

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ДЛИТЕЛЬНУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев

Применение полимеров в изделиях выдвигает в число актуальных проблему изучения связи длительных характеристик (длительной прочности) с молекулярным строением полимеров. Данная работа посвящена изучению связи между молекулярным строением линейного частично-кристаллического полимера — полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и его длительной прочностью.

Объектами изучения служили образцы ПЭВП, охватывающие диапазон средне-вязкостных молекулярных масс $\bar{M}_v=3 \cdot 10^4-3,2 \cdot 10^5$. Характеристики молекулярных параметров приведены в таблице [1].

Длительную прочность изучали по описанной в [2] методике при постоянном растягивающем напряжении, температуре 70° , в среде 20%-ного водного раствора ПАВ ОП-10. Образцы для испытаний в форме двухсторонней лопатки с размерами $25 \times 5 \times 1$ мм³ вырубали из пластин, отпрессованных по стандартному режиму.

С целью получения кривой долговечности выбирали несколько уровней напряжений, при которых регистрировали время до разрушения образца. Для каждого уровня напряжений испытывали не менее пяти образцов. В процессе опытов вели визуальное и фотонаблюдения за образованием и кинетикой роста трещин; результаты этих исследований описаны в [3, 4].

На рис. 1 показаны кривые долговечности τ образцов ПЭ 6,11 и 14 (таблица). Подобные изотермы длительной прочности характерны для

Долговечность и молекулярные параметры исследованных партий ПЭВП

Образец, №	τ_0 , часы	ПТР, г/10 мин	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	43,50	0,86	320	31	191	6,0
2	12,00	1,80	160	23	128	5,6
3	10,75	0,55	166	20	180	9,0
4	10,70	0,01	210	96	218	2,3
5	10,15	0,50	210	28	205	7,5
6	6,90	0,68	200	16	260	16,0
7	5,50	1,62	160	19	190	10,0
8	5,05	1,44	157	14	196	14,0
9	3,35	0,08	114	61	113	1,9
10	2,95	3,20	153	13	154	12,0
11	1,70	6,60	90	18	97	5,4
12	1,40	4,18	97	19	110	5,8
13	0,65	20,30	30	—	—	—
14	0,30	50,00	50	16	60	3,8

всех исследованных образцов ПЭ за исключением образцов с узким ММР (образцы 4 и 9 с полидисперсностью $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,3$ и $1,8$ соответственно), для которых в обследованном диапазоне напряжений, практически одинаковым для всех образцов, отмечена меньшая кривизна изотерм длительной прочности.

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов [5, 6] позволила аппроксимировать изотермы долговечности образцов ПЭ, имеющие одинаковую форму вогнутой кривой, ломаной с двумя линейными ветвями, что показано на рис. 1. Прямые характеризуют крутопадающий и пологий участки изотермы длительной прочности. Для первого участка (малые долговечности) характерно образование большого количества визуально наблюдаемых трещин и последующее перерастание одной из них в магистральную, которая ведет к образованию «шейки»; разрыв образца происходит с образованием шейки неправильной формы. Для второго участка (большие долговечности) характерно обра-

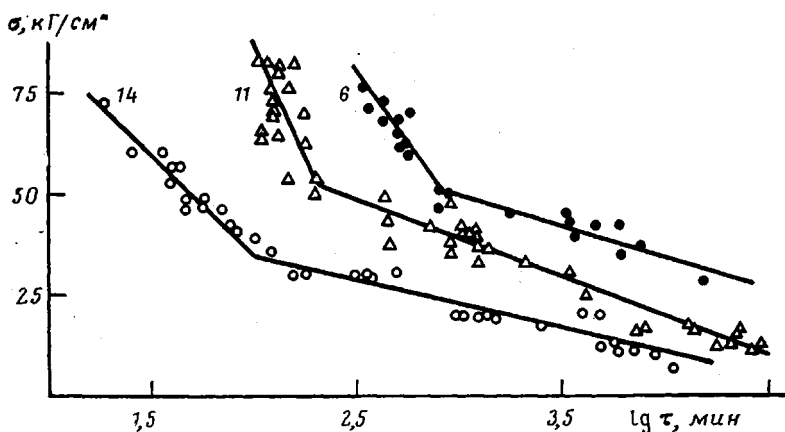


Рис. 1. Кривые долговечности ПЭВП при 70°. Цифры у кривых — номера образцов в таблице

зование одной трещины, являющейся причиной разрыва образца без образования шейки. Относительное время жизни образца до образования такой трещины для второго участка (особенно при значительных долговечностях) гораздо больше, чем для первого.

Сопоставляя различные эффективные значения энергии активации, разный характер трещинообразования и разрушения и существенно различные значения инкубационного периода формирования трещин, можно сделать вывод о наличии по крайней мере двух различных механизмов разрушения ПЭ в обследованном диапазоне напряжений. В результате действия нагрузки и повышенной температуры материал образца претерпевает изменения в основном при больших долговечностях [7]. В нем накапливаются микроразрушения [8], что и отражается на изменении характера разрушения при больших долговечностях, в отличие от малых, когда существенного накопления микроразрушений не происходит. Таким образом, при изучении процесса разрушения при больших временах необходимо учитывать кинетику накопления разрушений в ПЭ [8]. Наличие двух характерных участков на изотерме длительной прочности ПЭВП указывает на различную зависимость долговечности при больших и малых уровнях напряжений от исходных молекулярных характеристик образца. В таблице представлены данные по долговечности и молекулярным параметрам исследованных образцов ПЭ. Через τ_{70} обозначена долговечность ПЭ при растяжении в среде 20%-ного водного раствора эмульгатора ОП-10 при 70° и напряжении $\sigma = 70 \text{ кг/см}^2$ [2].

Рассмотрим зависимость долговечности от показателя текучести расплава (ПТР) (рис. 2). Анализ экспериментальных данных показал, что существует сильная зависимость долговечности от показателя текучести расплава при малых индексах расплава и слабая — при больших. Однако из таблицы видно, что результаты для образцов ПЭ 4 и 9 резко выпадают. Этот факт, так же как и отмеченная выше меньшая кривизна изотерм длительной прочности образцов 4 и 9, связан, по-видимому, с узким ММР этих образцов ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,3$ и 1,85).

Проанализируем экспериментальные данные для образцов 4 и 5 с одинаковым \bar{M}_w . Эти образцы имеют одинаковую долговечность при существенно разных \bar{M}_n ($96 \cdot 10^3$ и $28 \cdot 10^3$), что свидетельствует об отсутствии корреляции между долговечностью и среднечисленной ММ. В пользу такого вывода свидетельствует сравнение результатов, полученных также для образцов 9, 11 и 12, для которых характерно монотонное увеличение долговечности с ростом \bar{M}_w , а резкое увеличение \bar{M}_n у образца 9 не оказывает влияния на его долговечность. Учитывая сказанное, искали связь между долговечностью и значением \bar{M}_w . Поскольку значения \bar{M}_w и \bar{M}_n

для ряда исследованных образцов отличаются незначительно, а \bar{M}_v является характеристикой, поддающейся оперативному определению, была рассмотрена зависимость $\tau_{70} = f(\bar{M}_v)$. На рис. 3 в двойных логарифмических координатах показана зависимость долговечности от средневязкостной ММ. Она подчиняется уравнению

$$\tau_{70} = A \bar{M}_v^{2,5}, \quad (1)$$

где A — параметр, определяемый из эксперимента.

Обращает на себя внимание тот факт, что зависимость $\lg \tau_{70} - \lg \bar{M}_v$ одинака для всех испытанных образцов, в том числе для образцов 4 и 9 с узким ММР; в то же время результаты опытов для этих образцов не описываются общей кривой $\tau_{70} - \text{ПТР}$, справедливой для всех остальных образцов в таблице.

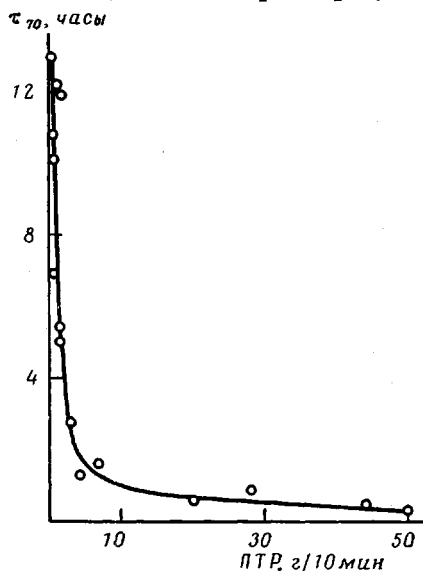


Рис. 2. Зависимость долговечности от показателя текучести расплава

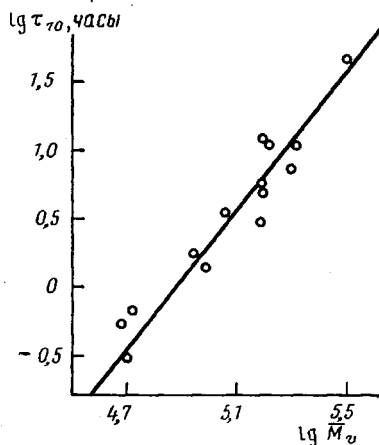


Рис. 3. Зависимость долговечности от \bar{M}_v

Проанализируем, при каких условиях экспериментальные данные для образцов 4 и 9 удовлетворяли бы полученной зависимости $\tau_{70} - \text{ПТР}$: 1) при увеличении τ_{70} при данном показателе текучести расплава в 15–20 раз, однако подобное допущение противоречит справедливости уравнения (1); 2) при увеличении в 15–20 раз ПТР. При выполнении последнего условия (сохранив \bar{M}_v прежним) получим образцы с различными кривыми ММР и одинаковой долговечностью. Результаты проведенного анализа свидетельствуют о том, что образцы ПЭВП с одной и той же долговечностью могут обладать качественно различными кривыми ММР.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
4 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Карасев, И. А. Андреева, Н. М. Домарева, К. Н. Косматых, М. Г. Карасева, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., А12, 1127, 1970.
2. В. В. Матвеев, Пласт. массы, 1976, № 12, 41.
3. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, В. В. Щербак, Физико-химич. мех. материалов, 1972, № 2, 28.
4. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, В. В. Щербак, Физико-химич. мех. материалов, 1972, № 5, 65.
5. А. Хальд, Математическая статистика с техническими приложениями, Изд-во иностр. лит., 1956.
6. Л. Н. Большев, В. Н. Смирнов, Таблицы математической статистики, Изд-во АН СССР, 1956.
7. А. Я. Гольдман, М. А. Мартынов, П. А. Ильченко, Механика полимеров, 1972, 519.
8. А. Я. Гольдман, С. Я. Хайкин, Механика полимеров, 1976, 236.