

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 8

УДК 678.01:53+678.742

О МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО  
НА РАСТВОРИМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Л. Н. Распопов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков,  
И. В. Еремина*

Как известно, разные типы полиэтилена — полиэтилен высокого (ПЭВД), среднего (ПЭСД) и низкого (ПЭНД) давления — существенно отличаются друг от друга как степенью разветвления макромолекул, так и полимолекулярностью их. Частным случаем ПЭНД является полиэтилен, полученный на растворимых катализитических системах в среде хлорсодержащих растворителей (ПЭРК), характеризующийся практическим отсутствием разветвленности (менее 0,5  $\text{CH}_3$ -групп на 1000 атомов С) и чрезвычайно узким молекулярновесовым распределением [1]. Указанные различия, несомненно, должны привести к существенному изменению свойств ПЭРК по сравнению с обычным ПЭНД.

## Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования нами были взяты следующие образцы ПЭРК:

[ $\eta$ ]	0,7	0,9	1,1	1,25	1,4	1,5	1,6	2,0
Мол. вес, тысячи	21,4	30,2	38,9	47,8	56,0	61,0	65,5	91,2
[ $\eta$ ]	2,5	3,2	4,8	5,2	5,8	7,8	12,0	
Мол. вес, тысячи	123,0	174,0	290,0	339,0	389,0	589,0	170,0	

Измерения характеристической вязкости проводили в тетралине при 130°, молекулярный вес рассчитывали по формуле [2]:

$$[\eta] = 5,1 \cdot 10^{-4} M^{0,725}$$

Для сравнения были изучены образцы ПЭНД с вязкостями [ $\eta$ ] от 0,9 до 5,5. Исследование механических свойств проводили на пленках толщиной 0,2—0,4 мм, спрессованных при 180° и давлении 50  $\text{kgs/cm}^2$  с разной скоростью охлаждения расплава. Из пленок вырубали образцы с величиной рабочего участка 15 × 2,2 мм, которые подвергали одноосному растяжению на маятниковом динамометре со скоростью 100 мм/мин. Кроме того, были проведены термомеханические испытания образцов и сняты рентгенограммы.

## Результаты измерений

Проведенные термомеханические испытания образцов показали, что температура плавления кристаллитов ПЭРК, как и для ПЭНД, равна 135°. Для наиболее высокомолекулярных образцов ( $[\eta] = 5,8$  и 7,8) температура текучести несколько выше температуры плавления.

На рис. 1 приведены кривые растяжения изотропных образцов ПЭРК и ПЭНД с разными [ $\eta$ ], полученных при скорости охлаждения расплава 1,5 град/мин. Как видно из рис. 1, наблюдается существенное изменение

разрывного удлинения, прочности и протяженности «шейки» с увеличением молекулярного веса полимера.

Исследованные образцы ПЭРК с  $[\eta]$  от 0,7 до 1,25 разрушаются или на начальном участке кривой растяжения, или в момент образования шейки. Типичная кривая растяжения начинает реализоваться для полимера с  $[\eta] > 1,25$  при указанной скорости охлаждения расплава. Так,

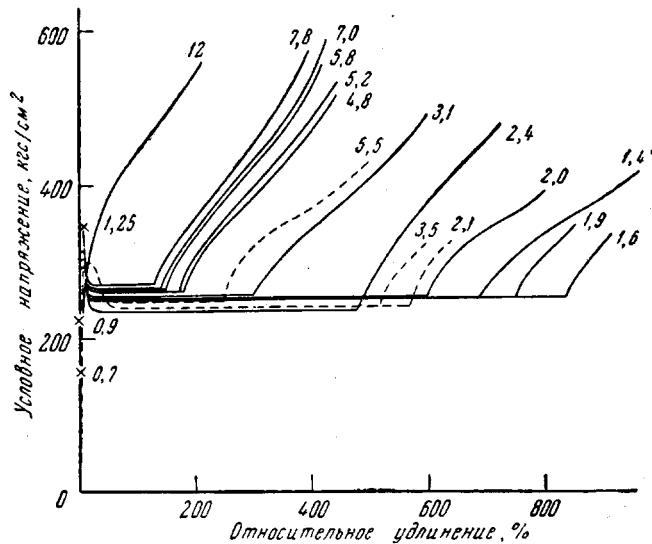


Рис. 1. Кривые растяжения образцов ПЭРК (сплошные кривые) и ПЭНД (пунктирные) разных молекулярных весов ( $v_{\text{деф}} = 100 \text{ мм/мин}$ ). Цифра со звездочкой — для образца с  $[\eta] = 1,4$ ,  $v_{\text{охл}} = 3 \text{ град/мин}$

образец ПЭРК с  $[\eta] = 1,40$  дает кривую растяжения с тремя характерными участками, причем величина разрывного удлинения достигает больших значений (950%).

Таким образом, переходная область от хрупких к хорошо деформируемым образцам в случае ПЭРК лежит в интервале  $[\eta] 1,25-1,40$ . Более подробно этот интервал не исследовался, так как точность измерения вязкости не лучше 0,1. Указанная граница хрупкости может существенно смещаться в зависимости от типа полимера, скорости кристаллизации, а также от температурного и скоростного режима испытаний.

С дальнейшим увеличением молекулярного веса полимера ( $[\eta]$  от 1,6 до 7,8) наблюдается уменьшение протяженности шейки, разрывного удлинения и рост прочности. Аналогичные зависимости были получены также рядом исследователей для других полимеров [3, 4]. При весьма высоких значениях молекулярного веса ( $[\eta] \geq 12$ ) происходит вырождение шейки, и кривая растяжения приобретает лишь незначительный изгиб в области предела текучести.

Однотипные изменения деформируемости наблюдались нами также для исследованных образцов ПЭНД. Сравнение данных для ПЭРК и ПЭНД показало, что при одинаковых величинах  $[\eta]$  (рис. 1) прочность образцов ПЭРК на 100—150  $\text{кгс}/\text{см}^2$  превосходит прочность ПЭНД, что является следствием меньшей разветвленности и более узкого молекулярно-весового распределения в ПЭРК.

Деформируемость образцов значительно изменяется со скоростью охлаждения пленок в процессе прессования. Так, с увеличением скорости охлаждения расплава возрастают разрывное удлинение и протяженность шейки и падают прочностные характеристики (предел текучести, напряжение рекристаллизации) (рис. 2). Представлялось интересным сопостав-

вить изменение указанных свойств полимеров с кристалличностью образцов, определяемой условиями кристаллизации.

Кристалличность образцов измеряли методом отражения на рентгеновском дифрактометре УРС-50И [5, 6]. Данные представлены на рис. 3, где изображена указанная зависимость кристалличности от логарифма скорости охлаждения расплава. Из рис. 3 видно, что с повышением скорости охлаждения кристалличность образцов значительно падает, что хорошо согласуется с изменением физико-механических свойств этих образцов (ср. рис. 2). С ростом молекулярного веса, как и следовало ожидать, наблюдается некоторое падение кристалличности при равных условиях кристаллизации.

Исследование деформируемости и прочности при температурах от комнатной до температуры плавления проводили на образцах ПЭРК с  $[\eta] = 2,5$  и  $4,6$ . Как и в случае ПЭВД [7], прочности полимеров уменьшаются с повышением температуры, а разрывные удлинения проходят через максимум (рис. 4). Наблюдаемые падение прочности и рост разрывного удлинения (до  $80-90\%$ ) связаны с частичной аморфизацией образцов, приводящей к наложению на вынужденную высокоэластическую деформацию обычной высокоэластической деформации амофных полимеров. С дальней-

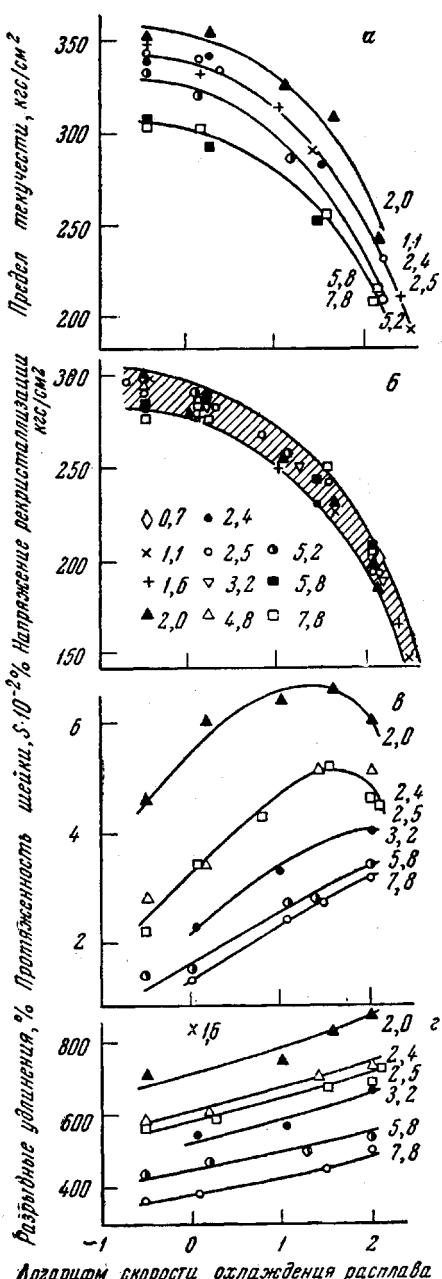


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость предела текучести (а), напряжения рекристаллизации (б), протяженности шейки (с), разрывного удлинения (д) от скорости охлаждения расплава для образцов с разными  $[\eta]$

Рис. 3. Зависимость кристалличности образцов ПЭРК разных молекулярных весов от скорости охлаждения расплава

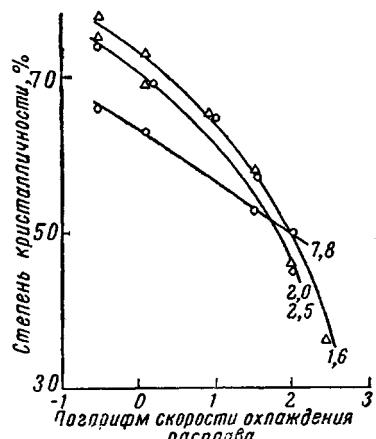


Рис. 3

шим повышением температуры становится заметной необратимая деформация полимера. Развивающаяся текучесть приводит к падению разрывных удлинений.

Исследование деформации предельно ориентированных при разных температурах образцов ПЭРК показало (рис. 5), что с повышением температуры ориентации наблюдается увеличение прочности и падение раз-

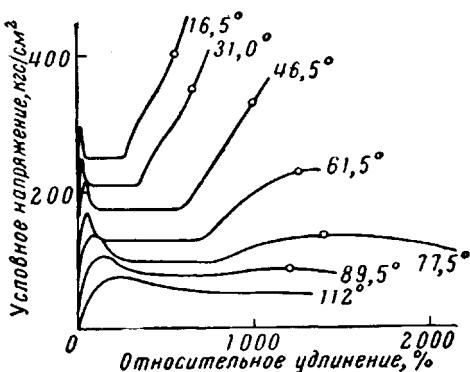


Рис. 4

Рис. 4. Деформация образцов ПЭРК с  $[\eta] = 2,5$  при разных температурах ( $v_{\text{деф}} = 100 \text{ мм/мин}$ ).

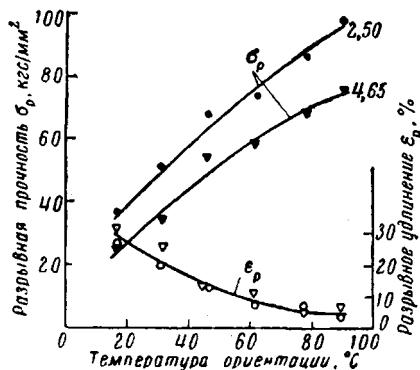


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость прочности и разрывного удлинения от температуры ориентации для образцов ПЭРК с  $[\eta] = 2,5$  и  $4,65$  ( $v_{\text{деф}} = 50 \text{ мм/мин}$ )

рывных удлинений анизотропных образцов. В оптимуме ориентации прочность достигает  $90-100 \text{ кгс/мм}^2$  при величине разрывного удлинения 3—5%, значительно превосходя прочность ориентированных образцов из ПЭНД ( $50-60 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Таким образом, в области температур  $80-90^\circ$  возможно получение полиэтилена в наиболее ориентированном состоянии. Очевидно, что с падением молекулярного веса полимера оптимум ориентации будет несколько смещаться в сторону более низких температур. Кроме того, при повышенных температурах появляется возможность получения высокопрочных анизотропных образцов из низкомолекулярных полимеров, хрупких при комнатной температуре.

Следовательно, значительная прочность образцов полиэтилена, полученного на растворимых катализитических системах, а также его высокая ориентируемость создают предпосылки для производства из него высокопрочных нитей.

### Выводы

1. Показано, что линейный полиэтилен с узким молекулярновесовым распределением обладает более высокой прочностью по сравнению с ПЭНД.

2. Найдено, что при комнатной температуре граница хрупкости для ПЭРК лежит в области  $[\eta] = 1,25-1,40$ . С увеличением молекулярного веса ( $[\eta] > 1,40$ ) уменьшается разрывное удлинение, протяженность шейки и возрастает прочность полимера.

3. Найден температурный режим ориентации ПЭРК. Показано, что прочность предельно ориентированных образцов ПЭРК достигает  $90-100 \text{ кгс/мм}^2$ , вследствие чего указанный полимер может быть использован для получения высокопрочных волокон.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Чирков, Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Л. Н. Распопов, Авт. свид. № 146939, 1961; Бюлл. изобретений 1965, № 3, 134.
2. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.
3. G. D. Williamson, B. Wright, R. N. Haward, J. Appl. Chem., 14, 131, 1964.
4. Э. М. Айзенштейн, Б. В. Петухов, Хим. волокна, 1964, № 6, 18.
5. Faggow, Preston, J. Appl. Phys., 11, 351, 1960.
6. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. chem., 24, 44, 1961.
7. В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, Полиэтилен, Госхимиздат, 1961, стр. 55—58.

---

## MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE PRODUCED IN THE PRESENCE OF SOLUBLE CATALYTIC SYSTEMS

*L. N. Raspopov, I. N. Musaelyan, N. M. Chirkov, I. V. Eremina*

### Summary

Some physico-mechanical properties of low pressure polyethylene and of polyethylene produced with the aid of soluble catalysts (PESC) have been compared over a wide range of molecular weights. It has been shown that the properties of the polymers depend to a considerable extent on the degree of branching and on the polydispersity of the compounds. The temperature conditions for orientation of PESC specimens have been determined.