Исследование зоны высокотемпературного упрочнения в полиэтиленах фирмы Borealis

Study of the high-temperature hardening zone in Borealis polyethylene

A.C. ВАСИЛЬЕВА¹, Д.А. ДРОЗДОВ², С.Н. ФЕДОСОВА³, И.В. ЗАЙЧИКОВА³, В.В. КОВРИГА¹

A.S. VASILYEVA¹, D.A. DROZDOV², S.N. FEDOSOVA³, I.V. ZAICHKOVA³, V.V. KOVRIGA¹

¹ ООО «Группа Полимертепло», ² ГК «Интерхим», ³ ЗАО «НПП Полипластик»

¹ POLYMERTEPLO Group, ² INTERCHIM Group, ³ R&P POLYPLASTIC
kovriga@polyplastic.ru

Изучены температурные зависимости прочности при раздире для основных марок полиэтилена фирмы Borealis. Показано, что наряду с традиционными областями, где прочность падает с температурой, существуют области температур, где температурная зависимость выражена слабо или существует максимум сопротивления раздиру, связанный с ориентационным упрочнением, аналогичный максимуму в материалах типа PE-RT II.

Ключевые слова: температурный градиент прочности при раздире, область ориентационного упрочнения в полиэтиленах при высоких температурах, полиэтилены фирмы Borealis

The temperature dependences of tear strength for the main Borealis polyethylene grades were studied. It is shown that along with the common areas where the strength decreases with temperature, there are temperature regions where the temperature dependence is weakly expressed or there is a maximum tear resistance associated with orientational hardening, similar to the maximum in materials of PE-RT II type.

Keywords: temperature gradient of tear strength, area of orientation hardening in polyethylene at high temperatures, polyethylene trade mark of Borealis company

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-12-14

При формировании марочного ассортимента полиэтиленов была выделена группа материалов с повышенной устойчивостью к температуре. Она получила название PE-RT и была разделена на две группы: материалы первого типа и материалы второго типа. На материалы типа PE-RT был разработан специальный стандарт ISO 22391-1:2007 [1]. Материал PE-RT I (первого типа) в ассортименте продуктов фирмы Dow был представлен маркой Dowlex 2344, PE-RT II (второго типа) – марками Dowlex 2377 и Dowlex 2388. Впоследствии был изучен материал PE-RT II фирмы Basell. Изучение прочностных свойств материалов в широкой области температур методом раздира показало, что материал имеет широкую зону, в которой прочность не падает, а в некоторых случаях даже возрастает вследствие ориентационного упрочнения [2].

В настоящей работе анализируется температурная зависимость прочности при раздире продуктов фирмы Borealis, чтобы выявить марки, в которых существуют высокотемпературные упрочнения или зона независимости прочности при раздире от температур. В качестве объектов использованы базовые и специальные марки продукта Borealis: HE 3450, предназначенная для нанесения изоляции труб, продукты серии 3490, предназначенные для производства напорных труб, а также продукты марок 3492 LSH и 3494 LSH, предназначенные для производства толстостенных полиэтиленовых труб, и полиэтилен марки 1878, предназначенный для производства сшитого полиэтилена, который исследован в двух вариантах – до и после сшивания. Данные о свойствах марок приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства марок изученных полиэтиленов.

Материал	Классификация	тип	цвет	ПТР (190°C/5 кг) г/10 мин	Плотность, кг/м³	Предел текучести при растяжении, МПа	Модуль при растяжении, МПа	Применение
Полиэтилен для напорных труб								
BorSafe HE3490-LS	PE100	HDPE	чёрный	0,25	960	25	1,1	Питьевая вода, газ, канализация, промышленность
BorSafe HE3490-LS-H	PE100-RC	HDPE	чёрный	0,25	960	25	1,1	PE100 со спец.свойствами
BorSafe HE3494-LS-H	PE100-RC	HDPE	тёмно-синий	0,3	951	25	1	Спец.свойства, питьевая вода
BorSafe HE3492-LS-H	PE100-RC	HDPE	оранжевый	0,25	951	25	1	Газовые трубы
Пероксидно-сшиваемый полиэтилен для напорных труб								
HE1878			белый	3	956			Сантехника и отопление, газ, питьевая вода, промышленность
Полиэтилен для покрытия стальных труб								
Borcoat HE3450			чёрный	0,5	950			Бимодальный ПЭ высокой плотности для покрытий, используемых при температурах -45°C...+85°C

Продукты с индексом "LS-H" характеризуются высокой стойкостью к медленному распространению трещин.

Продукты с индексом "LS" устойчивы к УФ-излучению, долговечны.

Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления раздиру НЕ 1878 не сшитый.

Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления раздиру НЕ 1878 сшитый.

Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления раздиру НЕ 3450.

Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления раздиру НЕ 3490 LS.

На рисунках 1–7 приведены температурные зависимости сопротивления раздиру, полученные для различных видов полиэтилена. Как видно из экспериментальных данных, существуют все три вида температурной зависимости:

- Непрерывно снижающееся сопротивление раздиру с повышением температуры.

Таблица 2. Показатели пределов текучести при растяжении.

Материал	Напряжение при верхнем пределе текучести	Деформация в верхнем пределе текучести, %	Напряжение при нижнем пределе текучести	Деформация в нижнем пределе текучести, %
НЕ 3450	4,16	10,7	3,2	35,3
НЕ3490 LS	12	9	8,1	36
НЕ3490 LSH	11,5	10	8	36
НЕ 3492 LSH	5,4	11	3,7	45
НЕ 1878 несш	10,25	11	6,25	59
НЕ 1878	11,75	48	10,5	83
3450	15,6	13	13	43
3494 LSH	12,5	5	10,75	60
НЕ3492 LSH	19,4	13	16,5	49
1878	28	15	23	45

- Область, в которой возникает ориентационное упрочнение, но величина эффектов не позволяет говорить о росте сопротивления раздиру.
- Температурная зависимость с резким максимумом, который позволяет говорить о том, что и в продуктах других фирм существуют практически аналогичные материалы из полиэтилена.

Рис. 5. Температурная зависимость сопротивления раздиру НЕ 3490 LSH.

Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления раздиру НЕ 3492 LSH.

Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления раздиру НЕ 3494 LSH.

На рисунках 8–9 даны кривые растяжения в пределах деформации, обеспечивающей возникновение и распространение шейки на длину до 5 см. Параметры включают в себя данные технологического процесса вытяжки, происходящего в ходе механических испытаний.

Оценка сопротивления раздиру производилась в следующих условиях испытания: скорость 5 мм/мин, проволока диаметром 0,5 мм, толщина образца 2 мм.

В ходе испытаний на растяжение определяли значение ЕКВ. Видно, что показатель ЕКВ для несшитых полиэтиленов изменяется в пределах от 4 до 5. Перекисное сшивание приводит к снижению величин ЕКВ и они попадают в диапазон ЕКВ от 2 до 3.

Испытания на растяжение были дополнены определениями температурных зависимостей при раздиру. Раздир производился по

Таблица 3. Области температурного изменения сопротивления раздиру.

Материал	Первое падение	Зона ориентационного упрочнения	Зона падения после ориентационного упрочнения	Падение в области предплавления	ЕКВ	
					литьё	пресс
3494 LSH	25–75, 0,5%/град	75–92, 7,9%		92–115, 3%/град		3,2
HE 3450	25–57, 1,5%/град	57–104, 15%	104–121, 2,9%/град	117–125, 7,5%/град	2,8	3,2
HE 3492 LSH	25–80, 0,2%/град	93–111, 2,8%	111–125, 2,5%/град	125–135, 6%/град	3,4	3,8
3490 LS	25–105, 0,4%/град	85–104, 2,6%	104–132, 1%/град	132–135, 5%/град		4
3490 LSH	25–70, 0,2%/град	75–105, 7,7%	105–118, 2,3%/град	118–135, 2,8%/град		4,6
1878 неспит	25–80, 0,6%/град		80–113, 1,1%/град	113–135, 1,9%/град	5,1	4,8
1878 спит				80–145, 1,15%/град		3,4

методике [2]. При этом определение сопротивления раздиру при температуре проходили в процессе непрерывного раздира, т.е. образцы не выдерживались при заданной температуре длительный период времени. Результаты представлены на рисунках 1–7 (нормированные графики).

Рис. 8. Кривые растяжения материалов HE 3490 LSH и 3490 LS.

Рис. 9. Кривые растяжения материалов HE 1878 и 3494 LSH.

Рис. 10. Зависимость напряжения от деформации в расчёте на истинное сечение.

Рис. 11. Зависимость напряжения от деформации в расчёте на истинное сечение.

Для сопоставления продуктов с разным уровнем сопротивления раздиру температурные зависимости сопротивления раздиру были пронормированы по величине сопротивления раздиру при 80°C. Температура 80°C была выбрана исходя из того, что она находится на границе зоны ориентационного упрочнения и первого спада напряжения.

В таблице 3 приведены данные по четырем областям температурного изменения сопротивления раздиру. Как видно, в первой зоне темп падения сопротивления раздиру составляет меньше 1%/град. В зоне ориентационного упрочнения, которая находится в диапазоне температур 80–110°C, наблюдается три различных вида температурных зависимостей: с максимумом для продуктов 3450 и 3490 LSH, с падением 2,5–3%/град и стабильное значение без падения с увеличением температуры. Последующее увеличение температуры приводит вначале к медленному падению сопротивления раздиру в диапазоне температур 105–125°C. В этом случае скорость падения составляет около 1%/град. И в области предплавления, при температурах выше 120°C, наблюдается резкое падение свойств с повышением температуры с темпом 5–7%/град.

Выводы

1. Изучены явления ориентационного упрочнения в высокотемпературных интервалах, впервые выявленные в работе [2]. Показано на продуктах фирмы Borealis, что наличие зоны ориентационного упрочнения характерно для большинства наиболее перспективных марок полиэтилена.

2. Изучены темпы изменений показателей прочности, определенные на базе нормированных кривых. Выделено 4 зоны: зона первого падения, зона ориентационного упрочнения, зона падения после ориентационного упрочнения, падение в области предплавления.

3. Показано, что внутри линейки ПЭ, выпускаемой фирмой Borealis, значения ЕКВ при переходе от одной марки к другой меняются от 3 до 5, а изменение технологического процесса переработки материала с переходом от литья к прессованию позволяют сохранить значение ЕКВ в пределах до 0,2–0,4.

Литература

1. ISO 22391-1:2007 — изд.1 Е ТС 138/SC 2 Системы пластмассовых трубопроводов для горячего и холодного водоснабжения. Полиэтилен повышенной термостойкости (PE RT). Часть 1. Общие требования.
2. Коврига В.В., Пендик С.С., Пятин И.Н и др. Исследование температурных зависимостей прочностных полиолефинов, используемых для изготовления рабочих труб теплоснабжения. // Пластические массы, №5, 2013 с. 58–60.
3. Коврига В.В., Васильева А.С., Орешенкова Т.Ф., Маликов А.И. Способ определения сопротивления раздиру раздирающим элементом изделия из полимера. Патент РФ на изобретение №2698105 с приоритетом от 12 апреля 2019 года. Опубликовано в бюллетене изобретений №24 22.08.2019.
4. Новиков В.В. Расчёт сопротивления раздиру пластмасс армирующим элементом в виде тонкой проволоки. // Пластические массы, №1–2, 2016 с. 28–29.
5. Шрам Д. РЕ-RT – новый класс полиэтилена для промышленных труб. Полимерные трубы №2(16) / июль 2007, с. 50–55.