

УДК 678.01:53:678.742

**О ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ  
И СТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА**

*М. А. Натов, Ст. В. Васильева, Вл. Ст. Кабаиванов*

Теория прочности Гриффитса [1] основана на критическом механизме разрушения твердых тел при достижении «критического» напряжения. Александровым, Каргиным, Журковым, Бартеневым и др. была создана принципиально новая кинетическая теория прочности [2—6]. Современные теории прочности являются кинетическими и отражают тот факт, что процесс механического разрушения осуществляется во времени и заключается в постепенном разрыве химических связей. В основе кинетических теорий также лежит рассмотрение роста трещин путем последовательного разрыва межчастичных связей. Временная зависимость прочности полимеров передается различными формулами, учитывающими температурный фактор [2, 5—7], которые позволяют рассчитывать долговечность полимерных материалов на продолжительный период времени [7, 8]. Графически зависимость между механическими напряжениями и долговечностью полимеров при постоянной температуре в полулогарифмических координатах представляет собой прямую линию. Наклон прямой определяется механизмом разрушения, который может быть вынужденно-эластическим или хрупким [8]. Недостатком проведенных до настоящего времени исследований долговечности полимеров в области различных температур является тот факт, что они проводились в сравнительно небольшом интервале времени от 0 до  $10^6$  сек. [9—11]. В результате установлено отклонение от линейной зависимости логарифма долговечности от напряжения в сторону увеличения долговечности при малых  $\sigma$ . Кроме того, в большинстве случаев исследование прочностных свойств конструкционных материалов сводится к определению чисто физических параметров: долговечности, разрывного напряжения, предельной деформации и пр. При этом не учитываются химические изменения, которые протекают в полимерах, находящихся в напряженном состоянии. Во многих случаях рассматриваются разрывы связей, наступающие в процессе роста трещин при разрушении образцов [12, 13], но здесь имеется в виду разрушение межмолекулярных и химических связей только в местах растущей трещины. Нами было установлено, что в действительности под влиянием постоянных механических напряжений в полимерах протекают сложные физико-химические процессы, вследствие чего температурно-временная зависимость прочности усложняется и существенно отличается от температурно-временной зависимости прочности неполимерных конструкционных материалов.

**Экспериментальная часть**

Для исследования использовали полиэтилен высокой плотности ПВП-8 (Болгария) без содержания стабилизаторов или других добавок. Полимер был подвергнут гомогенизации, для чего его в течение 30 час. перемешивали в шаровой мельнице. В результате каждый из исследованных образцов имел одинаковый молекуляр-

ный вес и постоянное молекулярновесовое распределение (МВР).  $[\eta] = 1,78$  в ксилоле при  $105^\circ$ , что соответствует молекулярному весу 69 000. Индекс расплава полимера  $0,8 \text{ г}/10 \text{ мин}$ . Потеря веса при  $200^\circ - 0,03\%$  за 15 мин.

Образцы для испытаний готовили прессованием в течение 8 мин. при  $140^\circ$  с последующим охлаждением до  $50^\circ$  под давлением со скоростью  $20^\circ/\text{мин}$ . Образцы имели форму двойной лопатки и по размерам отвечали требованиям стандарта для измерения прочности на растяжение. Было установлено, что если образцы отжигать в течение 3 час. при  $105^\circ$  с последующим охлаждением со скоростью  $0,3^\circ/\text{мин}$ , их свойства становятся одинаковыми, и поэтому перед началом испытаний все образцы отжигали в этих условиях. Было получено и испытано 4 тыс. образцов с целью получения усредненных результатов из большого количества определений. Две серии по 500 полиэтиленовых образцов закладывали в полутемную камеру в воздушной

атмосфере при 60%-ной относительной влажности и различной температуре и подвергали действию различных растягивающих напряжений. Определяли долговечность образцов в зависимости от приложенного механического напряжения. Периодически часть образцов снимали для определения изменений химического состава, молекулярного веса, плотности и показателя прочности на разрыв.

Две одинаковые серии (по 1000 шт. каждая) образцов испытывали на долговечность под действием различных растягивающих напряжений в атмосферных условиях на высоте 550 м над уровнем моря в районе города Софии. Образцы располагали под углом  $45^\circ$  по отношению к отвесу в юго-западном направлении. Старение образцов проводили от января до декабря. С этих образцов были сняты такие же показатели, как и на установленных в камере.

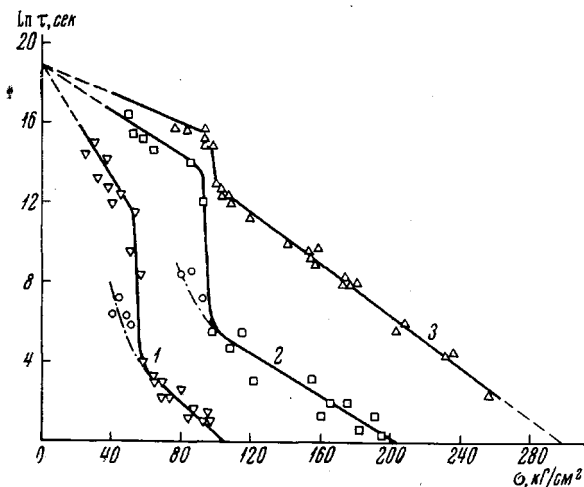


Рис. 1. Зависимость долговечности полиэтилена от механического напряжения при температурах: 1 —  $0^\circ$ ; 2 —  $20^\circ$  и 3 —  $50^\circ$  (— — время до разрушения; - - - время до начала образования шейки)

Для сравнения результатов было испытано по 250 контрольных образцов (в камере и при атмосферных условиях) из полиэтилена высокой плотности, марки П4020В (СССР) ( $[\eta] = 3,27$  при  $105^\circ$  в ксилоле, что отвечает  $M = 140\ 000$ , индекс расплава —  $0,67 \text{ г}$  за 10 мин.).

### Обсуждение результатов

Результаты показали, что зависимость долговечности ПВП-8 от механического напряжения имеет сложный характер, как это видно из рис. 1\*. Максимальное отклонение логарифма долговечности для отдельных образцов от средней величины составляет  $\pm 1,7$ , а среднее отклонение  $\ln \tau$  —  $\pm 0,7$  для напряжений менее  $105 \text{ кг}/\text{см}^2$ ; среднее отклонение  $\ln \tau$  равно  $\pm 0,2$  для напряжений менее  $95 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Было установлено, что эта зависимость, известная из литературы как линейная, в действительности обладает сложным S-образным характером, причем только в некоторых интервалах механического напряжения зависимость  $\ln \tau$  от  $\sigma$  линейна. В области высоких механических напряжений разрушение образцов происходит фактически без деформации (деформация лежит в пределах  $0-2\%$ ). Несмотря на то, что образцы находились при температуре выше точки стеклования, шейки за время разрушения образца не образовывались. Объясняется это, по-видимому, тем, что напряжение в каждом опыте постоянно и прикладывается почти мгновенно (за  $0,1-0,2 \text{ сек}$ ). Следовательно, образование шейки — сложный процесс, который протекает только в определенных

\* Каждая точка на рисунке является средней величиной из 20—40 определений.

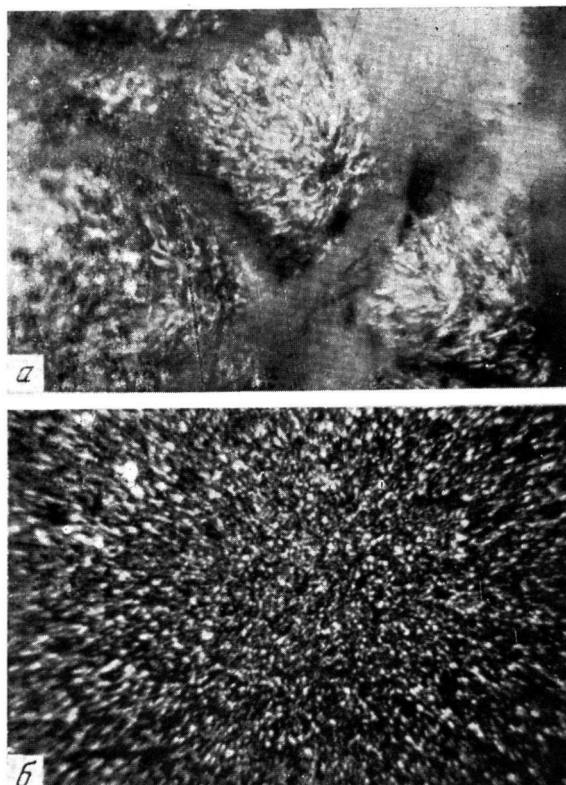


Рис. 7. Кристаллическая структура исходного полиэтилена (а) и после шестимесячного старения в атмосферных условиях (б)

условиях (необходимо сохранять постоянное напряжение в момент образования шейки, которое при изучении прочности на растяжение с постоянной скоростью деформации поддерживается автоматически). При более высоком напряжении разрушение происходит быстрее, чем образуется шейка. Искривление зависимости  $\ln \tau$  от  $\sigma$  при средних напряжениях связано с изменением механизма разрушения, который из хрупкого превращается в вынужденно-эластический. Именно в этой области наблюдается образование шейки. Необходимые для этого напряжения варьируют в пределах от 55—65  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  для температуры 80° и 95—105  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  для тем-

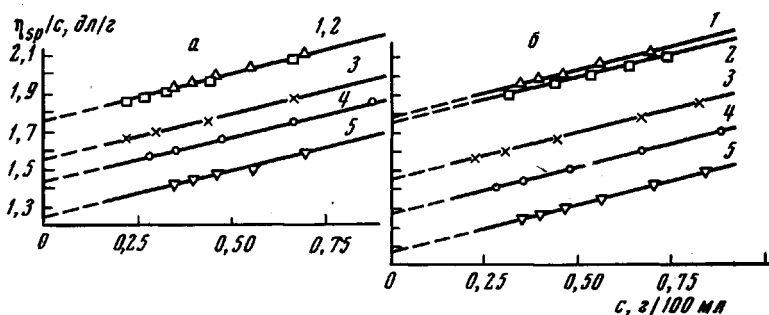


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости растворов полиэтилена в ксилоле при 105° для образцов, выдержанных при 20° в течение одного (а) и трех (б) месяцев:

1 — исходный полиэтилен; 2 — выдержанный без нагрузки; 3 — под напряжением 52; 4 — 71; 5 — 98  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$

пературы 20°, а необходимое время для начала образования шейки экспоненциально нарастает с уменьшением напряжения, что показано на рис. 1 пунктирной линией. При вынужденно-эластической деформации полимера концентрация напряжения в вершинах трещин исчезает, вследствие чего быстро нарастает долговечность. В отличие от этого, исследования Каргина и сотр. [14] показали, что шейка образуется при любых напряжениях. Возможно, это связано с быстрым охлаждением получаемых ими образцов.

Наиболее неожиданна та часть зависимости, которая касается самых низких значений напряжений. Она показывает, что безопасное напряжение не существует, и ПВП, подвергнутый даже минимальным напряжениям, обладает определенной долговечностью. Разрушение образцов в области самых низких напряжений также происходит без заметной деформации, которая при всех случаях составляет не более 2%. Напряжение недостаточно, чтобы произошло образование шейки, но в образцах все же наступают некоторые внутренние изменения, приводящие к их разрушению. ИК-спектры не показывают заметных химических изменений в полимере. Только для образцов, выдержанных продолжительное время в атмосферных условиях, наблюдается усиление линии поглощения в области 1700  $\text{см}^{-1}$ , которая характеризует содержание кетогрупп в ПВП. Однако характеристическая вязкость растворов полиэтилена, находящегося под нагрузкой, уменьшается за одно и то же время пропорционально напряжению, приложенному к образцам. Изменение приведенной вязкости растворов ПВП в ксилоле при 105° для образцов, выдержанных при различных напряжениях, с течением времени дано на рис. 2. Приведенная и характеристическая вязкости резко уменьшаются пропорционально напряжению и времени выдержки образцов под напряжением. Ясно, что механическое напряжение вызывает разрыв макромолекул. На рис. 3 даны интегральные и дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам исходного полиэтилена и полиэтилена, выдержанного в течение трех месяцев при 20° под действием различных растягивающих напряжений. Из приведенных данных видно, что наступает не только изменение среднего мо-

лекулярного веса полиэтилена, но также изменение МВР. Воздействие механических напряжений на макромолекулы осуществляется сравнительно медленно, и поэтому изменения в молекулярном весе наблюдаются только по истечении известного периода времени. При этом быстрее всего и пре-

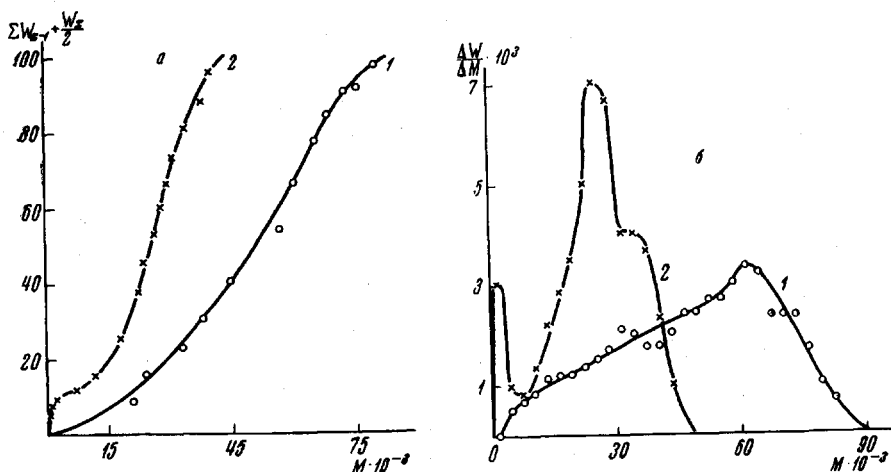


Рис. 3. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые МВР для полиэтилена: 1 — исходный полиэтилен; 2 — выдержанный три месяца под напряжением 98 кг/см<sup>2</sup> при 20°

имущественно разрываются более длинные молекулы, так как на дифференциальных кривых МВР наблюдаются максимумы при более низком молекулярном весе. Изменение молекулярного веса в образцах наступает не только на месте будущего разрушения, но и по всему образцу. Этот факт нельзя объяснить только простым нарастанием трещин согласно теории Гриффитса. Очевидно, под влиянием механиче-

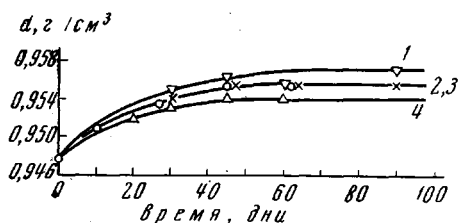


Рис. 4

Рис. 4. Изменение удельного веса полиэтилена с течением времени для образцов, выдержанных под нагрузкой при 20°:

1 — под напряжением 98; 2 — 52; 3 — 71 кг/см<sup>2</sup>; 4 — без напряжения

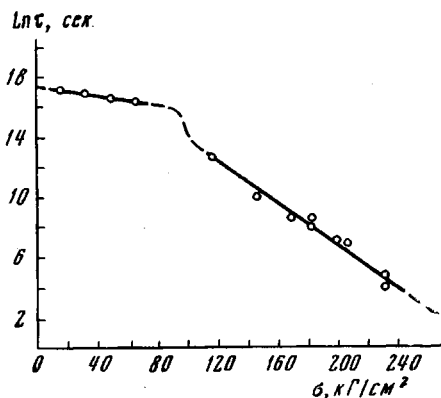


Рис. 5

Рис. 5. Изменение долговечности полиэтилена в атмосферных условиях в зависимости от механического напряжения

ских напряжений в полимерах наступают химические изменения — разрывы макромолекул, которые вызывают появление новых дефектов и трещин. Поскольку разрываются макромолекулы с наиболее высоким молекулярным весом, которые распределены гомогенно в образце, то ясно, что механическое напряжение оказывает действие на весь объем полимера. Этими особенностями механика полимеров существенно отличается от механики других конструкционных материалов. Изменения в молекулярном весе вызывают и соответствующие изменения других свойств. Например,

текучесть расплава полиэтилена, выдержанного в течение трех месяцев при  $20^\circ$  и напряжении  $98 \text{ кг/см}^2$ , возрастает почти в два раза, причем индекс расплава увеличивается до  $1,726 \text{ г/10 мин}$ . Одновременно с уменьшением молекулярного веса наблюдается уплотнение полиэтилена, вероятно, вследствие протекания вторичной кристаллизации. Удельный вес ПВП изменяется в зависимости от напряжения, под которым он находился, как это показано на рис. 4. Чем больше напряжение, тем выше удельный вес.

Аналогично рассмотренному выше происходят изменения в структуре ПВП, подверженного действию различных напряжений в атмосферных условиях (рис. 5). В этом случае, однако, механо-химические процессы наступают быстрее. На практике, в атмосферных условиях ПВП обладает ограниченной долговечностью и в отсутствие механических напряжений. В нашем случае после выдержки в течение одного года изделия сохраняли свою форму и целостность, но покрывались множеством видимых трещин и становились настолько хрупкими, что распадались при малейшей деформации. В связи с этим прочность образцов на растяжение определить не удалось, так как они ломаются в зажимах динамометра. Чем выше напряжение, тем меньше время, за которое наступает это состояние. Удельный вес при этом возрастает от  $0,948$  до  $0,960 \text{ г/см}^3$  в условиях, когда напряжение позволяет достигнуть большой долговечности. Исходные сферолиты превращаются в мелкокристаллическую бесформенную структуру (рис. 7, см. вклейку к стр. 1259). При этом параметры кристаллической решетки меняются, стремясь к постоянным значениям. Например, межплоскостное расстояние полиэтилена непосредственно после формования и отжига образца составляет  $4,73 \text{ \AA}$ , а после двухмесячной выдержки на открытом воздухе равно  $4,53 \text{ \AA}$ , как показано на рис. 6.

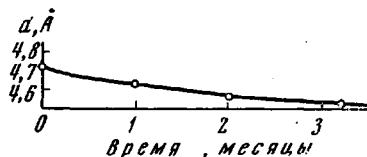


Рис. 6. Изменение межплоскостного расстояния кристаллической решетки полиэтилена, подвергнутого старению в течение двух месяцев при атмосферных условиях

Разрыв макромолекул нельзя предотвратить добавкой веществ, которые обладают термо- или светостабилизирующим действием. Небольшие количества наиболее часто применяемых стабилизаторов — дилаурилтиодипропионата, 2,6-ди-трет.бутила, 4-метилфенола и 4,4'-тио-бис-(6-трет.бутил-крезола) не оказали влияния на процесс деструкции образцов полиэтилена, находящихся под нагрузкой.

Подобный ход температурно-временной зависимости прочности имеет и полиэтилен марки П4020В. Это показывает, что наблюдаемые изменения должны происходить для всех видов ПВП и, вероятно, для всех типов полимеров. Полученные нами результаты противоречат мнению, что воздействие механических напряжений на полимеры — обратимый процесс [15, 16]. Эти результаты показывают также, что нельзя определять эксплуатационный срок службы изделий при малых нагрузках по температурно-временной зависимости, определенной при высоких механических напряжениях.

### Выводы

1. Установлено, что температурно-временная зависимость прочности полиэтилена, представленная в полупологарифмических координатах как функция долговечности от механического напряжения, нелинейна и обладает сложным S-образным характером.

2. Показано, что продолжительное воздействие механических напряжений вызывает разрыв макромолекул. Изменение молекулярного веса при прочих равных условиях пропорционально напряжению. Безопасного механического напряжения для полиэтилена не существует.

3. Уменьшение молекулярного веса под действием механического напряжения сопровождается некоторым изменением межплоскостного расстояния кристаллической решетки, уменьшением прочности на растяжение и повышением плотности.

Химико-технологический институт  
г. София

Поступила в редакцию  
26 III 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Griffith, Phil. Roy Soc., A221, 163, 1921.
2. Г. М. Бартенев, Механика полимеров, 1966, 700; Докл. АН СССР, 133, 341, 1960.
3. А. П. Александров, Вестник АН СССР, 1944, № 7—8, 51.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 105, 751, 1955.
5. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, Изд-во Высшей школы, 1966.
6. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 450, 1961; Физика твердого тела, 4, 2184, 1962.
7. E. Gaube, Kunststoffe, 1959, № 9, 446.
8. W. E. Dukes, British Plastics, 33, 575, 1960.
9. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., 1, 761, 1959.
10. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Пласт. массы, 1961, № 5, 57.
11. Ю. М. Иванов, Высокомолек. соед., 7, 1291, 1965; Механика полимеров, 1966, 92.
12. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Сапфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.
13. F. Bueche, J. Polymer Sci., 24, 189, 1957.
14. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., А9, 288, 1967.
15. Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 53.
16. O. K. Sprigg, W. D. Niegisch, J. Appl. Polymer Sci., 6, 23, 585, 1962.

#### TEMPERATURE-TIME DEPENDENCE OF STRENGTH AND AGING OF POLYETHYLENE

*M. A. Natov, St. V. Vasileva, Vl. St. Kabatvanov*

#### Summary

Temperature-time dependence of polyethylene strength plotted in semilogarithmic coordinates as function of durability of mechanical strength is not linear but has sigmoidal character. Prolonged mechanical action causes rupture of the macromolecule, change of molecular weight being proportional to stress. Safe mechanical stress for polyethylene does not exist. Decrease of molecular weight under mechanical action is accompanied by variation of interplane distance in the lattice, decrease of strength on elongation and increase of density.