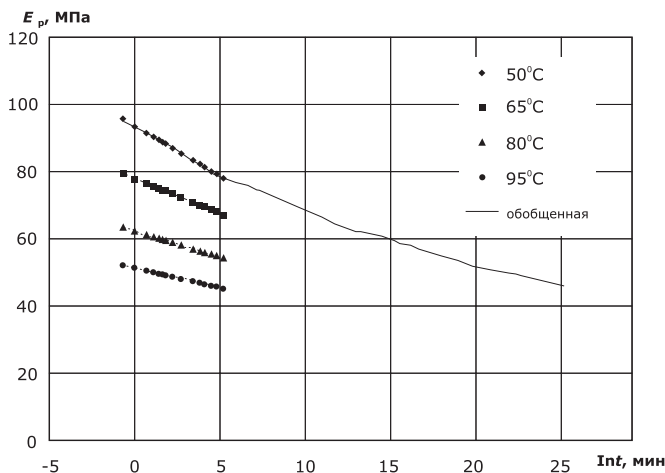


Рис. 3. Обобщенная кривая релаксационного модуля РЕ-Ха

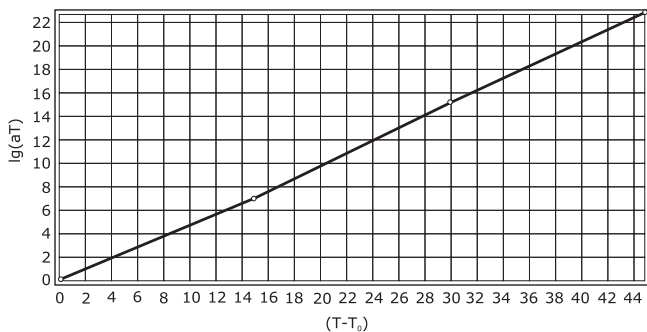


Рис. 4. Зависимость фактора сдвига ($\lg a_T$) от разности температур ($T - T_0$)

дение, как это будет видно из дальнейшего анализа, и в этом случае параметры ядер релаксации зависят от напряжения или деформации.

При малых деформациях зависимости релаксирующего модуля от времени укладываются в узкий пучок с небольшим разбросом (например, 5%), что свидетельствует о линейном механическом поведении. Однако начиная с определенной деформации, эти зависимости смещаются в область меньших значений релаксирующего модуля, что свидетельствует о нелинейном механическом поведении.

Для аппроксимации нелинейного механического поведения использовалось модифицированное ядро $T_1(T)$, учитывающее зависимость величины k^* от релаксирующего модуля [3, 5].

На рис. 5 представлены зависимости релаксационных модулей при температуре 95°C и различных степенях деформации, а в табл. 2 – результаты расчета начального и квазиравновесных напряжений аппроксимированных кривых.

Зависимости модулей от времени не укладываются на одну и ту же зависимость, а с ростом деформации они смещаются в область меньших значений, что указывает на нелинейное механическое поведение. Более наглядно нелинейность видно на зависимости равновесного модуля для РЕ-Ха при различных степенях деформации и температуре 95°C (рис. 6).

Таким образом, в результате экспериментов было установлено, что механизм процесса релаксации напряжения в сшитом полиэтилене – кинетический, где лимитирующей стадией процесса являются скорость взаимодействия релаксаторов и нелинейное механическое поведение материала при больших деформациях. В результате аппроксимации с высокой точностью были определены параметры ядра релаксации и значения квазиравновесных напряжений при различных температурах и степенях деформации. Показано, что сшитый полиэтилен сохраняет напряжение, возникающее при деформации, не снижающееся

Таблица 2. Расчетные значения начальных и квазиравновесных напряжений

Температура, °C	Деформация, %	Напряжение σ_0 , МПа	Напряжение σ_∞ , МПа	Коэффициент корреляции r
95	3	3,057	2,380	0,993
	7	3,935	3,033	0,990
	10	4,129	3,245	0,985
	12	4,300	3,351	0,982
	15	4,636	3,659	0,992
	20	4,990	3,942	0,993

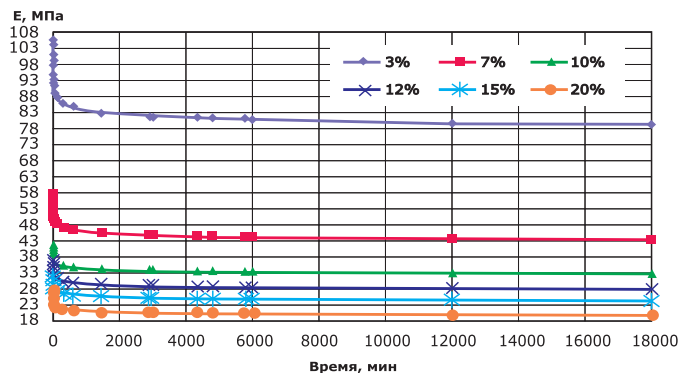


Рис. 5. Зависимости релаксационных модулей РЕ-Ха при различных степенях деформации и температуре 95°C от времени релаксации

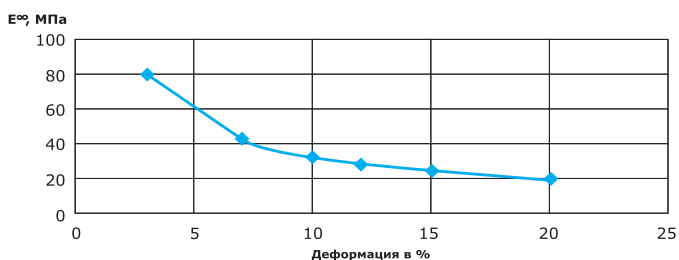


Рис. 6. Зависимость равновесного модуля РЕ-Ха при температуре 95°C от степени деформации

меньше квазиравновесного в течение сколь угодно длительного времени.

Полученные зависимости релаксационного модуля позволяют оценить остаточные напряжения в РЕ-Ха при различных степенях деформации, температурах и времени, что позволит проектировать фитинги более осознано и надежно.

Список литературы:

1. Г.М. Бартнев. Структура и релаксационные свойства эластомеров. – М.: Химия, 1979, – 288 с.
2. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge. Cambridge International Science Publishing, 2003.
3. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: «Научный Мир», 1999. – 544 с.
4. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: «Лабиринт», 1994. – 367 с.
5. Аскадский А.А. Лекции по физико-химии полимеров. М: Физический факультет МГУ, 2001. – 224 с.

42-520 Dabrowa Gyrnicza, ul. Chemiczna 6, POLAND
 tel /fax +48 32 2685625, 2605265
 e-mail: trans-quadro@trans-quadro.com.pl
www.trans-quadro.com.pl



**ПРОИЗВОДИТЕЛЬ СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА
 С ЭЛЕКТРОЗАКЛАДНЫМИ НАГРЕВАТЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**



ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ:
 ООО «ЭРГО-Пласт», 620144, г.Екатеринбург, ул.Фрунзе, 96
 тел./факс: +7 (343) 222-72-90, e-mail: info@ergo-plast.ru
www.ergo-plast.ru