Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 3, с. 496–502

УДК 541.64:539.3

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Е. Л. Акопян, Т. В. Нечай, С. Л. Баженов

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 23.05.2002 г.
Принята в печать 01.10.2002 г.

Исследовано влияние температуры на деформативность ПЭНП, ПЭВП и сополимера этилена с винилацетатом. Для аморфно-кристаллических полимеров с относительно невысокой ММ характерно снижение деформативности при приближении температуры испытания к температуре плавления. На основе собственных исследований и анализа литературных данных найдена корреляция между ММ различных полимеров и величиной их удлинения при разрыве вблизи температуры плавления. Разрывная деформация снижается с уменьшением ММ полимера вне зависимости от его химической структуры. Эффект высокотемпературного охрупчивания характерен для полимеров с ММ, не превышающей 30000.

ВВЕДЕНИЕ

Механические свойства полимеров сильно зависят от температуры. С ростом температуры увеличивается предельная деформация при растяжении для большинства полимеров, как стеклообразных, так и аморфно-кристаллических. Однако в некоторых аморфно-кристаллических полимерах при приближении к температуре плавления наблюдается обратная тенденция, их деформируемость снижается, причем иногда весьма существенно.

Поведение ПЭНП при изменении температуры в широком интервале исследовано очень подробно [1, 2]. Для всех исследованных марок ПЭНП характерно снижение деформации при разрушении вблизи температуры плавления. При этом величина снижения определяется ММ, долей низкомолекулярных фракций и термической предысторией образцов. Особенностью ПЭНП является очень сильное снижение разрушающей деформации: от 500% при комнатной температуре до 20% при 100°С. Это явление Н.С. Ениколопов с соавторами назвали "высокотемпературным охрупчиванием" [1]. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению полимера, и его деформативность возрастает.

Полиамид 66 (ПА-66) ведет себя аналогично ПЭНП. При увеличении температуры его предельная деформация сначала возрастает, достигая ~230% при 180°С, а затем резко снижается до 30% при 200°С [3]. Подобное поведение наблюдается и для кристаллического ПЭТФ [4]. При комнатной температуре его деформация при разрушении ε_p составляет 90%, с повышением температуры до 180°С она возрастает до ~650%, а при 255°С резко снижается до 50%. В обоих случаях на кривых растяжения σ–ε в области низких разрывных удлинений отсутствует пик текучести. Для ПЭВП характерно не слишком значительное снижение ε_p вблизи температуры плавления. С ростом температуры до 80°С величина ε_p увеличивается до 2500% [5], а затем вблизи температуры плавления $T_{пл}$ она снижается, но, как правило, остается выше, чем при комнатной температуре. Деформативность сверхвысокомолекулярного ПЭ с повышением температуры монотонно возрастает [5].

E-mail: Bazhenov@ispm.ru (Баженов Сергей Леонидович).

Снижение разрывного удлинения вблизи $T_{пл}$ наблюдается для целого ряда термопластичных полимеров. В литературных источниках такие данные практически во всех случаях приводятся в порядке описания характеристик полимера. Исключением являются работы [1, 2], в которых было специально исследовано поведение ПЭНП вблизи температуры плавления и введен термин "высокотемпературное охрупчивание". Попытки систематизации эффектов снижения деформативности и высокотемпературного охрупчивания авторам не известны. Предварительный анализ экспериментальных данных показал, что высокотемпературное охрупчивание наблюдается преимущественно в аморфно-кристаллических полимерах с относительно небольшой ММ.

Цель настоящей работы состояла в изучении деформативности полимеров при повышенных температурах и, особенно, в выяснении условий возникновения эффекта высокотемпературного охрупчивания. Для этого был проведен анализ литературных данных по температурному поведению полимеров и экспериментально исследованы сополимер этилена с винилацетатом, ПЭНП, ПЭВП. Для изучения были выбраны полимеры, имеющие высокий индекс расплава и соответственно низкую вязкость и ММ. Для сравнения было рассмотрено поведение сверхвысокомолекулярного ПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили следующие полимеры:

ПЭНП марки 16803-070 (M_w = 21300, M_n = = 3600, показатель текучести расплава (**ПТР**) равен 6.3, $T_{пл}$ = 104°C), ПЭВП марки 277-73 (M_w = = 75200, M_n = 10300, $T_{пл}$ = 131°C), сополимер этилена с винилацетатом марки 11306-075 (содержание винилацетатных групп 10–14 мас.%, ПТР равен 5–10, $T_{пл}$ = 90°C) и сверхвысокомолекулярный ПЭ ($M_\eta = 3 \times 10^6$, $T_{пл}$ = 142°C).

Образцы для испытаний в виде двусторонних лопаток с шириной рабочей части 5 и длиной 35 мм вырезали из отпрессованных пластин толщиной 1.3–1.8 мм. Механические испытания проводили на разрывной машине 2038-0.05, оснащенной термошкафом, при скорости растяжения 20 мм/мин.

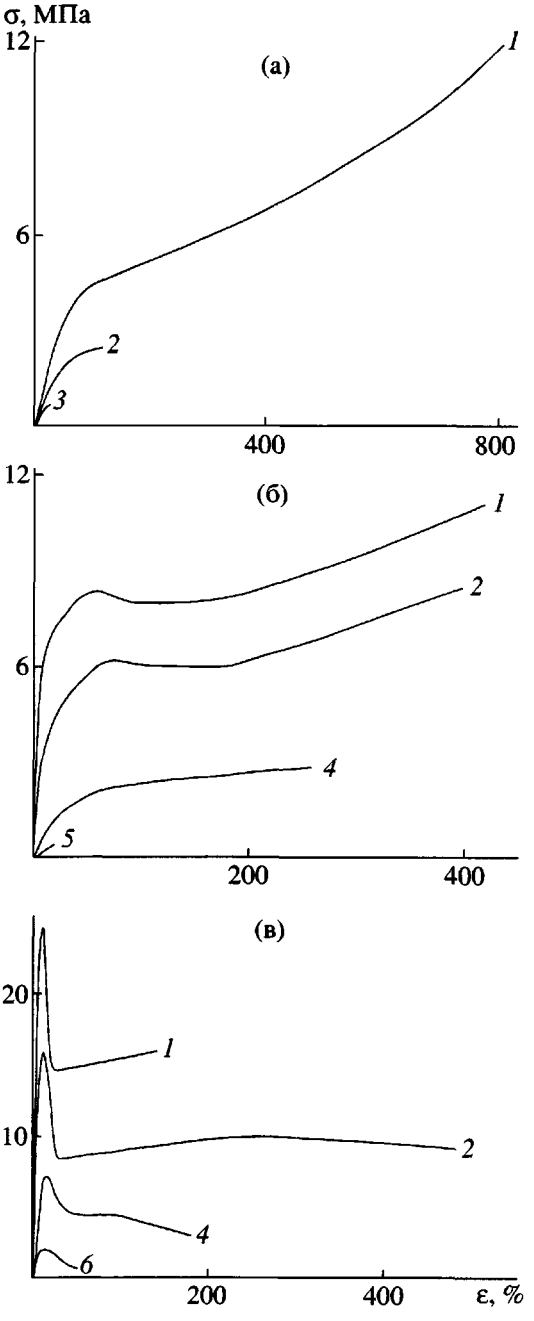

Рис. 1. Диаграммы растяжения сополимера этилена с винилацетатом (а), ПЭНП (б) и ПЭВП (в) при 20 (*1*), 50 (*2*), 70 (*3*), 90 (*4*), 100 (*5*) и 127°C (*6*).

Точность поддержания температуры составляла ±1 град.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости напряжения от деформации σ–ε для сополимера этилена с винилацетатом, ПЭНП и ПЭВП. Вид приведен-

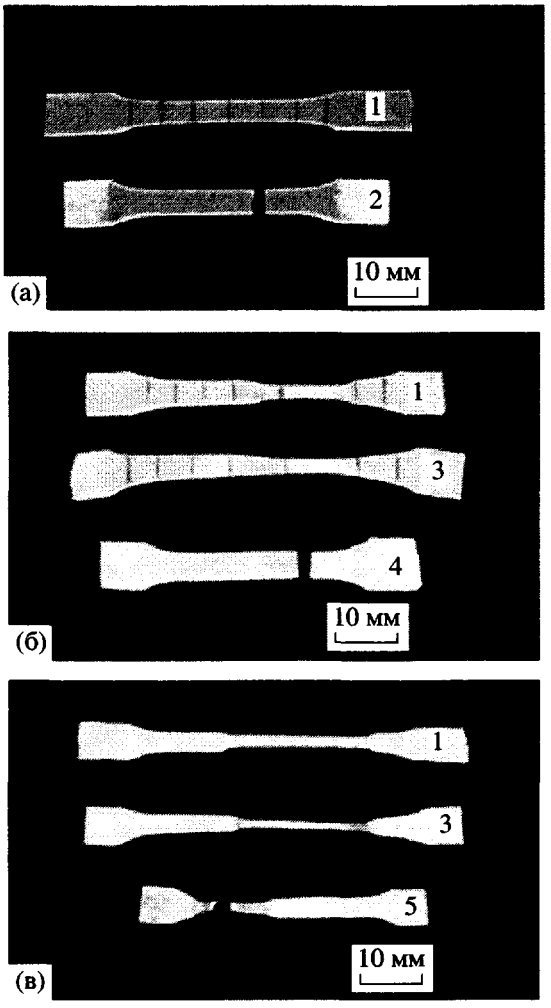

Рис. 2. Оптические фотографии образцов сополимера этилена с винилацетатом (а), ПЭНП (б) и ПЭВП (в), растянутых на 120% и разорванных при 20 (*1*), 70 (*2*), 90 (*3*), 100 (*4*) и 127°C (*5*).

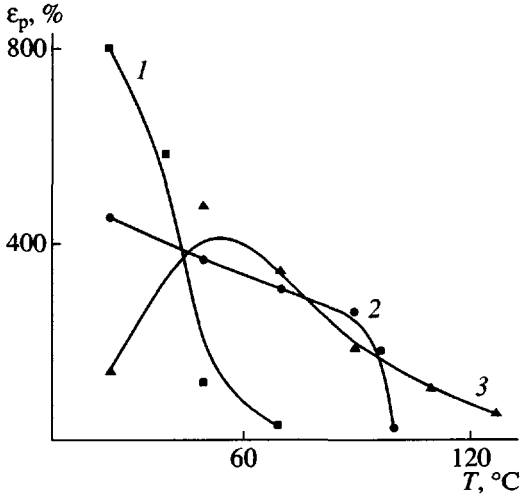

Рис. 3. Зависимости деформации при разрыве ε_p от температуры испытания: *1* – сополимер этилена с винилацетатом, *2* – ПЭНП, *3* – ПЭВП.

ных кривых существенно различается. В сополимере этилена с винилацетатом во всем интервале температур напряжение монотонно возрастает вследствие однородного деформирования этого полимера. На диаграммах деформирования ПЭВП при всех температурах наблюдается зуб текучести и образование шейки. ПЭНП при температурах до 70°C разрушается с образованием явно выраженной шейки. При повышении температуры до 80–90°C максимум на кривых σ–ε исчезает, и шейка обнаруживается лишь после нанесения меток на образец. При 100°C образец рвется без образования шейки.

На рис. 2 представлены оптические фотографии образцов сополимера этилена с винилацетатом, ПЭНП и ПЭВП. Удлинение всех неразрушенных образцов составляло 120%, исходное расстояние между рисками, нанесенными на образец – 5 мм. Судя по положению меток на растянутых образцах, расстояние между которыми остается одинаковым, сополимер этилена с винилацетатом во всем исследованном интервале температур деформируется однородно (рис. 2а, образец 1). При 70°C сополимер разрушается практически хрупко, и какие-либо следы пластического деформирования отсутствуют (рис. 2а, образец 2).

ПЭНП деформируется с образованием шейки вплоть до 90°C, о чем свидетельствует положение меток на разных участках образца (рис. 2б, образцы 1 и 3). Образцы ПЭНП, разорванные при 100°C, разрушились хрупко (рис. 2б, образец 4).

На всех образцах ПЭВП, в том числе на образцах, разорванных при 127°C, хорошо видна шейка. При этом при 127°C данный полимер разрушался в процессе распространения шейки вдоль образца.

Зависимости деформации при разрыве ε_p от температуры испытания исследуемых полимеров приведены на рис. 3. При увеличении температуры ПЭНП (кривая *2*) и сополимер этилена с винилацетатом (кривая *1*) ведут себя похоже: наблюдается монотонное снижение деформативности при приближении к температуре плавления. В ПЭВП (кривая *3*) зависимость $\varepsilon_p - T$ проходит через максимум. Минимальные значения ε_p перед плавлением составляют 25% для сополимера этилена с винилацетатом, 20% для ПЭНП и 50% для ПЭВП.

Деформационное поведение сверхвысокомолекулярного ПЭ вблизи $T_{пл}$ существенно отличается от поведения сополимера этилена с винилацетатом, ПЭНП и ПЭВП. При комнатной температуре ε_p = 300% и с увеличением температуры сильно возрастает. Деформируемость сверхмолекулярного ПЭ вблизи $T_{пл}$ настолько велика, что образец не удалось разорвать, используя полный ход разрывной машины, при котором ε_p > 2000%.

Таким образом, в рассмотренном ряду полимеров наблюдается четыре типа поведения.

1. Сополимер этилена с винилацетатом. С ростом температуры испытаний величина ε_p монотонно уменьшается. При всех температурах деформация развивается однородно, шейка не образуется.

2. ПЭНП. С повышением температуры испытаний уменьшается величина ε_p. Практически при всех температурах испытаний в образце при растяжении образуется шейка, однако вблизи $T_{пл}$ образец вплоть до разрушения деформируется однородно.

3. ПЭВП. С увеличением температуры испытаний ε_p сначала возрастает, а затем значительно снижается. Деформирование всегда происходит с образованием шейки.

Все три описанных полимера разрушились при низких величинах ε_p.

4. Сверхвысокомолекулярный ПЭ. С ростом температуры испытаний ε_p увеличивается. При растяжении образца во всех случаях образуется шейка.

На рис. 4а приведена корреляция между ММ и деформацией разрушения при $T = T_{пл}$–25°C для ПЭТФ, ПА-66, сополимера этилена с винилацетатом, ПЭНП и ПЭВП различных ММ. Ранее исследователей, как правило, не интересовало поведение полимеров непосредственно рядом с температурой плавления. Выбор данной температуры позволил привлечь к анализу деформационного поведения аморфно-кристаллических полимеров работу [5], в которой авторы изучали поведение ПЭВП в широком диапазоне ММ при T = 20–100°C.

Разброс точек на рис. 4а весьма значителен, однако наличие корреляции вполне очевидно: деформация при разрыве увеличивается с ростом ММ полимера. Корреляция наблюдается лишь вблизи

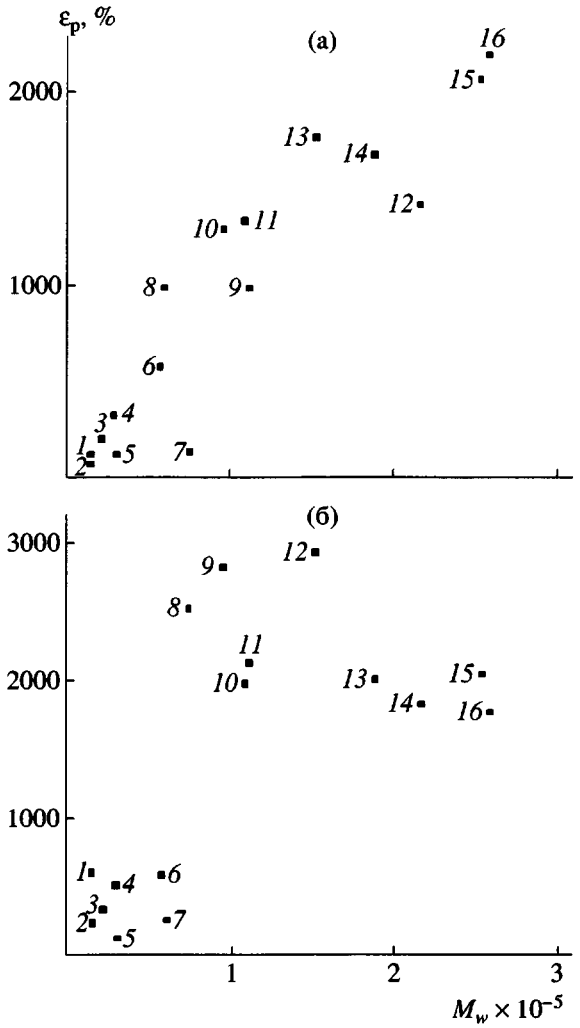

Рис. 4. Корреляционная зависимость предельной деформации от M_w для различных полимеров при $T = T_{пл}$ –25 (а) и $T = T_{пл}$ –45°C (б): *1* – сополимер этилена с винилацетатом, *2* – ПА-66, *3* – ПЭНП 168, *4* – ПЭНП 162, *5* – ПЭТФ, *6* – ПЭНП 102, *7* – ПЭВП 277, *8–16* ПЭВП по данным [5].

$T_{пл}$, а при более низких температурах ($T_{пл}$ –45°C) она не очевидна (рис. 4б). Заметим, что на рис. 4 приведены данные для целого ряда полимеров, а именно, ПЭНП, ПЭВП, сополимера этилена с винилацетатом, ПА и ПЭТФ. Снижение деформативности при приближении к $T_{пл}$ весьма типично для всех этих аморфно-кристаллических полимеров за исключением сверхвысокомолекулярного ПЭ. Величина снижения тем больше, чем ниже ММ полимера.

Классический переход от пластичного к хрупкому поведению наблюдается при снижении температуры испытаний ниже температуры хрупкости полимера. Обычно охрупчивание аморфно-крис-

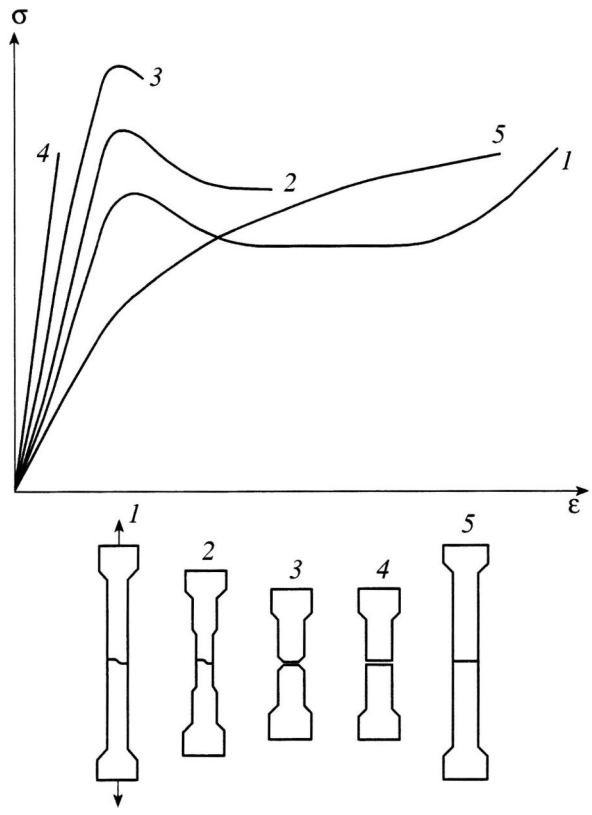

Рис. 5. Типичные кривые σ–ε, соответствующие различным механизмам разрушения, и внешний вид разрушенных образцов: *1* – распространение шейки вдоль всего образца, *2* – разрушение в процессе распространения шейки, *3* – разрушение в процессе формирования шейки, *4* – истинно хрупкое разрушение, *5* – однородное деформирование.

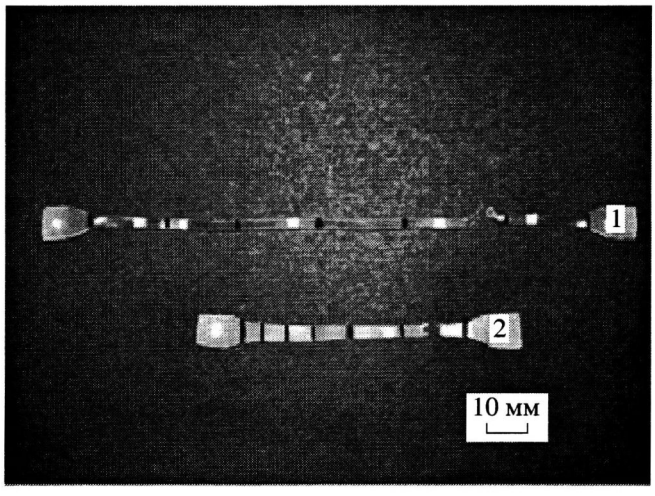

Рис. 6. Оптические фотографии образцов ПЭНП, разорванных при 50 (*1*) и 97°C (*2*). Белые пятна на образцах – места крепления к подложке при фотографировании.

таллических полимеров происходит вблизи температуры стеклования. Этот переход характерен также для дисперсно-наполненных полимеров при увеличении содержания частиц неорганического наполнителя [6] и для металлов при увеличении толщины образцов. В наполненных полимерах, деформирующихся посредством распространения шейки, переход от пластического к хрупкому поведению состоит из нескольких последовательных этапов, схематически показанных на рис. 5 [7].

На первом этапе перехода распространение шейки вдоль всего образца с последующим деформационным упрочнением (рис. 5, кривая *1*) сменяется разрушением в процессе распространения шейки (рис. 5, кривая *2*). На этом этапе перехода исчезает обусловленная ориентационным упрочнением полимера стадия однородного деформирования. Образец может разрушиться как сразу после появления шейки, так и после ее распространения вдоль всего образца.

Как следствие, данная стадия перехода характеризуется очень большим разбросом значений деформации при разрыве различных образцов, которая определяется не столько свойствами материала, сколько случайным распределением дефектов.

На следующей стадии перехода материал разрушается в процессе формирования шейки (рис. 5, кривая *3*), что соответствует уже макроскопически хрупкому поведению материала. При этом материал остается упругим везде, за исключением узкой зоны разрушения, где он деформируется пластично. Данное поведение называют квазихрупким. Своеобразие данной стадии перехода заключается в том, что макроскопически материал ведет себя хрупко, а разрушение является пластическим. Конечная стадия перехода (рис. 5, кривая *4*) – истинно хрупкое разрушение, при котором на поверхности разрушения отсутствуют явные следы пластического деформирования. Его признаки – разрушение до достижения предела текучести и, как следствие, низкая деформативность, не превышающая обычно 15%.

При возрастании температуры в ПЭНП протекают все описанные стадии (рис. 6). При температуре до 50°C разрушение наступает после распространения шейки на весь образец, при этом расстояния между метками, нанесенными на образец, одинаковы по всей длине разорванного образца.

Начиная с 70°С и вплоть до 97°С разрыв происходит в процессе распространения шейки. Это подтверждается как неравномерностью расстояний между метками на разорванном образце, так и большим разбросом значений ε_p. Переход к высокотемпературному охрупчиванию осуществляется довольно резко в узком температурном интервале, и при 100°С имеет место истинно хрупкое разрушение полимера до начала образования шейки (рис. 2б, образец 4). Таким образом, использование термина "высокотемпературное охрупчивание" совершенно оправдано.

Как было описано ранее, анализ литературных данных показывает, что переход к хрупкому разрушению с ростом температуры характерен также для ПА-66 и кристаллического ПЭТФ. Переход от пластичного деформирования к разрушению в процессе распространения шейки наблюдался и в ПП при изменении режима охлаждения от закалки к медленному охлаждению [8]. Видимо, этот переход обусловлен ростом размера сферолитов и степени кристалличности ПП при увеличении времени охлаждения.

Несколько сложнее определить поведение сополимера этилена с винилацетатом, который во всем исследованном диапазоне температур деформируется однородно (рис. 5, кривая *5*). Критерии перехода от пластичного поведения к хрупкому для полимера, деформирующегося без шейки, должны быть иными. В этом случае можно исходить из значений деформации при разрыве и наличия или отсутствия остаточной деформации полимера. Поскольку вблизи температуры плавления предельное удлинение этого полимера снижается до 25% и отсутствует необратимая компонента деформации, его разрушение также можно квалифицировать как хрупкое.

Судя по внешнему виду образцов и характеру кривых σ–ε полученных при 127°С, ПЭВП разрушается в процессе распространения шейки. Несмотря на то, что его разрывное удлинение невелико и составляет всего 50%, высокотемпературное охрупчивание в нем не происходит, и поведение полимера остается переходным вплоть до температуры плавления.

Таким образом, высокотемпературное охрупчивание наблюдается в целом ряде полимеров, а не только в ПЭНП. Однако оно характерно лишь для полимеров с невысокой ММ. К примеру, этот

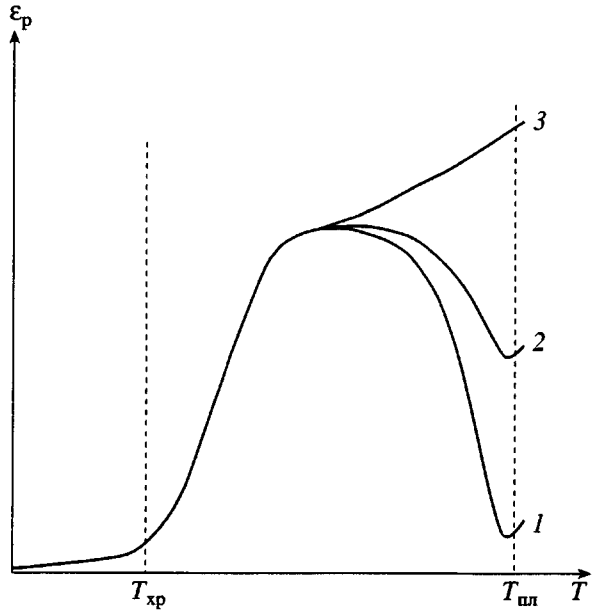

Рис. 7. Схема температурного поведения предельной деформации аморфно-кристаллических полимеров при $M_1(1) < M_2(2) < M_3(3)$.

переход не характерен для ПЭВП. Данное явление (высокотемпературное охрупчивание), по-видимому, определяется не столько химической структурой полимера, сколько его ММ и соответственно длиной цепи. Если ММ полимера превышает критическое значение, высокотемпературное охрупчивание не наблюдается. При низких ММ способность полимера к охрупчиванию проявляется довольно ярко.

При увеличении температуры в полимерах могут происходить два последовательных перехода. При температуре хрупкости наблюдается переход от хрупкого к пластичному поведению, а вблизи температуры плавления возможен обратный переход от пластичного к хрупкому разрушению. На рис. 7 приведена схематическая температурная зависимость деформации аморфно-кристаллических полимеров при разрушении. Ниже температуры хрупкости $T_{хр}$, которая, как правило, близка к температуре стеклования T_c, их деформативность низка. Выше $T_{хр}$ имеет место переход от хрупкого к пластическому поведению и деформативность возрастает. При дальнейшем повышении температуры (вплоть до $T_{пл}$) вид кривой и характер разрушения определяются ММ полимера.

В полимерах с невысокой ММ (до 30000–50000) при приближении к $T_{пл}$ наблюдается значительное снижение деформативности (а в случае особенно низких значений ММ и высокотемпературное охрупчивание), т.е. происходит переход от пластического к хрупкому поведению (рис. 7, кривая *1*). В полимерах с более высокой ММ (до 2×10^5) вблизи $T_{пл}$ величина ε_p снижается незначительно (кривая *2*). При дальнейшем увеличении ММ (выше 2×10^5) с повышением температуры происходит непрерывный рост ε_p (кривая *3*). В обоих этих случаях имеет место пластический характер поведения полимеров при деформировании. Следует отметить, что величины ММ даны приблизительно.

Подчеркнем, что высокотемпературное охрупчивание обнаружено лишь в аморфно-кристаллических полимерах; в аморфных полимерах оно не наблюдается. Это подтверждает вывод о том, что, помимо небольшой ММ, условием появления данного эффекта является гетерогенность полимера [1, 9], обусловленная наличием жестких кристаллитов.

Описанное выше изменение поведения при повышении температуры характерно не только для гетерогенных аморфно-кристаллических полимеров, но и для поликристаллических металлов с частицами жесткой фазы. На техническом языке низкотемпературное охрупчивание металла называют хладоломкостью или синеломкостью, а высокотемпературное – красноломкостью [10]. Последний термин связан с цветом металла при повышенных температурах.

Обобщая изложенное выше, можно сказать, что высокотемпературное охрупчивание весьма типично для аморфно-кристаллических полимеров с относительно небольшой ММ, не превышающей 30000.

Авторы выражают благодарность А.В. Перцову за помощь в обсуждении результатов эксперимента и Н.Ю. Савину за помощь в фотографировании образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ениколопян Н.С., Акопян Е.Л., Никольский В.Г.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 889.
2. *Enikolopian N.S., Akopian E.L., Styrikovitch N.M., Ketchekian A.S., Nikolskii V.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 6. P. 1203.
3. *Слонимский Г.Л., Ершова В.А.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 240.
4. *Козлов П.В., Кабанов В.А., Фролов А.А.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 324.
5. *Карасев А.Н., Андреева И.Н., Домарева Н.М., Косматых К.И., Карасева М.Г., Домничева Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1127.
6. *Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243
7. *Bazhenov S.* Plastic Additives. London: Chapmen and Hall, 1998. P. 252.
8. *Ерина Н.А., Компаниец Л.В., Прут Э.В., Ениколопян Н.С.* // Механика композитных материалов.1987. № 6. С. 963.
9. *Акопян Е.Л.* Дис.... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 1993.
10. *Давиденков Н.Н.* // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. № 8. С. 2458.

High-Temperature Embrittlement of Semicrystalline Polymers

E. L. Akopyan, T. V. Nechai, and S. L. Bazhenov

Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—The effect of temperature on the fracture elongation of low-density polyethylene, high-density polyethylene, and ethylene–vinyl acetate copolymer is studied. Semicrystalline polymers with a relatively low molecular mass display a decrease in their fracture elongation as the testing temperature approaches their melting point. Based on the results obtained is and published data, a correlation was found between the molecular mass of various polymers and their fracture elongation near the melting point. The fracture strain decreases with a decrease in the molecular mass of a polymer irrespective of its chemical structure. The effect of high-temperature embrittlement is characteristic of polymers with a molecular mass not exceeding 30 000.