УДК 678

Набухание полиэтилена в органических растворителях и его влияние на механические свойства

Polyethylene swelling in organic solvents and its influence on mechanical properties

А.А. ЧЕРВОВ[1], Д.В. ДМИТРИЕВ[1], С.В. КОСТРОМИН[2], С.В. БРОННИКОВ[2]

A.A. CHERVOV[1], D.V. DMITRIEV[1], S.V. KOSTROMIN[2], S.V. BRONNIKOV[2]

[1] ООО «Славнефть-Красноярскнефтегаз», Красноярск, Россия

[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

[1] Slavneft-Krasnoyarskneftegaz Ltd., Krasnoyarsk, Russia

[2] Institute of Macromolecular Compounds, RAS, St. Petersburg, Russia

chervovaa@snkng.ru

Представлены результаты кинетических исследований сорбции ортодихлорбезола и ортоксилола образцами полиэтилена низкого давления различной толщины в течение 35 суток. Показано, что сорбция растворителей приводит к набуханию полимера и его пластификации, выражающейся в изменении его механических характеристик: предела прочности, деформации до разрушения и модуля Юнга.

Ключевые слова: полиэтилен низкого давления, органические растворители, механические свойства

The results of kinetic investigations of the orthodichlorbenzene and orthoxylene sorption by the high density polyethylene specimens of different thickness for 35 days are presented. It is shown that the sorption of solvents results in swelling of the polymer and its plasticization, which is expressed in changes in its mechanical characteristics such as ultimate strength, deformation to failure, and Young's modulus.

Keywords: low-pressure polyethylene, organic solvents, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-13-14

В последние годы наблюдается интерес к исследованию влияния агрессивных жидкостей на свойства полиэтилена (ПЭ). Так, в работе [1] представлены результаты исследования воздействия смеси толуол/метанол (50%/50%) на механические свойства ПЭ. В работе [2] в качестве агрессивных жидкостей были выбраны 20% серная кислота и сырая нефть, в работе [3] – смесь изооктан/толуол, а в работе [4] – дизельное и биодизельное топливо. Актуальность выполненных исследований обусловлена использованием ПЭ, армированного металлическим кордом, в качестве внутренней оболочки труб для транспорта нефти и нефтепродуктов.

В настоящей работе объектом исследований был выбран полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 276, ГОСТ 16338-85, производство ООО «Ставролен». Образцы ПЭНД в виде брусков размерами 80×10×4 мм (типоразмер В2, ГОСТ 33693-2015) были получены механической обработкой образцов типа «двусторонняя лопатка» (типоразмер А1), произведенных с использованием литьевой машины IntElect 50-110 smart. Механические испытания образцов были выполнены на испытательной машине Instron 5966 при комнатной температуре и скорости растяжения 100 мм/мин. Длина измерительной базы составляла 20 мм.

Для моделирования воздействия жидких углеводородов на внутренние стенки нефтепроводов были выбраны ортодихлорбензол ($C_6H_4Cl_2$) и ортоксилол (C_8H_{10}) с учетом того, что в нефти, нефтепродуктах и газовом конденсате присутствуют ароматические углеводороды.

Образцы ПЭНД помещались в эксикаторы, наполненные органическими растворителями, и выдерживались при температуре 60°С в течение 45 сут. Степень набухания α определяли по формуле

$$\alpha = (m - m_0)/m_0 \cdot 100\%,$$

где m_0 – исходная масса образца, а m – масса образца после выдержки в органическом растворителе.

Результаты измерений степени набухания приведены на рис. 1.

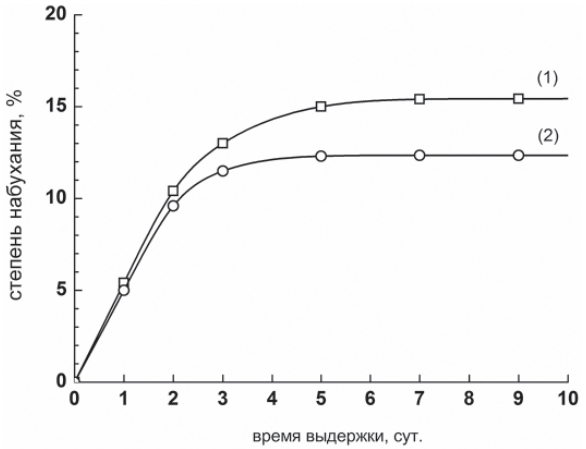

Рис. 1. Кинетика набухания образцов ПЭНД в виде лопаток в ортодихлорбензоле (*1*) и ортоксилоле (*2*).

Видно, что в процессе выдержки образцы ПЭНД сорбируют органические растворители, причем равновесное набухание в ортодихлорбензоле (15,5%) достигается через 9 суток, а в ортоксилоле (12,4%) – через 7 суток. Полученные результаты близки к данным, имеющимся в литературе [1–4]. ПЭНД, являясь неполярным полимером, демонстрирует высокое сродство к ароматическим жидким углеводородам, что приводит к значительной сорбции растворителей, вызывающей пластификацию ПЭНД (см. далее). При этом химического взаимодействия между полимером и растворителями не происходит.

На рис. 2 в качестве примера представлены типичные экспериментальные зависимости напряжения $\sigma_э$ от относительной деформации ε для исходных образцов ПЭНД и образцов, подвергнутых равновесному набуханию в органических растворителях в течение 20 суток. Значения $\sigma_э$ приведены в расчете на исходное сечение образцов.

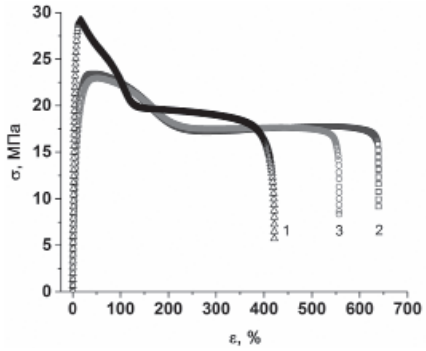

Рис. 2. Зависимость экспериментальных напряжений от деформации образцов ПЭНД. *1* – исходный образец, *2* – образец, выдержанный в ортодихлорбензоле 20 сут., *3* – образец, выдержанный в ортоксилоле 20 сут.

Из рис. 2 видно, что деформация до разрушения ε исходных образцов ПЭНД достигает 400%, а образцов, выдержанных в органических растворителях, превышает 600% (ортодихлорбензол) и 550% (ортоксилол). Очевидно, что в процессе растяжения образцов до таких значений деформации площадь их поперечного сечения существенно меняется. Для учета этих изменений были рассчитаны значения истинного напряжения [5] как

$$\sigma_и = \sigma_э(1 + \varepsilon)$$

Зависимости истинных напряжений от относительной деформации приведены на рис. 3, из которого были определены значения предела прочности $\sigma_р$, деформации до разрушения $\varepsilon_р$ и модуля Юнга *E* (средние значения по данным пяти измерений), приведенные в таблице 1 для образцов исходного ПЭНД и образцов ПЭНД, выдержанных в органических растворителях в течение времени *t* = 20 сут. Для сравнения там же приведены данные для образцов ПЭНД, выдержанных в органических растворителях в течение 1 сут.

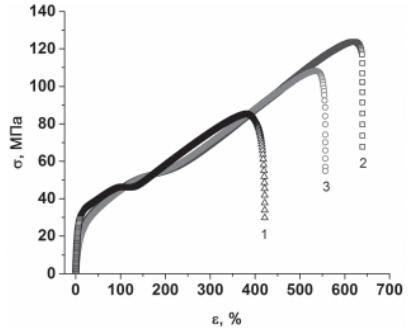

Рис. 3. Зависимость истинных напряжений от деформации образцов ПЭНД. *1* – исходный образец, *2* – образец, выдержанный в ортодихлорбензоле 20 сут., *3* – образец, выдержанный в ортоксилоле 20 сут.

Как видно из таблицы 1, механические характеристики ПЭНД претерпевают значительные изменения при выдержке в органических растворителях уже при *t* = 1 сут. Модуль Юнга ПЭНД существенно уменьшается, а деформация до разрушения – увеличивается, что приводит к некоторому увеличению предела прочности за счет бóльшей ориентации образцов. При равновесном насыщении ПЭНД органическими растворителями (*t* = 20 сут.) изменения механических свойств по сравнению с исходными образцами становятся более заметными.

Таблица 1. Механические характеристики исходных образцов ПЭНД и образцов, подвергнутых выдержке в органических растворителях.

Органический растворитель	$\sigma_р$, МПа		$\varepsilon_р$, %		*E*, МПа	
	t = 1 сут.	*t* = 20 сут.	*t* = 1 сут.	*t* = 20 сут.	*t* = 1 сут.	*t* = 20 сут.
без растворителя	86		385		1051	
ортодихлорбензол	92	117	435	577	588	482
ортоксилол	107	130	536	648	502	440

Из приведенных результатов можно сделать вывод о пластификации полимера при его выдержке в органических растворителях. Сорбируясь в аморфных областях ПЭНД, они способствуют увеличению подвижности макромолекул ПЭНД и повышают вероятность перехода свернутых гош-конформеров в вытянутые транс-конформеры при растяжении образцов ПЭНД [1–4].

При проектировании и изготовлении внутренних полимерных оболочек труб актуальна информация о зависимости набухания стенок труб от их толщины. Для исследования кинетики набухания образцов ПЭНД в зависимости от их толщины были получены образцы ПЭНД в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 5, 10, 15 и 20 мм, которые помещали в емкости, наполненные ортодихлорбензолом и ортоксилолом, и выдерживали их при 60°С в течение 35 сут., контролируя изменение массы с течением времени. Условия испытаний соответствовали ГОСТ 12020-72.

На рис. 4 представлена кинетика набухания образцов ПЭНД толщиной 5, 10, 15 и 20 мм в ортодихлорбензоле. В этом растворителе образцы набухают до равновесного состояния примерно за 9, 23, 35 и 46 сут. соответственно (последнее значение получено путем экстраполяции). Равновесная степень набухания всех образцов составляет 15,5%.

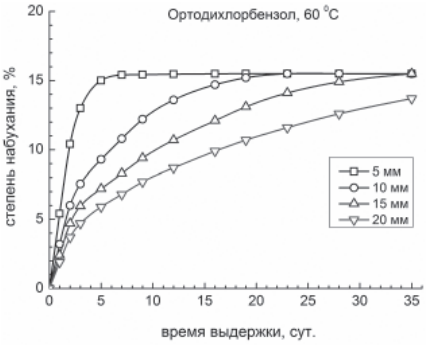

Рис. 4. Кинетика набухания образцов ПЭНД различной толщины в ортодихлорбензоле.

Аналогичные зависимости степени набухания с течением времени демонстрируют образцы ПЭНД тех же толщин в ортоксилоле (рис. 5), в котором образцы набухают до равновесного состояния примерно за 7, 21, 28 и 38 сут. соответственно (последнее значение получено путем экстраполяции). Равновесная степень набухания всех образцов составляет 12,4%.

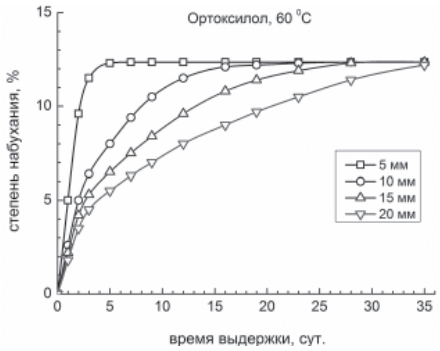

Рис. 5. Кинетика набухания образцов ПЭНД различной толщины в ортоксилоле.

Из приведенных результатов видно, что скорость набухания выше у образцов ПЭНД с меньшей толщиной. Это связано с тем, что время набухания пропорционально отношению площади поверхности к объему образца и пропорционально коэффициенту диффузии жидкости в полимерную матрицу.

Таким образом, при выдержке образцов ПЭНД в ароматических органических растворителях наблюдается сорбция растворителей, что выражается в набухании образцов и их пластификации, приводящей к увеличению деформации до разрушения, небольшому увеличению прочности и снижению модуля Юнга. Полученные результаты следует принимать во внимание при проектировании и изготовлении внутренних полимерных оболочек труб, предназначенных для транспортировки нефти и нефтепродуктов.

Литература

1. Ghabeche W., Chaoui K., Zeghib N. Mechanical properties and surface roughness assessment of outer and inner HDPE pipe layers after exposure to toluene methanol mixture. // International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, Vol. 103, pp. 2207–2225.
2. Rehab-Bekkouche S., Ghabeche W., Kaddeche M., Kiass N., Chaoui K, Mechanical behaviour of machined polyethylene filaments subjected to aggressive chemical environments. // Mechanika, 2009, Vol. 77, No. 3, pp. 40–46.
3. Schoeffl P.F., Lang R.W. Effect of liquid oilfield-related media on slow crack growth behavior in polyethylene pipe grade materials. // International Journal of Fatigue, 2015, Vol. 72, pp. 90–101.
4. Erdmann M., Böhning M., Niebergall U. Physical and chemical effects of biodiesel storage on high-density polyethylene: Evidence of co-oxidation. // Polymer Degradation and Stability, 2019, Vol. 161, pp. 139–149.
5. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.