

УДК 539.(3 + 107)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
НА ДЛИТЕЛЬНУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ
ПЛОТНОСТИ**

Д. Ф. Каган, А. М. Кнебельман, Л. А. Кантор

Ранее [1] на примере семи полимергомологов полиэтилена высокой плотности (ПВП) был установлен характер влияния его молекулярной структуры на характеристики длительной прочности — длительную пластическую прочность (ДПП) и длительную хрупкую прочность (ДХП).

В частности, было получено экспериментальное подтверждение развиваемых в [2] представлений, согласно которым ДПП практически не зависит, а ДХП существенно зависит от молекулярной структуры ПВП. Вместе с тем, многочисленными работами в области структурной механики показано, что в прочностном поведении полимеров надмолекулярная структура играет не менее важную роль. В частности, установлено, что кратковременные прочностные свойства кристаллических полимеров в той или иной мере зависят от таких показателей надмолекулярной структуры, как плотность ρ (или степень кристалличности α), размеры кристаллитов и сферолитов [3—7]. Естественно ожидать, что и характеристики длительной прочности чувствительны к совокупности структурных показателей. К сожалению, в литературе имеются данные [8—10] по влиянию на длительную прочность ПВП только плотности и степени кристалличности без учета изменения других структурных факторов, роль которых, вероятно, велика и требует специального изучения.

Целью настоящего исследования, проводимого в рамках изучения влияния надмолекулярной структуры на длительную прочность ПВП, типичного представителя кристаллических полимеров, было определить номенклатуру показателей надмолекулярной структуры, которые оказывают существенное влияние на ДПП и ДХП и, следовательно, в совокупности должны входить в аттестацию материала изделий конструкционного назначения из ПВП.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил ПВП со следующими характеристиками: индекс расплава 0,31 г/10 мин, средневязкостный молекулярный вес 160 000, полидисперсность 34,7, влажность 0,08%, зольность 0,017%. Надмолекулярную структуру полимера варьировали путем термообработки образцов с первичной оценкой достигаемого эффекта по изменению плотности и кратковременных прочностных показателей. В результате для исследования было выбрано четыре режима термообработки (табл. 1).

Для количественного описания надмолекулярной структуры исследуемых образцов использовали характеристики, которые по данным [5—7, 11] являются независимыми: плотность (степень кристалличности), эффективный размер кристаллитов и средний диаметр сферолитов.

α вычисляли по формуле

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_{\text{ам}}}{\rho_{\text{кр}} - \rho_{\text{ам}}} \cdot \frac{\rho}{\rho_{\text{кр}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где ρ — плотность образца при 20°, определенная гидростатическим методом в водно-спиртовом растворе, $\rho_{\text{ам}}$ и $\rho_{\text{кр}}$ — плотности аморфных и кристаллических участков полиэтилена соответственно, по данным [12], принятые равными 0,880 и 1,000 г/см³.

Эффективный размер кристаллитов L определяли по рентгеновским дифрактограммам, снятых на дифрактометре УРС-50И с медным катодом в диапазоне углов 20° от 35 до 38°. Эталоном служило кристаллическое вещество — уротропин. L рассчитывали по формуле Шеррера [13].

$$L = \frac{0,9\lambda}{\cos \theta_{\text{пп}} \sqrt{\Delta^2(2\theta_{\text{пп}}) - \left[\frac{\cos \theta_{\text{уп}}}{\cos \theta_{\text{пп}}} \right]^2}}, \quad (2)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$); $\theta_{\text{пп}}$ и $\theta_{\text{уп}}$ — углы, соответствующие рефлексам на дифрактограмме от кристаллографической плоскости

Таблица 1

Режимы термообработки исходного образца ПВП

Режим термообработки, №	Тип термообработки	Температура, °C	Продолжительность, часы	Скорость охлаждения, град/мин
1	Отжиг	135	4	~0,3
2	Закалка	135	4	>50
3	Отжиг	120	5	~0,3
4	Двухстадийная термообработка			
	Закалка	135	4	>50
	Отжиг	120	5	~0,3

[002] для полиэтилена и уротропина соответственно ($\theta_{\text{пп}} = \theta_{\text{уп}} \approx 18^\circ$); $\Delta(2\theta_{\text{пп}})$ и $\Delta(2\theta_{\text{уп}})$ — полуширина рефлекса для исследуемого образца и уротропина соответственно, выраженная в радианах.

Средний диаметр сферолитов D находили по методу Джейффриса [14], используя в качестве выборки поле на микрофотографии* в виде квадрата со стороной $l \geq 50 \text{ мк}$

$$D = \frac{l}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

где n — число сферолитов в выборке.

Исследование прочностных свойств включало кратковременные испытания на растяжение (скорость растяжения 100 $\text{мм}/\text{мин}$, 20°) и длительные статические стендовые испытания (постоянное растягивающее напряжение, 80°). Для обоих видов прочностных испытаний применяли образцы в форме двухсторонней лопатки, которые вырубали из прессованных пластин толщиной $2 \pm 0,2 \text{ мм}$. Конструкция стенда, снаоженного кулачковыми устройствами для поддержания в образцах постоянного растягивающего напряжения, и методика испытания на длительную прочность описаны в [15]. Температура испытаний (80°) была принята с таким расчетом, чтобы, не вызывая существенного изменения надмолекулярной структуры материала, получить хрупкий разрыв за сравнительно короткий срок. Испытания проводили в диапазоне напряжений 50—135 $\text{kG}/\text{см}^2$, охватывающем области как пластического, так и хрупкого разрыва. Контрольное определение структурных характеристик исходного и термообработанных образцов ПВП после выдержки без нагрузки при температуре испытания в течение 2000 час., т. е. периода, превышающего наибольшую экспозицию испытания, показало, что изменение надмолекулярной структуры при принятых условиях испытания несущественно.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в полулогарифмических координатах представлены диаграммы длительной прочности исходного и термообработанных материалов (опытные точки не нанесены на график во избежание его загромождения). Как видно из рисунка, форма кривых длительной прочности, отвечающих пластическому и хрупкому разрушению, не меняется после термообработ-

* Микроскопическое исследование надмолекулярной структуры было выполнено сотрудником лаборатории долговечности А. Л. Бдовиной.

ки. Это дает основание, как и ранее [1], «пластические» ветви и динверсионные участки* «хрупких» ветвей описать экспоненциальным уравнением

$$\tau = A e^{-\delta \sigma}. \quad (4)$$

где τ — время до появления шейки или хрупкого разрыва, σ — растягивающее напряжение, A и δ — параметры уравнения, численные значения которых приведены в табл. 2 **.

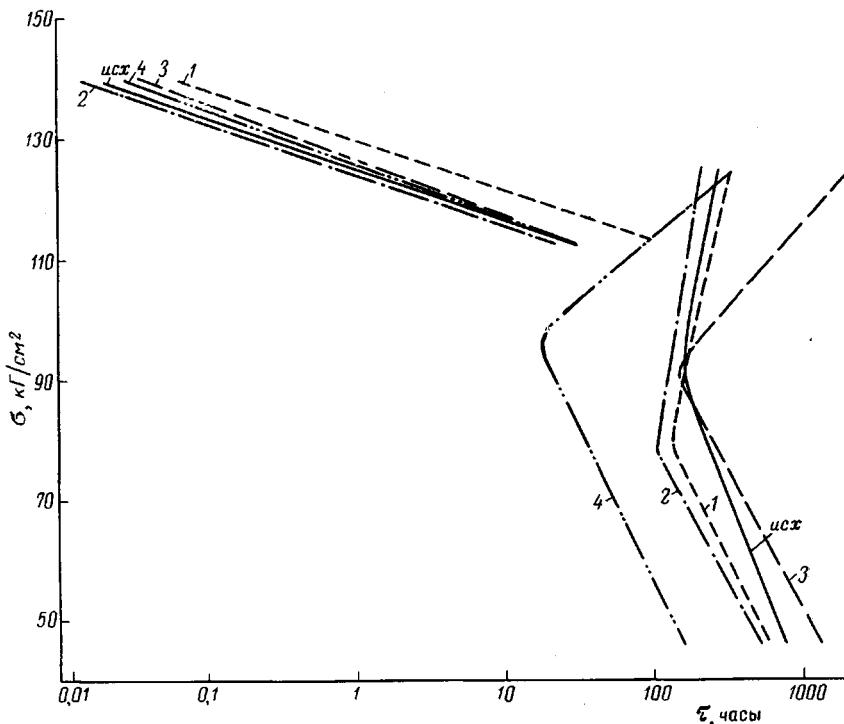


Рис. 1. Диаграмма длительной прочности исследуемых образцов ПВП при 80° (цифры у кривых указывают номер режима)

Рис. 1 показывает также, что термообработка приводит к изменению положения кривых длительной прочности как на участке пластического, так и хрупкого разрушения. Поскольку характеристическая вязкость и, следовательно, молекулярная структура ПВП после термообработки не претерпели изменений, наблюдаемый эффект, как видно из рис. 2 и табл. 3, можно целиком отнести за счет изменения надмолекулярной структуры полимера.

Примечательно, что последовательность расположения материалов по ДПП и ДХП оказалась различной, причем диапазон изменения ДХП значительно шире. Это свидетельствует в пользу представления о принципиальном различии между механизмами пластического и хрупкого разрушения, а также о более высокой структурной чувствительности ДХП [2]. Поэтому, переходя к анализу влияния надмолекулярной структуры на длительную прочность, целесообразно рассмотреть его для каждой из этих характеристик длительной прочности в отдельности.

* Имеются в виду, как и в [15], участки кривых ДХП, где долговечность падает с ростом напряжения.

** Параметры A и δ , как и параметры последующих уравнений, рассчитывали методом наименьших квадратов. Доверительные интервалы определяли для уровня значимости 0,95.

Наибольшая ДХП наблюдается у материала, обработанного по режиму 3. Действительно, отжиг при 120° — температуре максимальной интенсивности вторичной кристаллизации ПВП [16] — с последующим медленным охлаждением обеспечивает получение наиболее упорядоченной структуры. Образуется материал с высокой степенью кристалличности, крупными кристаллитами и мелкими однородными четко выраженным сферолитами

Таблица 2

Параметры уравнения (1) для исходного и термообработанных образцов ПВП

Режим термообработки, №	«Пластическая» ветвь			«Хрупкая» ветвь (доинверсионный участок)		
	$\lg A_{\Pi}$	$\delta_{\Pi}, \text{ см}^2/\text{kG}$	Коэффициент корреляции	$\lg A_x$	$\delta_x, \text{ см}^2/\text{kG}$	Коэффициент корреляции
Исходный	$14,63 \pm 4,75$	$0,268 \pm 0,088$	0,86	$3,58 \pm 0,44$	$0,0354 \pm 0,0146$	0,74
1	$15,34 \pm 8,13$	$0,272 \pm 0,133$	0,77	$3,64 \pm 0,82$	$0,0444 \pm 0,0274$	0,65
2	$14,27 \pm 4,62$	$0,265 \pm 0,083$	0,80	$3,68 \pm 0,77$	$0,0493 \pm 0,0261$	0,70
3	$13,41 \pm 6,77$	$0,244 \pm 0,122$	0,69	$4,11 \pm 0,44$	$0,0497 \pm 0,0139$	0,80
4	$13,93 \pm 5,14$	$0,254 \pm 0,092$	0,69	$3,09 \pm 0,23$	$0,0449 \pm 0,0074$	0,92

тами (рис. 2, г и табл. 3). Формирование такой структуры можно объяснить тем, что в диапазоне температур, приближающихся к температуре плавления, плавятся мелкие, наименее упорядоченные кристаллиты и за счет образующегося и существовавшего аморфного материала растут более крупные кристаллиты [11, 17, 18]. Такой механизм вторичной кристалли-

Таблица 3

Основные структурные характеристики и значения предела текучести исходного и термообработанных образцов ПВП

Режим термообработки, №	$[\eta], \text{ д.н./г}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$a, \%$	$L, \text{ \AA}$	$D, \text{ мк}$	Характеристика сферолитной структуры (однородной)	σ_T	
							среднее значение, $\text{kG}/\text{см}^2$	коэффициент вариации, %
—	2,90	0,9491	67,0	163	3	Нечетко выраженная	252	1,5
1	2,88	0,9587	73,5	226	8	Четко выраженная*	309	1,2
2	2,90	0,9462	65,1	157	3	Нечетко выраженная	234	1,1
3	2,92	0,9533	69,9	225	5	Четко выраженная	263	2,5
4	2,87	0,9526	69,4	200	5	То же	255	4,7

* Не однородная.

зации, по-видимому, приводит к наиболее равномерному распределению плотности и, соответственно, напряжений в объеме материала. Этот эффект, а также, видимо, и снятие внутренних напряжений, благоприятствуют повышению сопротивления материала хрупкому разрушению.

Термообработка по режиму 1 приводит к некоторому снижению ДХП. В результате выдержки материала при температуре несколько выше температуры плавления с последующим медленным охлаждением происходит рост всех трех структурных показателей (табл. 3). Увеличение размера кристаллитов и плотности можно считать положительным эффектом, так как оно свидетельствует о снижении доли неупорядоченного материала.

Напротив, рост диаметра сферолитов, а также увеличение их неоднородности (ср. рис. 2, *a* и *б*), ухудшают распределение напряжений в объеме материала и, следовательно, оказывают на ДХП отрицательное влияние. Последний эффект здесь, видимо, является преобладающим.

Еще большее снижение ДХП наблюдается при закалке, когда условия кристаллизации благоприятствуют образованию мелких, нечетко выра-

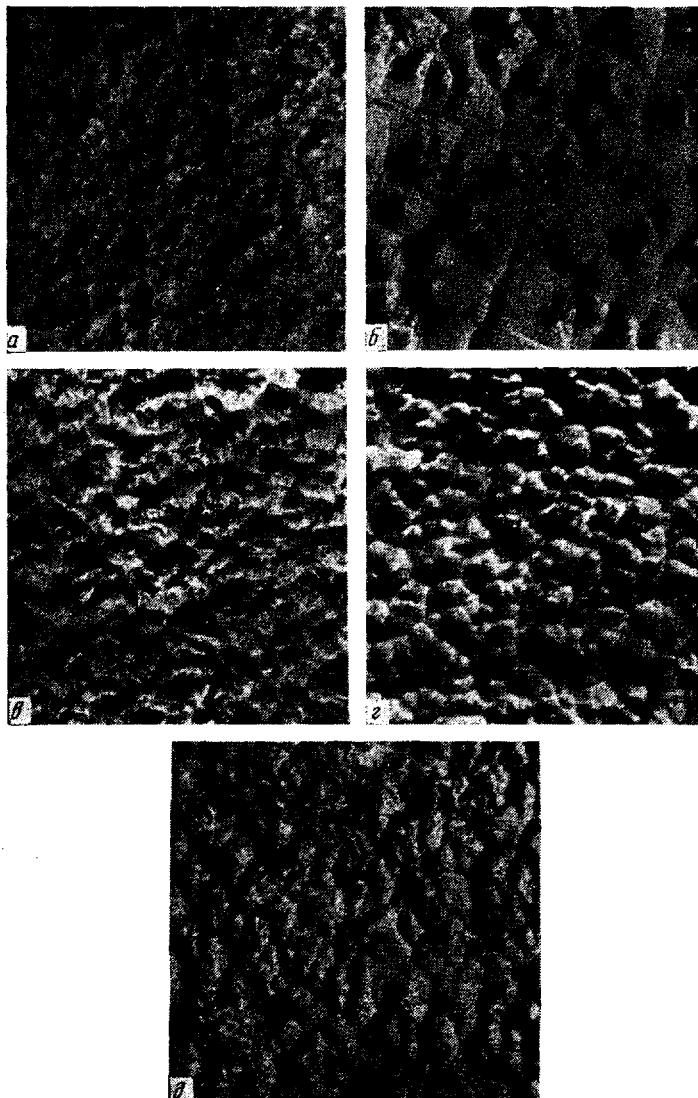


Рис.2. Микрофотографии структуры исследуемых материалов:
а — исходный; *б* — режимы 1, *в* — 2, *г* — 3, *д* — 4

женных сферолитов (рис. 2, *в*). Падение плотности (степени кристалличности) и некоторое снижение размера кристаллитов (табл. 3) свидетельствует о большой доле неупорядоченного материала. Поэтому, несмотря на то, что закаленный материал имеет мелкосферолитную структуру, способствующую равномерному распределению напряжений, низкий уровень упорядоченности перекрывает этот положительный эффект.

Минимальная ДХП оказалась у материала, обработанного по режиму 4, хотя по всем регистрируемым показателям он приближается к материалу

с наиболее высокой ДХП (табл. 3). Это можно объяснить следующим образом. При отжиге закаленного образца, так же как и исходного, происходит плавление наиболее дефектных мелких кристаллитов. За счет образующегося и существовавшего ранее аморфного материала идет процесс повышения упорядоченности более крупных, менее дефектных, кристаллитов (рост их толщины, уменьшение дефектов). Однако в случае закаленного образца, наряду с указанным процессом, сильно выражен другой процесс: формирование из неупорядоченного материала новых кристаллитов. В пользу такого представления свидетельствует появление второго пика или плато на термограммах плавления, полученных с помощью дифференциального калориметра [7, 18] или поляризационного микроскопа [18] соответственно. При этом некоторые полимерные цепи становятся объектом конкуренции соседних растущих кристаллитов, в результате чего могут возникнуть большие внутренние напряжения. Естественно предположить, что существование двух процессов вторичной кристаллизации приводит к увеличению неоднородности кристаллитов по размерам, более неравномерному распределению плотности и появлению напряжений на границах сферолитов. Об этом косвенно свидетельствует самый высокий относительный разброс значений предела текучести σ_t у материала, обработанного по режиму 4 (табл. 3).

Таким образом, степень неоднородности материала играет существенную роль в его сопротивлении хрупкому разрушению. Для нахождения аналитического выражения, описывающего связь ДХП со структурными показателями, необходимо знать не только средние значения, но и дисперсию и другие существенно значимые центральные моменты распределения значений структурных показателей. К сожалению, существующие методы исследования надмолекулярной структуры полимеров не дают такой информации.

Для оценки роли каждого структурного показателя сопоставим исследуемые материалы попарно. Сравнение исходного и обработанного по режиму 2 образцов, которые имеют практически одинаковый размер кристаллитов и сферолитов, свидетельствует о положительном влиянии плотности на ДХП. Из сравнения материалов, обработанных по режимам 1 и 3, видно, что увеличение диаметра сферолитов приводит к значительному снижению ДХП, несмотря на противоположное влияние плотности, которая у первого из этих материалов выше. Более высокое значение ДХП у образца, обработанного по режиму 3, по сравнению с исходным, несмотря на то, что первый имеет более крупные сферолиты, не может быть отнесено только за счет увеличения плотности. Очевидно, большая ДХП в данном случае обусловлена также и более крупными кристаллитами. Аналогичный вывод вытекает из сопоставления образцов, обработанных по режимам 1 и 2.

Таким образом, совместный анализ данных по длительной прочности и надмолекулярной структуре исследуемых образцов ПВП показывает, что ДХП связана не с одним из принятых структурных показателей, а с их совокупностью. Что касается дифференцированной оценки роли каждого из них, то можно сказать, что существует явная тенденция к увеличению ДХП с ростом плотности и размера кристаллитов и уменьшением диаметра сферолитов. Следовательно, все три характеристики должны быть включены в перечень номенклатурных показателей материала конструкционных изделий из ПВП.

В отличие от ДХП, ДПП оказалось возможным связать с одним из трех структурных показателей, рассматриваемых как независимые, а именно с плотностью

$$\sigma_t = a + b\rho, \quad (5)$$

где $\sigma_t = \ln A_n/\delta_n$ — изохронный параметр, соответствующий напряжению при долговечности 1 час, a и b — параметры уравнения: $a =$

$= -289 \pm 110 \text{ кГ/см}^2$, $b = 436 \pm 115 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{г}$ (коэффициент корреляции уравнения $-0,975$). Учитывая, что диапазон изменения плотности, достигаемый при термообработке ПВП, сравнительно узок, полученные соотношения не следует распространять за его пределы.

Сравнение данных по плотности и пределу текучести, приведенных в табл. 3, показывает, что связь между ними может быть описана аналитическим уравнением, аналогичным (5)

$$\sigma_t = c + d\rho, \quad (6)$$

где c и d — параметры уравнения, для данных условий определения предела текучести равные: $c = -5130 \pm 2060 \text{ кГ/см}^2$, $d = 5660 \pm 2160 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{г}$ (коэффициент корреляции уравнения $-0,952$).

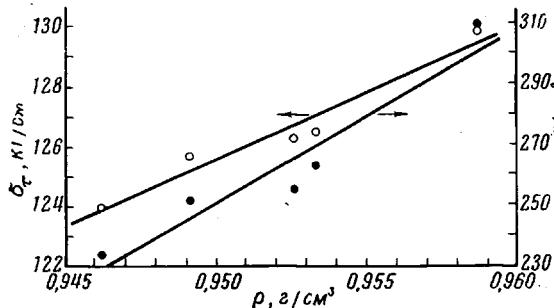


Рис. 3. Зависимость σ_t и σ_1 от ρ

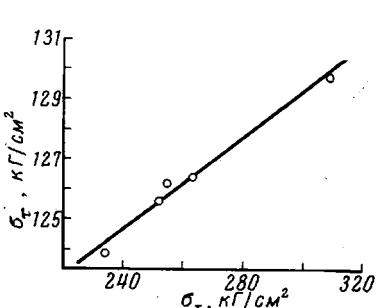


Рис. 4. Корреляционная связь между ДПП и σ_t исследуемых образцов ПВП

Из сопоставления уравнений (5) и (6), справедливость которых иллюстрирует рис. 3, следует, что между ДПП и пределом текучести существует корреляционная связь в виде

$$\sigma_1 = m + n\sigma_t, \quad (7)$$

где $m = a - bc/d$; $n = b/d$. Графически эта зависимость представлена на рис. 4. Полученное соотношение подтверждает высказанное ранее [2] предположение, что между ДПП и σ_t существует корреляционная связь, в силу которой последний показатель может служить косвенной оперативной мерой ДПП.

Выходы

1. Показано, что термообработка приводит к существенному изменению надмолекулярной структуры и длительной прочности полиэтилена высокой плотности (ПВП).

2. Установлено, что влияние надмолекулярной структуры ПВП на длительную пластическую прочность (ДПП) и длительную хрупкую прочность (ДХП) неодинаково. Это свидетельствует о принципиальном различии между механизмами пластического и хрупкого разрушения этого полимера.

3. Установлен характер влияния плотности (степени кристалличности), размера кристаллитов и диаметра сферолитов на обе характеристики длительной прочности ПВП. Показано, что ДХП является более структурночувствительной характеристикой, чем ДПП.

4. Выявлено существование корреляционной связи между ДПП и пределом текучести ПВП.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Кнебельман, Л. А. Кантор, Д. Ф. Каган, Высокомолек. соед., **A12**, 2746, 1970.
2. Д. Ф. Каган, Л. А. Кантор, А. М. Кнебельман, Механика полимеров, 1969, 1135.
3. Г. Ф. Квятковская, Диссертация, 1969.
4. В. В. Лапшин, И. В. Ситникова, В. Н. Рябченков, А. П. Лихобабенко, Пласт. массы, 1965, № 5, 22.
5. В. В. Коврига, Р. Г. Гумен, И. Г. Кузнецова, Сб. трудов по инженерной механике полимеров и применению пластмасс в промышленности, Тбилиси, 1969.
6. Р. Г. Гумен, Л. Г. Казарян, В. В. Коврига, Пласт. массы, 1970, № 6, 40.
7. J. J. Dictl, Gummi — Asbest — Kunststoffe, **22**, 35, 130, 185, 1969.
8. P. Hittmaier, R. Ullmann, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 1, 1962.
9. R. A. Isakson, S. Newman, R. J. Clark, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 515, 1963.
10. E. Gaubé, Kunststoffe, **49**, 446, 1959.
11. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 353, 1967; **A11**, 2516, 1969.
12. H. Hendus, G. Schnell, Kunststoffe, **51**, 69, 1961.
13. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961.
14. Е. В. Панченко, Ю. А. Саков, Г. В. Попов, Б. И. Кример, М. Я. Цвиллинг, Лаборатория металлографии, Металлургиздат, 1967.
15. Л. А. Кантор, Диссертация, 1968.
16. Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., **A11**, 2129, 1969.
17. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **C9**, 61, 1965.
18. R. S. Schotland, M. D. Inskeep, K. P. O'Brien, Polymer Preprints, **9**, 1219, 1968.

STUDY OF THE EFFECT OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE ON THE LONG-TERM STRENGTH OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE

D. F. Kagan, A. M. Knebel'man, L. A. Kantor

Summary

A study has been made of the short- and long-term strength properties of some high-density polyethylene samples heat-treated under different conditions. The role of the main supermolecular structure parameters (density, crystallinity, size of crystallites and diameter of spherulites) in the behavior of polymer under long-term static loading has been assessed. The resistance of polymer to necking at constant stress has been shown to correlate with the yield point.
