

УДК 539.25:678

## Экспериментальное исследование химического состава и оценка микротвердости основного компонента термоусаживаемой трубки

*О.В. Рымкевич*

Военно-космическая академия им. А.Ф. Можайского (Санкт-Петербург, Россия)

## Experimental Study of the Chemical Composition and Evaluation of Microhardness of the Main Component of Heat-Shrinkable Tubing

*O.V. Rymkevich*

Mozhaisky Military Space Academy (Saint-Petersburg, Russia)

В данной работе исследуется термоусаживаемая трубка InnoSHRINK XTFS диаметром 10 см. Путем инфракрасной спектроскопии был определен химический состав с помощью спектра поглощения в диапазоне  $5000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и числом сканов 32 основного термоусаживаемого компонента текстильного полотна. По полученной зависимости был сделан вывод, что основным термоусаживаемым компонентом является полиолефиновая мононить. Для того чтобы полиолефиновая мононить приобрела способность к термоусадке, она должна обладать эффектом памяти формы, который достигается путем модификации полиолефина. Для расчета пригодных условий эксплуатации материалов, изготовленных из таких нитей, была рассчитана микротвердость. Микротвердость позволяет подобрать максимальную нагрузку на материал. Ранее микротвердость определялась только для спрессованных образцов полиолефина. Автором статьи успешно осуществлено определение микротвердости для отдельно взятой текстильной нити путем вплавления ее в шлиф со сплавом Вуда.

**Ключевые слова:** полимерные материалы, эффект памяти формы, микротвердость, полиолефиновая термоусаживаемая мононить, термоусаживаемая трубка, микротвердомер, инфракрасная спектроскопия.

DOI: 10.14258/izvasu(2022)4-08

### Введение

Развитие промышленности резко привело к возрастающей потребности в новых материалах, которые обладают необычными и интересными свойствами. Полимерные материалы разнообразны по своему внутреннему строению и по своим химическим свойствам. Одним из таких материалов являются полиме-

In this paper, a heat-shrinkable InnoSHRINK XTFS tubing with diameters of 10 cm is investigated. The chemical composition is determined by the infrared spectroscopy using the absorption spectrum within the range of  $5000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$  and the number of scans of 32 of the main heat-shrinkable component of the textile fabric. Based on the obtained dependence, it is concluded that the main heat-shrinkable component is polyolefin monofilament. Polyolefin monofilament must be modified to have a shape memory effect in order to acquire the ability to shrink. Its microhardness is calculated to identify suitable operating conditions of materials made from such filaments. Microhardness allows you to choose the maximum load on the material. Previously, microhardness was determined only for compressed polyolefin samples. The author has successfully carried out the evaluation of microhardness for a single textile thread by melting it into a slot with Wood alloy.

**Key words:** Polymer materials, shape memory effect, microhardness, polyolefin heat shrinkable monofilament, heat shrinkable tube, microhardometer, infrared spectroscopy.

ры с «эффектом памяти формы». Такие материалы получили название «умных» материалов. В современном мире они находят широкое применение. Полимеры с эффектом памяти формы благодаря своим уникальным свойствам сильно усаживаются под воздействием температуры применяются в различных отраслях промышленности, в электротехнике, при разработке

биоматериалов, в медицине, технике, строительстве [1–2]. В связи с этим исследование свойств полимеров с эффектом памяти формы является очень актуальной задачей. Одним из самых распространенных полимеров с эффектом памяти формы является модифицированный полиолефин. Механические и прочностные свойства модифицированного полиолефина сильно зависят от того, в каких условиях производилась модификация: с помощью силановой PEX-b, пероксидной PEX-a или радиационной сшивки PEX-c. В частности, исследования на эту тему описаны в [3–4]. Показано, что технология радиационной сшивки приводит к снижению прочностных свойств полиолефина. Для прогнозирования свойств модифицированного полиолефина с эффектом памяти формы необходимы многочисленные исследования. Но одним из важнейших свойств модифицированных полиолефинов для оценки пригодности их в жестких условиях эксплуатации является оценка прочностных свойств, микротвердости. Микротвердость зависит от структурных изменений в полимерных материалах [5–7].

Полимерные текстильные материалы состоят из множества конструктивных элементов с уникальными вязкоупругими, деформационными и другими свойствами и поэтому привлекают особое внимание для исследования.

Особенностью материалов с эффектом памяти формы является то, что при обычных комнатных температурах они находятся в напряженно-деформированном состоянии, в состоянии растяжения. В процессе нагревания при температурах более 100 °C материалы с эффектом памяти формы возвращаются в изначальное недеформированное состояние, таким образом, приобретая способность сильно уменьшаться в размерах. Если из такого материала изготовить, например, оплетку или трубку таким образом, чтобы термоусаживаемая нить была направлена поперек оси изделия, то изделия можно будет использовать в качестве защитных кожухов, трубок, оплеток кабелей, которые широко находят свое применение в промышленности. Защита кабелей и конструктивных узлов повышает долговечность при эксплуатации в различных условиях.

Одним из интересных видов материалов с эффектом памяти формы являются текстильные материалы, обладающие свойством термоусадки.

На сегодняшний день текстильные термоусаживаемые материалы, выпускаемые в виде полотен, или трубок, — наиболее используемые среди материалов, способных к усадке. Текстильный материал, обладающий способностью усаживаться при высоких температурах, прост в применении, что делает его очень перспективным в использовании в различных отраслях. Особый интерес представляет тот факт, что у текстильных материалов ввиду их многокомпонентности становится возможным варьировать

степень поперечной и продольной усадки, усложняя структуру и меняя вид переплетения.

#### Материалы и методы исследования

Исследуемые в данной работе текстильные термоусаживаемые полотна-трубки изготовлены из модифицированного сшитого полиэтилена. Данный факт был подтвержден спектроскопическим исследованием, приведенным ниже. В таком полиэтилене во время технологического процесса межмолекулярные цепочки сшиваются между собой. При данной технологии второстепенные межатомные связи цепочек макромолекул полиэтилена углерод — водород разрываются, после чего используются для соединения цепочек между собой [8].

В результате сшивки у волокна повышается довольно сильно температура критической прочности. Обычный полиэтилен превращается в пастообразную «жидкость» уже при температуре 130 °C. Исследуемая же текстильная трубка автором подвергалась воздействию до 200 °C, при этом изделие оставалось пригодным к использованию. Данный факт подтверждает значительное влияние сшивки на свойства модифицированного полиэтилена.

Следует отметить, что термоусадка текстильной трубки происходит только в поперечном направлении, в продольном практически не наблюдается. Таким образом происходит уменьшение диаметра трубки.

В процессе придания полимерам эффекта памяти формы происходит их модификация, вследствие чего меняются их механические, физические и другие свойства [9–10]. Термоусаживаемые трубки производятся преимущественно из полиэтилена высокого давления.

Объектом исследования в данной работе является структурная составляющая термоусаживаемой текстильной трубки, предположительно сшитая модифицированная полиолефиновая монополь с эффектом памяти формы.

Текстильное полотно InnoSHRINK XTFS, обладающее термоусадкой, было взято диаметром 10 см. Полотно имело следующие физические свойства: коэффициент усадки трубки равен 2; усадка начинается при температуре не ниже 135 °C; гарантированная усадка начинается при температуре не ниже 180 °C; запрещено хранить термоусаживаемые трубки при температуре выше 60 °C; трубка имеет незначительный вес; трубка обладает высокой гибкостью. Данное свойство позволяет надевать их на конструкции сложной формы; цвет — черный.

Полотно было разделено на составляющие — нити. В начале исследования в связи с тем, что термоусадочные трубки могут изготавливаться из различных материалов, необходимо было уточнить химический состав нитей, входящих в термоусаживаемое полотно,

для дальнейших физико-механических исследований. С помощью Фурье-спектрометра Vertex-70 были получены спектры поглощения в диапазоне  $5000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и числом сканов 32. Спектры регистрировались микроприставкой нарушенного полного отражения (ATR).

На рисунке 1 показано текстильное полотно плотняного переплетения с основным термоусажива-

емым компонентом — полиолефиновой мононитью с эффектом памяти формы. Термоусаживаемая полиолефиновая мононить с эффектом памяти формы направлена поперек текстильного полотна, обеспечивающая усадку трубки преимущественно в поперечном направлении при воздействии высоких температур.

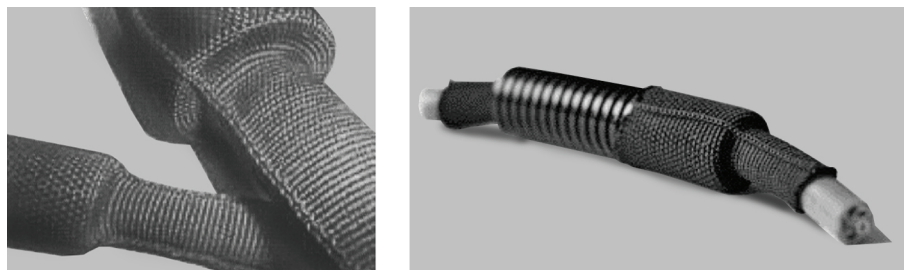


Рис. 1. Термоусаживаемое текстильное полотно плотняного переплетения

Помимо полиолефиновой мононити с эффектом памяти формы в состав полотна входят полиэтилен-терефталатные (ПЭТФ) нити, одна из которых направлена вдоль основы трубки, вторая поперек трубки. ПЭТФ нити обеспечивают прочность текстильной

термоусаживаемой трубки. Они не обладают эффектом термоусадки.

На рисунке 2 показано исследуемое в данной работе текстильное термоусаживаемое полотно с указанием входящих в его состав ПЭТФ и полиолефиновой нитей.

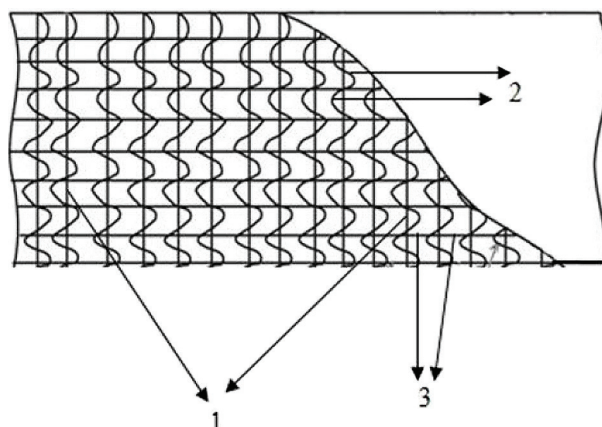


Рис. 2. 1 — полиолефиновая мононить с эффектом памяти формы; 2 — ПЭТФ нить; 3 — ПЭТФ нить, направленная вдоль текстильного полотна

Полиолефин с эффектом памяти формы — это модифицированный полиолефин вследствие особенности придания ему характерного свойства. В результате до процесса термоусадки нить из модифицированного полиолефина находится в напряженно-деформированном состоянии, что говорит о структурных изменениях нити.

Микротвердость HV позволяет судить о свойствах отдельных структурных составляющих материала, об однородности фаз, внутрикристаллической ликвации и глубине диффузии элементов [11–13]. Знание численных значений микротвердости необходимо в процессе эксплуатации изделия. В данной работе

была произведена оценка микротвердости модифицированного полиолефина с эффектом памяти формы. Микротвердость ПЭ мононити замерялась на приборе микротвердомер ПМТ-3 в Институте проблем машиноведения РАН путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с углом  $136^\circ$  между гранями по методу невозстановленного отпечатка при нагрузке 10 г (ГОСТ 9450-76). В микротвердомере ПМТ-3 для измерения микротвердости под микроскопом исследовался шлиф с вплавленным исследуемым материалом. Вначале было выбрано место для исследования, после чего подводился к нему алмазный индентор, прикладывалась нагрузка, далее нагрузка

снималась. В поле зрения объектива микроскопа возвращался шлиф и производилось измерение отпечатка. По его диагонали вычислялась глубина отпечатка. В связи с тем что микротвердость спрессованных образцов из полиолефина лежит в диапазоне 40–60 МПа, предполагалось, что значение микротвердости исследуемых образцов в данной работе будет лежать в пределах 10–20 МПа в связи с применением технологии шивки полиолефина.

Для определения микротвердости полиолефиновой мононити последняя помещалась в оправку для шлифа и заливалась расплавленным сплавом Вуда. Сплав Вуда представляет собой легкоплавкий тяжелый сплав. Температура плавления сплава Вуда равна 68,5 °С. Сплав состоит из 4 различных металлов: олова — 12,5%; свинца — 25%; висмута — 50%; кадмия — 12,5%. После застывания сплава осуществлялось механиче-

ское шлифование образца. Для исключения появления в процессе шлифования борозд через всю поверхность микрошлифа каждая последующая шлифовка осуществлялась под углом 90° по отношению к направлению предыдущей шлифовки. После шлифовки поверхность микрошлифа полировалась. Микроструктура изучалась в отраженном свете.

### Результаты эксперимента

На рисунке 3 представлен полученный спектр поглощения основного термоусаживаемого компонента текстильной трубки. График представляет собой зависимость оптической плотности от частоты. На графике максимальная интенсивность соответствует частоте поглощения 2900 см<sup>-1</sup>. Помимо основной линии поглощения на графике видны также линии поглощения на частотах 2850 см<sup>-1</sup> и 1750 см<sup>-1</sup>.

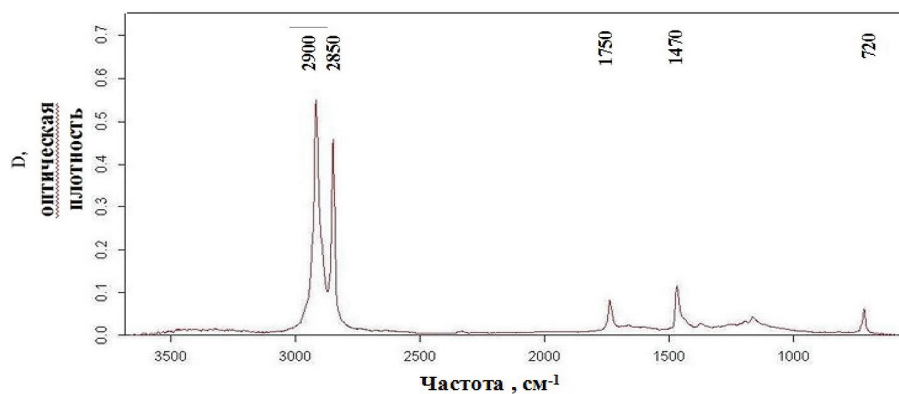


Рис. 3. Спектр поглощения основного термоусаживаемого компонента текстильной трубки

В ходе металлографического исследования было сделано 5 микрошлифов, в каждом из которых помещалось две нити. В результате было получено 10 зна-

чений микротвердости нити с эффектом памяти формы. На рисунке 4 изображен один из микрошлифов, залитый сплавом Вуда

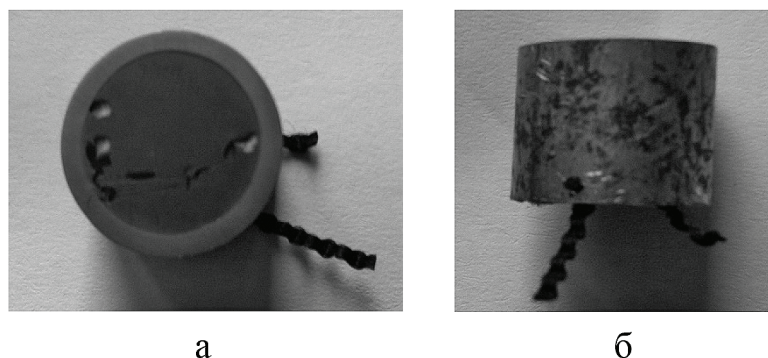


Рис. 4. Микрошлиф, залитый сплавом Вуда: а — вид сверху; б — вид сбоку

Полученные значения микротвердости в МПа приведены в таблице.

Значение микротвердости полиолефиновой мононити

10,2	9,4	10,8	10,6	9,8	10,2	8,6	10,4	10,8	10,4
------	-----	------	------	-----	------	-----	------	------	------

Было рассчитано среднее значение микротвердости при доверительной вероятности 0,95 с коэффициентом Стьюдента  $t_s = 2,3$ . Среднее значение микротвердости имеет значение:

$$(10,1 \pm 0,1) \text{ МПа}$$

Погрешность измерения микротвердости в данных опытах равна 1 %.

### Обсуждение

На спектре поглощения, представленном на рисунке 3, максимальная интенсивность соответствует частоте поглощения  $2900 \text{ см}^{-1}$  — это частота поглощения валентных антисимметричных колебаний группы

$-\text{CH}_2-$ . Соседний максимум при  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$  на частоте

$2850 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным симметричным колебаниям группы  $-\text{CH}_2-$ . Помимо основной группы  $-\text{CH}_2-$  спектр поглощения дает информацию о присутствии группы — полоса на частоте  $1750 \text{ см}^{-1}$ . Полученный спектр поглощения путем сравнения со спектром поглощения полиэтилена подтвердил, что основной термоусаживаемый компонент исследуемой текстильной трубки — полиэтилен. Чтобы полиэтилен, из которого произведена термоусаживаемая трубка, приобрел способность к усадке, его необходимо модифицировать путем радиационной сшивки. Наличие группы

$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \end{array}$  в спектре поглощения говорит об окислитель-

ной деструкции макромолекул, таким образом, вероятнее всего, облучение проводилось в присутствии воздуха, и в результате углеводородные радикалы вступили во взаимодействие с кислородом воздуха.

Величина микротвердости, равная 10,1 МПа, велика для отдельно взятой нити. Учитывать нужно тот факт, что исследуемая полиолефиновая термоусаживаемая мононить имела линейную плотность 60 ТЕКС при довольно малом диаметре, равном  $0,20 \pm 0,05 \text{ мм}$ . Большое значение микротвердости говорит о возмож-

ности эксплуатации изделия из модифицированного полиолефина с эффектом памяти формы при повышенных нагрузках. При этом модификация полиолефина путем радиационной сшивки приводит к снижению прочностных свойств последней.

### Заключение

В результате проведенных экспериментов был уточнен химический состав нити — основной составляющей текстильной термоусаживаемой трубки, широко используемой в различных отраслях промышленности. Метод инфракрасной спектроскопии подтвердил, что основной термоусаживаемый компонент — модифицированный полиолефин, облучение которого происходило в присутствии воздуха. В связи с возможной эксплуатацией изделия при агрессивных условиях и высоких нагрузках была произведена оценка микротвердости нити из модифицированного полиолефина. Определение химического состава нити и тот факт, что эффект памяти формы связан с модификацией полимера вследствие радиационной сшивки межмолекулярных цепей, позволили предположить довольно высокое значение микротвердости. Значение микротвердости нити, изначально находящейся в напряженно-деформированном состоянии, оказалось в предполагаемом диапазоне и равнялось 10,1 МПа. Таким образом, величина микротвердости для отдельно взятой нити оказывается довольно большой, что подтверждает значительное влияние способов получения нити с эффектом памяти формы на физико-механические свойства полиолефина. Измеренное значение величины микротвердости из исследуемого материала позволяет правильно эксплуатировать кофухи, оплетки и другие изделия, изготовленные из данного материала.

### Благодарность

Автор выражает благодарность Институту проблем машиноведения РАН за предоставленную возможность работать в лаборатории института, а также лично Светлане Агрошенко за курирование процесса определения микротвердости.

## Библиографический список

1. Языев Б.М., Аль-Вали Ибрагим Ахмед Абдула, Аль-Хадж Мохнуд Абдо Хасан. Применение полимеров в строительстве // Научно-образовательный журнал для студентов и преподавателей 'StudNet. 2021. № 1.
2. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. Эффект памяти формы в полимерах // Успехи химии: обзорный журнал по химии. 2005. Т. 74. № 3.
3. Длительная долговечность труб из сшитого полиэтилена в системе горячего водоснабжения с хлорированной водой // *Plastics, Rubber and Composites*. 1999. Т. 28. № 6.
4. Tao Xie. Tunable polymer multi-shape memory effect // *Nature*. 2010. 464.
5. Малинина Р.И., Малютина Е.С., Новиков В.Ю. и др. Практическая металлография. М., 2002.

6. Жорин В.А., Киселев М.Р. Термомеханические исследования полиэтилена высокой плотности после пластического деформирования под высоким давлением // Известия РАН. Механика твердого тела. 2021. № 3.
7. Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. Изменение микротвердости полиэтилена и полипропилена в результате пластического течения под высоким давлением // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1998. Т. 40. № 6.
8. Каюмов Р.А., Строганов И.В., Строганов В.Ф., Мухаметшин А.Т. Математические модели поведения полимерного материала с «эффектом памяти формы» // Известия КазГАСУ. 2009. № 2 (12).
9. Головина В.В., Ляшенко В.А., Басенко В.Г., Рымкевич О.В. Прогнозирование механического поведения полимерных текстильных материалов с учетом их надмолекулярной структуры // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2017. № 2 (36).
10. Рымкевич О.В., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А. Исследование процесса термоусадки полиолефиновой модифицированной нити с эффектом памяти формы // Технология текстильной промышленности. 2014. № 2 (350).
11. Тихонов Н.Н., Николаева Н.Ю., Кладовщикова О.И. Эффективные методы оценки свойств полимерных изделий // Пластические массы. 2020. № 9-10.
12. Гарипов Р.М., Серова В.Н., Ефремова А.А., Геркина Ж.Ю. Получение и свойства многослойной термоусадочной полимерной пленки // Вестник КНИТУ. 2015. Т. 8. № 3.
13. Каюмов Р.А. Прогнозирование деформации во времени полимерных материалов с памятью формы при различной температуре // Известия КазГАСУ. 2011. № 2 (16).