

УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. Ю. М. Бойко, В. В. Коврига, А. Я. Гольдман,
Г. Д. Мясников

**РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ,
УПРОЧНЕННОМ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССАХ**

Проведено систематическое исследование релаксации напряжения при растяжении материалов на основе ПЭ, полученных методом ориентационной кристаллизации, и исходного ПЭ. С ростом степени вытяжки происходит усиление относительного (и, тем более, абсолютного) релаксационного перепада напряжения, несмотря на возрастание кратковременных свойств. Сопоставлены релаксационные свойства гаммы ориентированных материалов на основе ПЭ, полученных в различных технологических процессах ориентационного упрочнения (ориентационная вытяжка, ориентационная кристаллизация, гидроэкструзия, гель-технология, специальное литье под давлением, холодная прокатка). При различиях исходных кратковременных свойств материалы характеризуются близким и высоким относительным релаксационным перепадом напряжения как для ориентированного, так и для исходного ПЭ. Определена температурная область наиболее интенсивного протекания релаксационных процессов в ориентационно закристаллизованном ПЭ.

Разработанные в последнее время технологические методы получения высокопрочных, высокомодульных полимерных материалов на основе гибкоцепных полимеров, особенно ПЭ, позволяют достичь близких к теоретическим значений модуля упругости и прочности [1]. Наряду с этим принципиальное значение представляет собой возможность поддержания высоких механических показателей в процессе длительной эксплуатации при использовании данных материалов в качестве армирующих.

В литературе имеются отдельные данные по исследованию релаксационных свойств такого рода материалов на примере экспериментов по ползучести [2–4]. Комплексный же анализ релаксационных свойств этих материалов, в частности полученных методом ориентационной кристаллизации (ОК) [5], в настоящее время отсутствует. Цель настоящей работы – исследование длительных релаксационных свойств ПЭ, полученного методом ориентационной кристаллизации – ПЭ(ОК) [5] – по кривым релаксации напряжения при растяжении в широком диапазоне температур T , уровней заданной деформации ϵ_0 , степеней вытяжки λ и сопоставлении этих свойств со свойствами ПЭВП с $\lambda=1$; гаммы высокопрочных, высокомодульных материалов, полученных другими методами ориентационного упрочнения: ориентационной вытяжкой [6], гель-технологией [7, 8], гидроэкструзией [9], специальным литьем под давлением [10], холодной прокаткой [11].

Образцы ПЭ (ОК) (полоски толщиной 0,280–0,420 мм и шириной 4,6–7,1 мм) со значениями $\lambda=5,5; 7,5; 9,1; 10,9$ и 12,2 получали на основе ПЭВП марки 276-73 (ГОСТ 16338-85).

Эксперимент проводили на универсальной разрывной машине «Цвик», оснащенной термокриокамерой «Брабендер» в интервале температур $-50\dots+120^\circ$. Точность поддержания температуры составляла $\pm 1^\circ$. Скорость деформирования $\dot{\epsilon}$ до значения усилия, соответствующего заданной деформации растяжения (1; 2,5; 5; 7; 10; 15; 20%), равна $0,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Среднее значение усилия определяли из эксперимента по растяжению с использованием щуповых датчиков деформаций индукционного типа для пяти параллельных образцов. Расстояние между зажимами разрыв-

Таблица 1

Характеристики образцов

λ	E , МПа	σ , МПа	ε	ρ , кг/м ³	K	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	1070	—	—	952,0	0,50	178	16	11,1
5,5	3600	200	94	957,5	0,54	160	15	10,7
7,5	4600	250	57	960,5	0,55	—	—	—
9,1	5700	300	41	961,5	0,57	—	—	—
10,9	6200	320	30	962,0	0,60	—	—	—
12,2	7100	370	13	962,0	0,65	156	16	9,8

Примечание. Механические свойства оценивали при 20° и $\dot{\epsilon}=4 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Значения ММ определяли методом ГПХ [14]; ρ — методом флотационного титрования по ГОСТ 15139-69 (СТ СЭВ 891-78); K — методом рассеяния рентгеновских лучей в больших углах [13].

ной машины составляло 50 мм, продолжительность эксперимента по релаксации 10³ с.

Если погрешность определяемого значения релаксирующего напряжения, возникающая вследствие податливости силового контура разрывной машины, превышала 1%, в релаксационные кривые вносили поправки по методике [12].

Как следует из характеристик образцов, приведенных в табл. 1, существенный рост механических показателей (модуля упругости и прочности) с увеличением λ сопровождается возрастанием кристалличности и плотности. Улучшение кратковременных свойств ориентационно упрочненных гибкоцепных полимеров с ростом степени вытяжки также отмечалось в работах [1, 6, 9].

Следующим этапом изучения механических свойств такого рода материалов является исследование релаксации напряжения во времени. Для анализа релаксационных свойств на основе экспериментальных данных первоначально были определены значения обратной величины относительного релаксационного перепада [15]: $1/\beta = \sigma_0 / (\sigma_0 - \sigma_k)$, где σ_0 — начальное напряжение, σ_k — значение напряжения после 10³-секундной релаксации. Как следует из температурных зависимостей параметра $1/\beta$ (рис. 1), для ПЭ(ОК) наблюдается усиление интенсивности релаксации напряжения с ростом λ , что справедливо для всех значений заданной деформации. Данный факт свидетельствует об особенности реакции этих материалов на механическую нагрузку и заключается в их эффективном сопротивлении быстрым нагрузкам [16] и слабом — медленным. Из данных рис. 1 также следует, что диапазоны изменения значений $1/\beta$ неориентированных образцов ($\lambda=1$), с одной стороны, и упрочненных, с другой — совпадают. Это означает, что хотя в процессе ориентационной кристаллизации происходит возрастание кратковременных свойств на десятичный порядок и выше, одинаковые диапазоны изменения параметра $1/\beta$ для изотропного и ориентированных материалов позволяют предположить, что скорость протекания релаксационных процессов определяется природой молекулярной цепи.

Температурные зависимости $1/\beta$ (рис. 1) выявляют область температур вблизи 0° для ПЭ(ОК) как область наиболее интенсивной релаксации напряжения, что не позволяет рекомендовать ее при эксплуатации материалов.

Наряду с использованием параметра $1/\beta$, релаксационные свойства в настоящей работе были проанализированы с помощью еще одного параметра — $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_k$, определяемого по уменьшению релаксирующего напряжения на определенной временной базе. В данной работе временная база — 3 десятичных порядка (в секундах). Рассмотрение сводных данных ($T=-50\dots+120^\circ$, $\varepsilon_0=1-20\%$, $\lambda=5,5-12,2$) эксперимента по релаксации напряжения в координатах $\Delta\sigma - \sigma_0$ (рис. 2) свидетельствует о том, что падение напряжения в процессе релаксации при 0—120° определяется для ПЭ(ОК) практически только уровнем начального напряжения σ_0 и не зависит от температуры, заданной деформации и степени вытяжки. В области отрицательных температур значение $\Delta\sigma$ также не зависит от

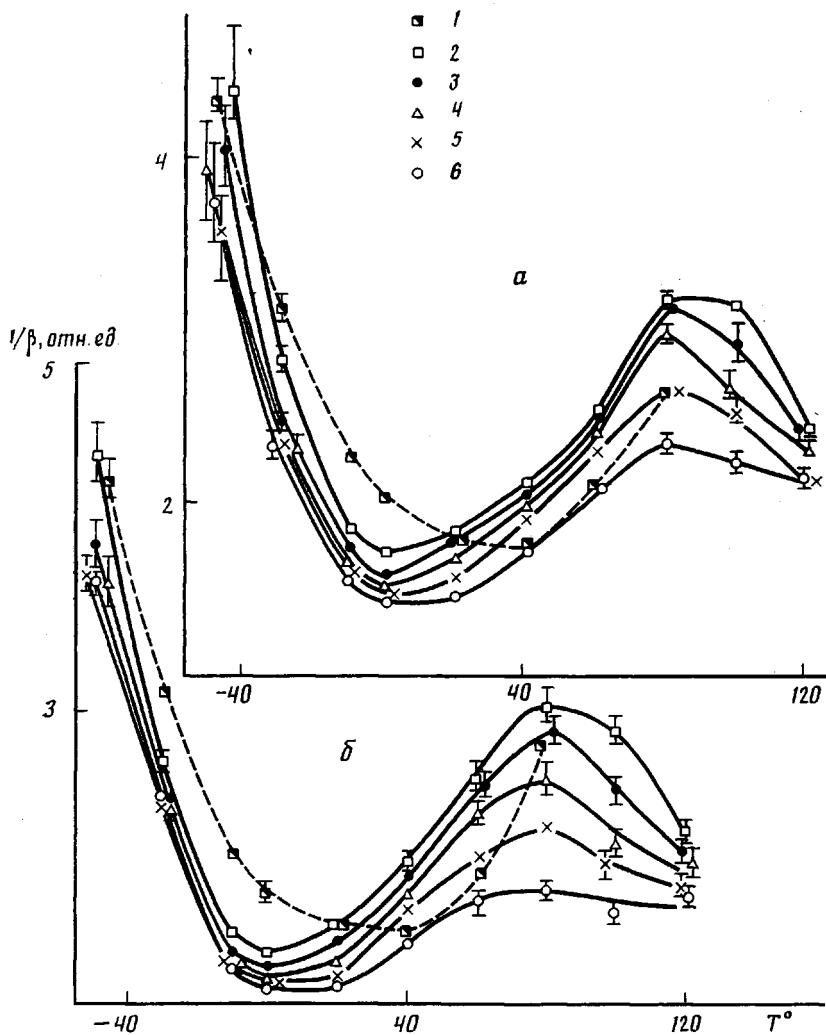


Рис. 1. Температурные зависимости обратной величины относительного релаксационного перепада для ПЭ (ОК) и исходного ПЭ при деформациях 5 (а) и 7% (б). $\lambda=1$ (1); 5,5 (2); 7,5 (3); 9,1 (4); 10,9 (5) и 12,2 (6)

ε_0 и λ и определяется только температурой. Для каждой из рассматриваемых температур наблюдается линейная зависимость $\Delta\sigma - \sigma_0$. При этом с понижением температуры происходит существенное уменьшение $\Delta\sigma$, что указывает на улучшение эксплуатационных свойств данных материалов при понижении температуры.

В связи с выявленными особенностями возрастания интенсивности релаксационного перепада ориентационно закристаллизованных материалов с ростом степени вытяжки число объектов исследования было расширено за счет материалов на основе ПЭ, полученных другими методами ориентационного упрочнения: блочных образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ), полученных холодной прокаткой [11], образцов ПЭВП, полученных специальным литьем под давлением (СЛД) [10] и образцов ПЭВП, полученных гидроэкструзией (ГЭ) [9]; пленочных образцов ПЭВП, полученных методом ориентационной вытяжки (ОВ) [6]; волокон СВМПЭ, полученных по гель-технологии [7, 8], с использованием различных растворителей (ГТ-1 и ГТ-2).

Сопоставление релаксационных свойств этих материалов проводили в температурной области наиболее интенсивной релаксации напряжения ПЭ(ОК) – при 20° . В табл. 2 приведены значения $1/\beta$, определенные на основе экспериментальных данных релаксации напряжения при растяже-

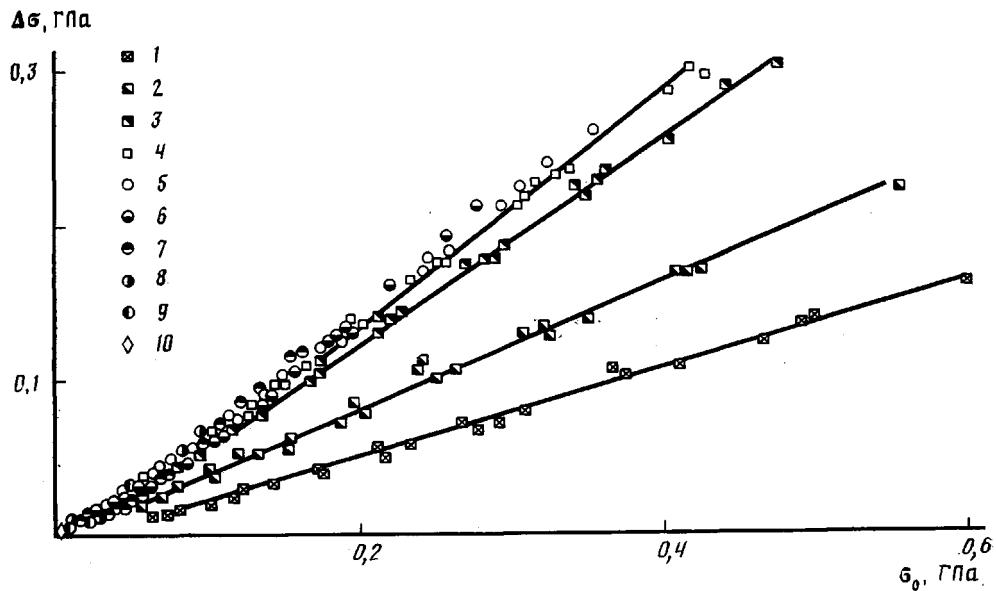


Рис. 2. Зависимость абсолютного перепада напряжения $\Delta\sigma$ после 10^3 -секундной релаксации от начального напряжения σ_0 для ПЭ (ОК) (сводные данные для $\lambda=5,5-12,2$ и $\varepsilon_0=1-20\%$). $T=-50$ (1), -30 (2), -10 (3), 0 (4), 20 (5), 40 (6), 60 (7), 80 (8), 100 (9) и 120° (10)

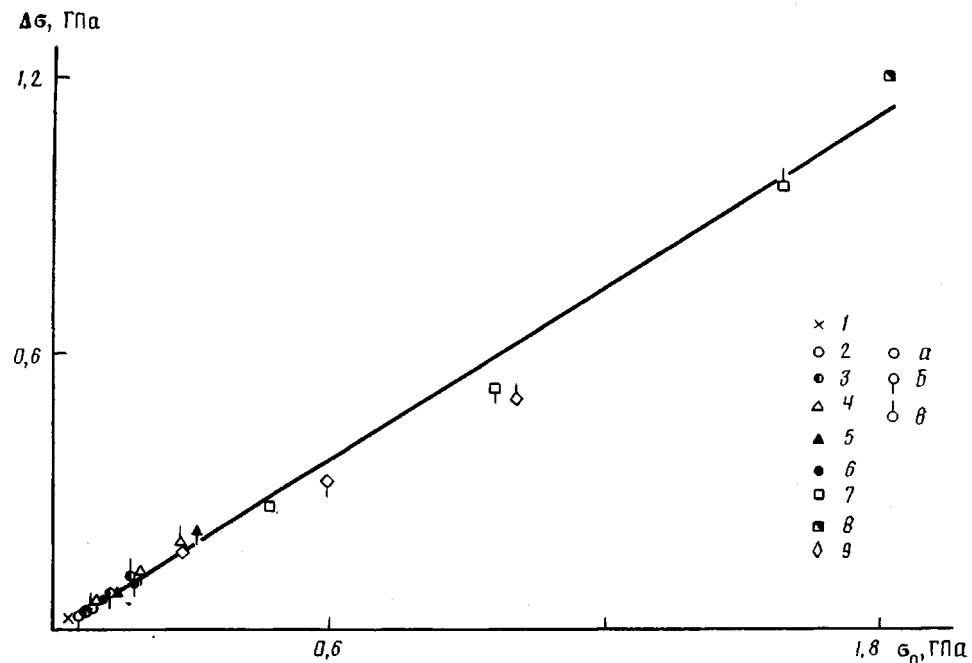


Рис. 3. Зависимость абсолютного перепада напряжения $\Delta\sigma$ после 10^3 -секундной релаксации от начального напряжения σ_0 для материалов на основе ПЭ, упрочненных в различных технологических процессах. 20° . Технология: 1 – СЛД; 2, 3 – ОК; 4, 5 – ОВ; 6 – ГЭ; 7, 8 – ГТ-4; 9 – ГТ-2. Деформация: а – 1; б – 2,5; в – 5%. $\lambda=5,5$ (2); 12,2 (3); 15,7 (4); 28 (5); 11,2 (6); 60 (7, 9) и 80 (8)

нии. Их анализ свидетельствует о том, что паряду с некоторыми особенностями зависимости параметра $1/\beta$ от уровня заданной деформации, степени вытяжки, технологии самоармирования все исследованные материалы при различии кратковременных свойств (табл. 2, значения σ_0) обладают близким и высоким значением относительного релаксационного перепада. Следует отметить, что достижение высоких механических пока-

Таблица 2

Значения обратной величины относительного релаксационного перепада напряжения $1/\beta$ (отн. ед. за 10^3 с) для материалов на основе ПЭ, полученных различными методами ориентационного упрочнения

Метод	Полимер	Деформа- ция, %	Значения $1/\beta$ при λ								
			5,5	12,2	15,7	28	41,2	60	80	60	
Литье под давлением	ПЭВП	1,0									
Ориентационная кристаллизация	ПЭВП	1,0	2,000 (35)	1,750 (65)							
		2,5	1,892 (61)	1,550 (114)							
		5,0	1,841 (80)	1,454 (177)							
Ориентационная вытяжка	ПЭВП	1,0			1,549 (89)	1,664 (129)					
		2,5			1,423 (184)	1,462 (312)					
		5,0			1,427 (282)	—					
Гидроэкструзия	ПЭВП	1,0					1,795 (105)				
		2,5					1,758 (174)				
Гель-технология	СВМПЭ	1,0						1,870 (473)			
		2,5						1,862 (967)			
		5,0						1,694 (1620)			
		1,0							1,520 (1830)		
		2	1,0							1,610 (281)	
		2,5								1,872 (590)	
		5,0								2,008 (1004)	
		Холодная прокатка	СВМПЭ	1,0							1,610 (10,5)
		5,0									1,766 (21)

Примечание. В скобках приведены значения начального напряжения, МПа. Для исходного ПЭВП ($\lambda=1$) значения $1/\beta(\sigma_0)$ составляют: при деформации 1% — 1,642 (10,9 МПа); 2,5% — 1,666 (16,8 МПа); 5% — 1,788 (21,9 МПа). В случае литья под давлением для деформации 1% $1/\beta=1,631$ (36), а при холодной прокатке $1/\beta=1,610$ (10,5) и 1,766 (21) для деформации 1,0 и 5,0% соответственно.

зателей — модуля упругости 183 ГПа и прочности 3 ГПа — для волокон, полученных по гель-технологии, с достижением достаточно высокого значения степени вытяжки (80) также не способствует снижению интенсивной релаксации напряжения. Наряду с отмеченным выше фактом близости параметра $1/\beta$ для исходного материала и ПЭ(ОК) близость значений параметра $1/\beta$ наблюдается также для материалов, существенно различающихся по ММ (ПЭВП и СВМПЭ).

Результаты эксперимента в виде зависимости $\Delta\sigma$ от σ_0 для трех значений деформации и семи значений степени вытяжки для всех изученных материалов представлены на рис. 3. Обнаружена линейная зависимость между названными величинами. Следовательно, величина $\Delta\sigma$ определяет-

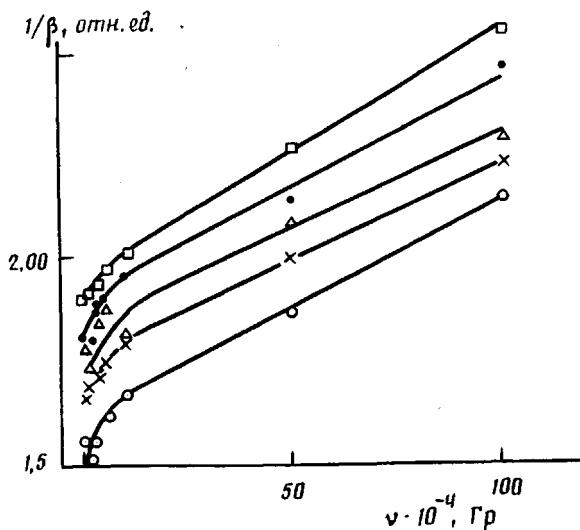


Рис. 4. Зависимость обратной величины относительного релаксационного перепада от поглощенной дозы излучения для ПЭ (ОК) при заданной деформации 2,5% и температуре 20° (значения λ те же, что и на рис. 1)

ся величиной начального релаксирующего напряжения и не зависит от степени вытяжки и величины заданной деформации для всех ориентированных материалов на основе ПЭ, изученных в настоящей работе. Следует также отметить, что параметр $\Delta\sigma$ является довольно информативным и, проведя опыты по его определению лишь для некоторых значений степени вытяжки и заданной деформации, можно прогнозировать его значение, предварительно определив величину начального напряжения. Это открывает возможность для разработки экспресс-методов определения параметра $\Delta\sigma$.

Таким образом, сопоставление релаксационных свойств ориентированного ПЭ, полученного в различных технологических процессах (ориентационной кристаллизацией, ориентационной вытяжкой, гидроэкструзией, гель-технологией, специальным литьем под давлением, холодной прокаткой) показало, что при различии исходных кратковременных свойств материалы характеризуются близким и высоким относительным релаксационным перепадом, который характерен и для неориентированного ПЭ.

С целью снижения интенсивной релаксации напряжения образцы ПЭ(ОК) были облучены электронами на воздухе после стадии формования и после трехлетней выдержки исследованы на релаксацию напряжения в температурной области интенсивной релаксации (при 20°). Значения поглощенной дозы излучения составили 10^4 , $3 \cdot 10^4$, $5 \cdot 10^4$, 10^5 , $5 \cdot 10^5$, 10^6 Гр при мощности дозы 10^4 Гр/мин; максимальный разогрев на поверхности образцов 30°. Из приведенных на рис. 4 зависимостей параметра $1/\beta$ от поглощенной дозы v следует, что наибольший эффект ослабления интенсивности релаксации с ростом поглощенной дозы для всех λ наблюдается при $v \leq (5-10) \cdot 10^4$ Гр, после чего эффективность поглощенной дозы излучения снижается, что, видимо, связано с возможностью радиационной деструкции образцов при высоких значениях v . Данные рис. 4 позволяют утверждать, что радиационное сплавление материалов ориентационной кристаллизации при их облучении электронами на воздухе с поглощением дозы до 10^6 Гр позволяет снизить интенсивность релаксационного спада не более чем на 30%.

Независимо от предыстории получения образцов (при варировании технологических параметров) изученные в работе ориентированные материалы на основе ПЭ обладают близкими значениями параметра $1/\beta$. Вопреки ожиданиям параметр $\Delta\sigma$ для ориентированных образцов оказался довольно высоким по значению, что свидетельствует об интенсивном

протекании релаксационных процессов даже в высокоориентированных системах. Для получения слаборелаксирующих ориентированных материалов на основе ПЭ необходимо создание специальных структур, которые не реализуются в рамках перечисленных выше технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшкова И. А., Андреева Г. Н., Савицкий А. В., Фролова Н. Л. // Механика композит. материалов. 1987. № 2. С. 326.
2. Wilding M. A., Ward I. M. // Polymer. 1978. V. 19. № 8. P. 969.
3. Wilding M. A., Ward I. M. // Polymer. 1981. V. 22. № 7. P. 870.
4. Ward I. M., Wilding M. A. // J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 561.
5. Артемьев В. А., Дувакин В. А., Гольдман А. Я. // Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепочных полимеров. Л., 1982. С. 52.
6. Ганн Л. А. // Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1983. 254 с.
7. Samatari C., Okumura T., Matsuo M. // Polymer J. 1986. V. 18. № 10. P. 741.
8. Кузуб В. И., Каминский В. Н., Гордеев С. А., Дьячков А. Н., Митченко Ю. И., Чеголя А. С. // Хим. волокна. 1989. № 2. С. 31.
9. Цыганков С. А., Деменчук Н. П., Мясников Г. Д. // Пласт. массы. 1984. № 9. С. 37.
10. Абрамов В. В., Веселов А. В., Рысин Н. И., Сальникова В. Н., Тхай В. С. // Пласт. массы. 1988. № 2. С. 9.
11. Zachariades A., Porter R. S. // Polymer News. 1987. V. 12. № 5. P. 138.
12. Осипова Е. С., Фарберова И. И., Kovriga B. B. // Завод. лаб. 1973. № 3. С. 346.
13. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. 96 с.
14. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
15. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1984. 319 с.
16. Бойко Ю. М., Кузнецова И. Г., Kovriga B. B., Гольдман А. Я., Тарасов А. М., Артемьев В. А., Мясников Г. Д. // Механика композит. материалов. 1987. № 2. С. 202.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
29.08.90

Yu. M. Boiko, V. V. Kovriga, A. Ya. Gol'dman,
G. D. Myasnikov

STRESS RELAXATION IN POLYETHYLENE REINFORCED IN VARIOUS TECHNOLOGICAL PROCESSES

Summary

Stress relaxation under stretching of materials on the base of PE obtained by the orientational crystallization method and of initial PE has been systematically studied. An increase of the degree of stretching is shown to result in the increase of the relative (and absolute) relaxational stress difference in spite of enhancing of the short-term properties. Relaxational properties of many oriented materials on the base of PE obtained in various technological processes of the orientational ordering (orientational stretching, orientational crystallization, hydroextrusion, gel-technology, special pressure molding, cold rolling) are compared. In spite of the difference of initial short-term properties materials have the close and high relative relaxational stress difference both for oriented and initial PE. The temperature region of the most intensive relaxational processes in orientationally crystallized PE has been determined.