



Л.И. Огородов
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
В.А. Шапкина
Вологодский государственный университет

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ПОСЛЕ МНОГОЛЕТНЕГО ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ

Представлены механические характеристики полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) при растяжении после 47 лет естественного старения образцов без доступа солнечного света. Оценивается влияние на механические характеристики полиэтилена длительности старения, толщины плоских образцов и скорости деформирования. Полученные результаты сравниваются с данными опытов на образцах в состоянии поставки и после восемнадцати лет естественного старения. Дано сравнение механических характеристик нестабилизированного и стабилизированного двухпроцентным содержанием сажи полиэтилена.

Полиэтилен низкой плотности, многолетнее старение, растяжение, механические характеристики.

Основной причиной, вызывающей старение полимеров, является реакционная способность молекулярной цепи, возникающая под действием на нее физических и химических факторов. К физическим факторам относят тепло, свет, ионизирующие излучения, механические нагрузки, к химическим – кислород, воду и другие агрессивные агенты [1]. В рамках данного исследования интерес представляют механические нагрузки и кислород. Эти факторы, действуя как раздельно, так и одновременно, вызывают в полимерах радикально-цепные реакции, в том числе реакции окисления, сшивания. Скорость, с которой развиваются реакции старения, и их направления определяются молекулярным строением и надмолекулярной структурой полимеров. Различают два типа процессов, развивающихся при старении полимеров – деструкцию и структурирование. Почти во всех видах старения принимает участие кислород, т.е. происходит окислительная деструкция полимера, которая в каждом конкретном случае отличается по величине энергии активации.

Надежность полимеров является крайне важной проблемой при их использовании в строительных конструкциях. В работе [2] приведены результаты испытаний винипласта (ВП) при сжатии после длительного старения (24 года). Снижение предела прочности при сжатии состаренного материала достигло 20 %, модуля упругости – 49 %, предельные деформации повысились на 90 %, причем при испытаниях до старения наблюдалось повышение сопротивления разрушению с возрастанием скорости деформирования, а после старения такой закономерности не наблюдалось. Значения предела прочности и модуля упругости ВП при растяжении после длительного старения (24 года) повысились на 20 %.

Хранение образцов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в течение четырех лет не привело к изменению предельных напряжений и деформаций при растяжении, но модуль упругости материала снизился на 40 %.

Модуль упругости политетрафторэтилена (ПТФЭ) при растяжении после хранения образцов в течение пяти лет снизился на 16 %.

Предел прочности полистирола после естественного старения образцов в течение 20 лет увеличился в 2,4 раза.

Большое практическое значение имеют данные по длительной и усталостной прочности материалов после многолетнего старения. Приведем некоторые результаты. Параметр в кривой длительной прочности $\sigma = A - B \lg \tau$ Трубчатых образцов ПВХ при плоском напряженном состоянии после естественного старения при хранении образцов в течение 24 лет увеличился в 1,5 раза [2]. Длительная прочность трубчатых образцов ПТФЭ после четырех лет хранения повысилась, но незначительно.

Повышение длительной прочности полистирола в результате естественного старения образцов в течение 20 лет достигает трехкратной величины [3]. Разрушение образцов носило хрупкий характер.

В работе [4] представлены результаты испытаний на длительную и усталостную прочность полиэтиленовых труб в условиях плоского напряженного состояния после 8 лет хранения в бухтах. В рамках магистерской программы обучения (П.В. Блинков) проведены испытания стандартных образцов в форме лопатки, изготовленных из заготовок тех же труб ПЭВП, а также образцов ПЭВП поставки 2017 года при растяжении. Получены механические характеристики состаренного (28 лет) ПЭВП и ПЭВП новой поставки: предел текучести – 15,6 МПа и 18,8 МПа, предел прочности – 19,3 МПа и 19,7 МПа, модуль упругости – 310 МПа и 350 МПа, предельная деформация – 469 % и 525 % соответственно.

Практическая значимость настоящего исследования заключается в определении экспериментальных данных ПЭНП после естественного длительного старения в течение 47 лет, анализе влияния на него различных факторов и использовании полученных результатов в прогнозировании долговечности протифильтрационных элементов для различных конструкций.

Задачи работы:

1. Определить экспериментальным путем механические характеристики ПЭНП при растяжении после 47 лет естественного старения образцов.

2. Оценить влияние естественного старения в течение 47 лет, размеров образцов ПЭНП при растяжении, ориентации образцов относительно направления экструзии пленки, а также скорости деформирования на механические характеристики.

Образцы ПЭНП изготовлены в комплексной лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института гидротехники им. Б.Е. Веденеева в 1971–1972 гг. Они имели форму лопатки с длиной рабочей части 25 мм и 30 мм, шириной 3,5 мм и 6,5 мм. Толщина образцов колебалась в широких пределах от 0,09 мм до 0,6 мм. Образцы ПЭНП и стабилизированного 2 %-ым содержанием сажи ПЭНП ориентированы вдоль и поперек направления экструзии пленки. Испытания образцов одноосным растяжением (ГОСТ 11262-80, ГОСТ 9550-81) осуществлялись на установке INSTRON 5966 с разными скоростями смещения захватов (V , мм/мин) с записью диаграмм деформирования материала.

В зависимости от толщины образцы материала группировались по три образца (использовался микрометр I класса точности по ГОСТ 6507-90). Одна партия образцов ПЭНП выполнена сваркой импульсным полозом двух слоев пленки толщиной 0,1 мм с пленкой толщиной 0,4 мм. Результаты опытов представляются средними значениями механических характеристик ПЭНП (σ_T – предел текучести, σ_p – предельное напряжение при разрушении, ϵ_p – предельная деформация при разрушении и E_p – модуль упругости при растяжении).

Результаты испытаний образцов представлены в таблицах 1–5. Значения толщины образцов (δ) представлены округленными величинами. Практически все образцы имели отрицательное отклонение толщины до 0,05 мм.

Таблица 1

Механические характеристики образцов стабилизированного 2 %-ым содержанием сажи ПЭНП после естественного старения в течение 47 лет

V , мм/мин	δ , мм	Направление экструзии	σ_T , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
20	0,2	вдоль	10,86	15,05	369
		поперек	9,40	10,83	382
	0,3	вдоль	9,02	14,42	627
		поперек	8,99	13,74	687
50	0,2	вдоль	10,65	13,51	396
		поперек	10,08	11,16	421
	0,3	вдоль	10,36	15,74	632
		поперек	9,44	11,37	527
	0,6	вдоль	8,74	15,80	794
		поперек	8,99	13,51	726
100	0,2	вдоль	10,06	16,43	696
	0,3	вдоль	11,86	19,39	658
		поперек	10,21	15,58	773
20	0,2–0,3	вдоль	9,94	14,74	498
		поперек	9,20	12,28	534
50	0,2–0,3	вдоль	10,30	14,62	514
		поперек	9,76	11,26	477
100	0,2–0,3	вдоль	10,96	17,91	677
		поперек	10,26	15,58	773

Механические характеристики образцов стабилизированного ПЭНП при скорости деформирования 20 мм/мин и 50 мм/мин изменяются незначительно

(средние значения характеристик вдоль экструзии $\sigma_T=10,22$ МПа, $\sigma_p=14,68$ МПа, $\epsilon_p=506$ % и поперек экструзии $\sigma_T=9,48$ МПа, $\sigma_p=11,77$ МПа, $\epsilon_p=504$ %). Предельные напряжения и деформации стабилизированного ПЭНП при скорости деформирования 100 мм/мин выше на 22 % и 33 % образцов вдоль экструзии пленки и на 32 %, 53 % образцов поперек экструзии соответственно относительно меньших скоростей деформирования.

Предел текучести и предел прочности образцов стабилизированного ПЭНП вдоль экструзии пленки выше в среднем на 7 % и на 22 % соответственно. Предельные деформации образцов вдоль экструзии практически в большинстве опытов меньше, чем образцов поперек экструзии.

Таблица 2

Механические характеристики нестабилизированного ПЭНП после естественного старения в течение 47 лет

δ , мм	Направление экструзии	σ_T , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0,1	вдоль	7,76	10,69	472
0,2	вдоль	7,98	10,98	465
0,4	вдоль	8,22	11,85	558
	поперек	7,68	11,22	716
0,1+0,1	сварное соединение	7,51	10,37	392

Влияние толщины образцов нестабилизированного ПЭНП на механические характеристики незначительны, что также отмечалось в работах [5, 6]. Характеристики текучести и прочности образцов нестабилизированного ПЭНП толщиной 0,4 мм выше не более чем на 5 %, а предельные деформации больше на 19 % по сравнению с механическими характеристиками тонких образцов. Дополнительные сведения по сравнению механических характеристик ПЭНП представлены в таблице 3.

Таблица 3

Разница (в %) механических характеристик образцов поперек экструзии нестабилизированного (*) и стабилизированного ПЭНП относительно характеристик образцов, ориентированных вдоль экструзии

V , мм/мин	δ , мм	σ_T	σ_p	ϵ_p
20	0,2	-13,4	-28,0	+3,5
	0,3	-0,3	-4,7	+9,6
50	0,2	-5,3	-17,4	+6,3
	0,3	-8,9	-28,8	-16,6
	0,6	+2,9	-14,5	-8,6
100	0,3	-12,4	-19,6	+17,5
50*	0,4*	-4,4	-1,1	+28,3
20–100	0,2–0,6	-6,0	-16,3	+5,7

В таблицах 4 и 5 сопоставлены результаты испытаний образцов стабилизированного и нестабилизированного ПЭНП в состоянии поставки (I), после 18 лет естественного старения (II), после предварительного нагружения [5, 6] растягивающей нагрузкой разной величины в течение 189–194 месяцев (III) и после естественного старения в течение 47 лет (IV).

Таблица 4

**Механические характеристики
стабилизированного ПЭНП
при разных условиях хранения и нагружения**

Состояние материала	Вдоль экструзии пленки				Поперек экструзии пленки			
	σ_{pr} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа	σ_{pr} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа
I	8,76	16,32	455	111	8,48	15,35	520	103
II	-	14,90	476	-	-	12,90	352	-
III	5,23	15,16	306	131	4,30	13,39	502	81
IV	-	13,51	596	-	-	11,16	421	-

Таблица 5

**Механические характеристики
нестабилизированного ПЭНП
в состоянии поставки и после естественного
старения в течение 47 лет**

Состояние материала	Вдоль экструзии пленки			
	δ , мм	σ_{pr} , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
I	0,05	7,98	15,34	317
III	0,10	7,76	10,69	472
IV	0,20	7,98	10,98	465

Выводы:

1. Влияние толщины образцов на механические характеристики ПЭНП после естественного старения в течение 47 лет несущественно.

2. После естественного старения в течение 47 лет образцов стабилизированного ПЭНП независимо от их толщины при скорости деформирования 20–100 мм/мин предел текучести и предел прочности образцов поперек экструзии пленки ниже примерно на 6 % и на 16 %, а предельные деформации – выше на 6 % относительно образцов вдоль экструзии.

3. Естественное старение образцов стабилизированного ПЭНП в течение 18 лет приводит к снижению предельных напряжений примерно на 9 % (вдоль экструзии) и на 16 % (поперек экструзии), а при даль-

нейшем старении до 47 лет снижение достигает 11 % (вдоль экструзии) и 18 % (поперек экструзии) по сравнению с механическими характеристиками ПЭНП в состоянии поставки. Предельные деформации ПЭНП вдоль экструзии пленки увеличиваются на 5 % и на 31 % при разной продолжительности старения, а образцов поперек экструзии снижаются на 32 % и 19 %.

4. Естественное старение в течение 47 лет нестабилизированного ПЭНП вдоль экструзии приводит к снижению предельных напряжений на 29 % и к повышению предельных деформаций – на 48 %.

Литература

1. Кириллова, Э. Н. Старение и стабилизация термопластов / Э. Н. Кириллова, Э. С. Шульгина. – Ленинград : Химия, 1988. — 240 с.

2. Павлов, П. А. Длительное сопротивление полимерных и композиционных материалов с учетом многолетнего старения / П. А. Павлов, Л. И. Огородов // Механика композитных материалов. – 1991. – № 4. – С. 692–696.

3. Павлов, П. А. Влияние естественного старения на прочность полистирола / П. А. Павлов, Л. И. Огородов, А. И. Алексейцев // Прочность и устойчивость инженерных конструкций : межвузовский сборник. – Барнаул, 1991. – С. 72–77.

4. Павлов, П. А. Длительная прочность полиэтиленовых труб в условиях плоского напряженного состояния после длительного хранения в бухтах / П. А. Павлов, Л. И. Огородов, А. И. Алексейцев // Известия вузов. Строительство. – 1992. – № 9. – С. 144–147.

5. Шапкина, В. А. Механические характеристики полиэтилена низкой плотности, используемого в противодиффузионных конструкциях / В. А. Шапкина, Л. И. Огородов // Известия вузов. Строительство. – 2016. – № 10–11. – С. 112–118.

6. Огородов, Л. И. Механические характеристики полиэтилена / Л. И. Огородов, О. В. Лустина // Инженерно-строительный журнал. – 2017. – № 6 (74). – С. 17–32 (англ.).

*L.I. Ogorodov, V.A. Shapkina
Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University
Vologda State University*

**MECHANICAL CHARACTERISTICS OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE UNDER TENSION
AFTER MANY YEARS OF NATURAL AGING**

The mechanical characteristics of low-density polyethylene under tension after 47 years of natural aging of samples without access to sunlight are presented. The effect of aging duration, thickness of flat specimens and strain rate on the mechanical characteristics of polyethylene is estimated. The obtained results are compared with the data of experiments on samples in the state of delivery and after eighteen years of natural aging. A comparison of the mechanical characteristics of polyethylene, which is not stabilized and stabilized with a 2 % soot content is made.

Low-density polyethylene, long-term aging, stretching, mechanical characteristics.