

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1969

УДК 678.742:678.01:53

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК  
НА ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ  
ПРОЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА**

*M. A. Натов, Ст. В. Василева*

Современные теории прочности полимеров рассматривают процесс механического разрушения как процесс, развивающийся во времени [1]. В основе кинетических теорий лежит концепция Гриффита [2], рассматривающая разрушение твердого тела как процесс разрастания микротрешин. Временная зависимость прочности полимеров выражается различными формулами, учитывающими влияние температуры [3—5]. В работе [6] мы установили, что временная зависимость прочности полиэтилена (ПЭ) имеет S-образный характер. Постоянные по величине механические напряжения вызывают значительную химическую деструкцию полимера [6]. Экспериментальные работы, проведенные за последние годы, показывают, что надмолекулярная структура оказывает существенное, а в некоторых случаях и решающее влияние на физико-механические свойства полимера [7—9]. Вот почему мы решили исследовать на примере ПЭ влияние некоторых структурно-модифицирующих добавок на температурно-временную зависимость прочности полимера.

**Образцы и методика эксперимента**

Для проведения исследований были использованы образцы ПЭ высокой плотности с различными молекулярными весами, характеристика которых приведена в таблице.

В ПЭ вводили в различных количествах следующие вещества: поливинилхлорид без стабилизирующих и окрашивающих добавок, марки GN с термостойкостью при  $170^\circ$  — 21 мин. и  $M = 80\,000$ ;  $\beta$ -нафтол с т. пл.  $120,5^\circ$  и 4,4'-тио-бис-(6-трет.бутилметакрезол) с т. пл.  $157^\circ$ .

Каждый образец ПЭ предварительно гомогенизировали шестичасовым перемешиванием в фарфоровой шаровой мельнице.

Затем образцам ПЭ придавали необходимую форму в результате их прессования при  $140^\circ$ . Прессование осуществляли в два этапа: первый при  $10 \text{ кГ/см}^2$  в течение 3 мин. и второй при  $50 \text{ кГ/см}^2$  в течение 5 мин.

**Характеристика образцов полиэтилена**

| Обозначения образцов | $[\eta]$ при $105^\circ$ в ксиоле | $M$     | Индекс расплава, $g/10 \text{ мин.}$ | Термостойкость, % (20 мин., $150^\circ$ ) | Удельный вес |
|----------------------|-----------------------------------|---------|--------------------------------------|---|--------------|
| ПЭ-1                 | 1,68                              | 63 000  | —                                    | 0,030                                     | 0,935        |
| ПЭ-2                 | 1,82                              | 69 000  | 1,820                                | 0,057                                     | 0,932        |
| ПЭ-3                 | 2,34                              | 91 000  | 0,954                                | 0,062                                     | 0,950        |
| ПЭ-4                 | 2,58                              | 104 000 | 0,780                                | 0,071                                     | 0,958        |

Пресс-форму охлаждали, не снимая нагрузки, со скоростью 20°/мин. Образцы имели форму двойных лопаток с круглыми отверстиями в середине обоих широких частей, что давало возможность легко и удобно подвешивать нагрузку. Полиэтиленовые образцы размещали в полутемной камере в атмосфере воздуха при 60%-ной относительной влажности, подвешивая к образцам различные грузы с таким расчетом, чтобы в образцах возникали заданные напряжения. Долговечность образцов определяли как время (в секундах) от начала нагружения до разрушения образца.

### Результаты и дискуссия

На отпрессованных образцах было исследовано влияние отжига на температурно-временную зависимость прочности ПЭ. Для этой цели из ПЭ-2 готовили образцы по описанной выше методике, которые подвергали отжигу при 110° в течение 1—12 час. Долговечность образцов ( $\tau$ ), определенная в зависимости от заданных напряжений в них при 20°, характеризуется данными рис. 1. Каждая точка на рисунке выражает средний результат из 10-ти проб. Оказалось, что максимальной долговечностью обладают образцы, отожженные в течение 3 час. при 110°. Наиболее существенное влияние оказывают условия отжига на величины напряжений рекристаллизации ( $\sigma_{\text{рекр}}$ ) ПЭ (средний интервал кривых на рис. 2). В зависимости от продолжительности отжига  $\sigma_{\text{рекр}}$  изменяется от 104 до 113 кГ/см<sup>2</sup>. Общему ходу этой зависимости коррелирует изменение максимальной прочности на разрыв ( $\sigma_{\text{разр}}$ )

при растяжении (рис. 2). Аналогичные зависимости имеют место и для других партий ПЭ, например для ПЭ-4, отличающегося увеличенным по сравнению с ПЭ-2 молекулярным весом (рис. 2). В этом случае, однако, интервал напряжений рекристаллизации более высокий — от 129 до 147 кГ/см<sup>2</sup>. Ввиду того что максимальные и постоянные характеристики полиэтиленовых образцов получаются после трехчасового отжига их при 110°, все последующие исследования как на чистом, так и на модифицированном полиэтилене были проведены на образцах, обработанных таким способом. Образцы ПЭ-1 были помещены в камеры при различных температурах (20, 50 и 80°) и при различных напряжениях на растяжение, заданных подвешенными грузами (рис. 3). Оказалось, что температурно-временную зависимость прочности ПЭ можно выразить семейством S-образных кривых, которые имеют приблизительно одно начало при нулевом напряжении и расходятся веером в зависимости от температуры испытания долговечности. Значение долговечности при нулевом напряжении можно, по-видимому, считать критерием долговечности ненагруженных полиэтиленовых образцов. Действительно, полиэтиленовые изделия из хорошо очищенного ПЭ, не содержащего стабилизаторов, после истечения не-

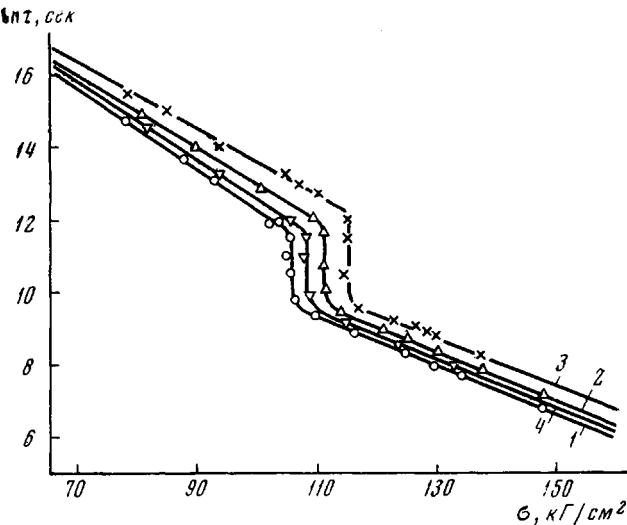


Рис. 1. Влияние продолжительности отжига при 110° на долговечность ПЭ-2: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 12 час.

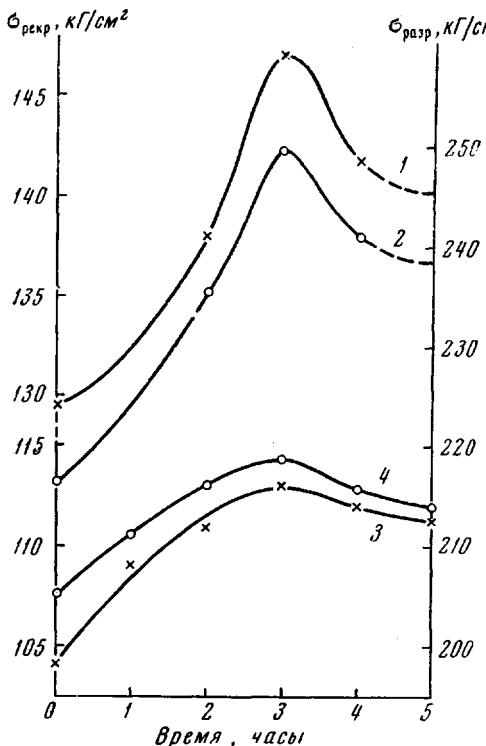


Рис. 2. Влияние продолжительности отжига при 110° на напряжение рекристаллизации ( $\sigma_{rekр}$ ) и прочность при разрыве при растяжении:  
1, 3 —  $\sigma_{rekр}$  для ПЭ-4 и ПЭ-2; 2, 4 —  $\sigma_{разр}$  для ПЭ-4 и ПЭ-2 соответственно

которого времени начинают разрушаться в результате химических и рекристаллизационных процессов. Особенно ясно это выражено на ПЭ, подверженном атмосферным воздействиям. Нельзя исключать, однако, возможности того, что при очень малых напряжениях температурно-временная зависимость может претерпевать все же некоторое, правда, не существенное изменение.

Особенно интересным является влияние молекулярного веса ПЭ на температурно-временную зависимость долговечности. При постоянном напряжении высо-

комолекулярный ПЭ показывает несколько большую долговечность, чем низкомолекулярный. Эта разница ясно заметна при сравнительно низких напряжениях, как это следует из рис. 4, и наиболее сильно проявляется в области шейкообразования. Известно, что шейкообразование рассматривается как рекристаллизационный процесс, протекание которого не свя-

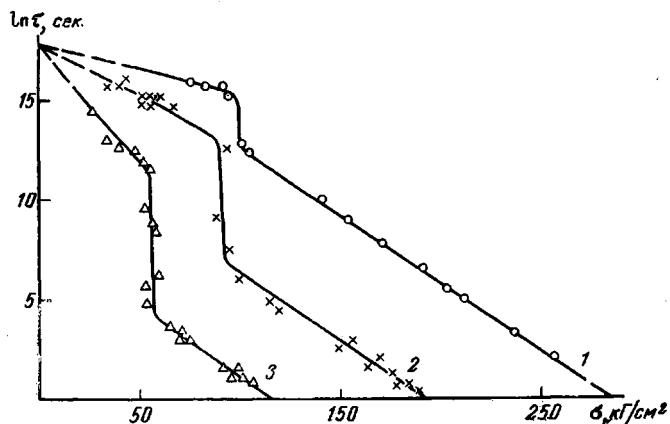


Рис. 3. Температурно-временная зависимость прочности ПЭ-4: 1 — 20; 2 — 50; 3 — 80°

зано с изменением молекулярного веса полимера. Для объяснения такого противоречия можно предположить, что концы макромолекул составляют дефекты кристаллической решетки, с которых начинается рекристаллизационный процесс. Как разрушение образцов, так и шейкообразование определяются наличием дефектов кристаллической решетки. Насколько их количество больше, настолько и вероятность протекания указанных про-

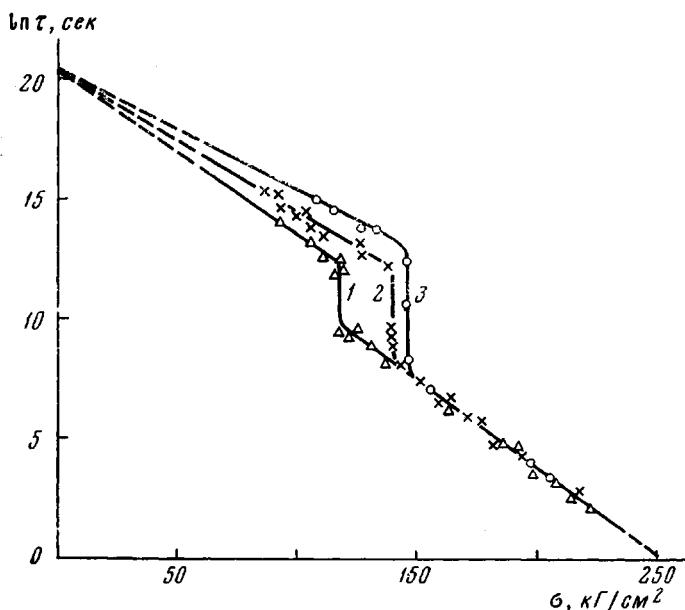


Рис. 4. Изменение временной прочности полиэтилена при 20° в зависимости от молекулярного веса:  
1 — ПЭ-2,  $M = 69\ 000$ ; 2 — ПЭ-3,  $M = 91\ 000$ ; 3 — ПЭ-4,  $M = 104\ 000$

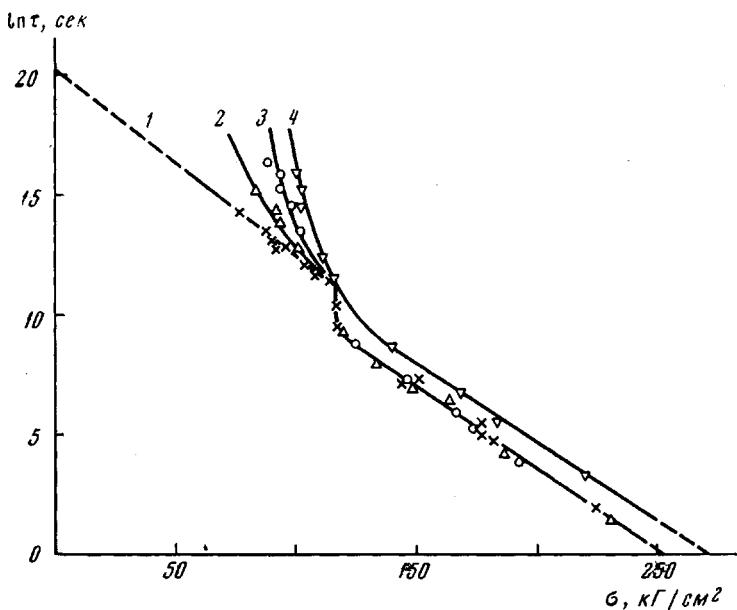


Рис. 5. Влияние различных добавок на временную зависимость прочности ПЭ-2 при 20°:  
1 — без добавок; 2 — 0,05% 4,4'-тио-бис-(β-трет.бутилметакреола); 3 — с 0,1% β-нафтола и 4 — с 5% поливинилхлорида

цессов при более низких напряжениях большая. Этим предположением можно объяснить также и зависимость условий отжига от величины напряжений рекристаллизации образцов ПЭ. Несколько быстрее охлаждались образцы, настолько в полимере образуется более дефектная кристаллическая структура, вследствие чего шейка возникает при более низких напряжениях рекристаллизации.

Применяемые до сих пор в практике стабилизаторы для ПЭ обычно подбираются на основе их термического и фотостабилизирующего действия. Как было показано нами ранее [6], они не обеспечивают эффективную защиту полимера от механической деструкции, которая протекает под действием механических напряжений. При изучении действия различных стабилизаторов было установлено, что молекулярный вес напряженного и ненапряженного ПЭ незначительно изменяется в том случае, если ПЭ содержит от 0,5 до 1,5% 4,4'-тио-бис-(6-трет.бутилметакрезола). В то же время этот стабилизатор не изменяет существенно температурно-временную зависимость ПЭ (рис. 5). Более интересным оказалось воздействие неиспользованных до сих пор добавок  $\beta$ -нафтола и поливинилхлорида. Ничтожно малые количества  $\beta$ -нафтола значительно повышают долговечность ПЭ, как это показано на рис. 5. При этом изменение концентрации  $\beta$ -нафтола в ПЭ от 0,1 до 1,0% не изменяет заметно его воздействие. Еще большее влияние на повышение долговечности ПЭ оказывает добавка 4—5% поливинилхлорида. Из рис. 5

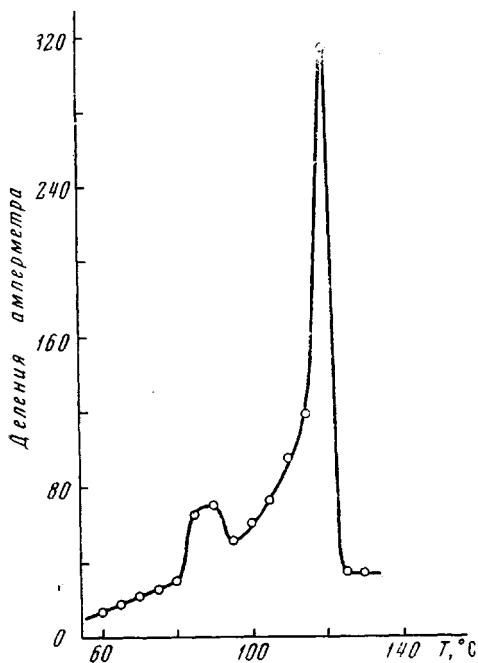


Рис. 6. Термограмма ПЭ-2 (скорость нагревания в аппарате для дифференциального термического анализа 0,2°/мин.)

видно, что крутой подъем кривой изменения долговечности модифицированного ПЭ при статической нагрузке образца, равной  $100 \text{ кГ/см}^2$ , свидетельствует о появлении зоны безопасного напряжения или, по крайней мере, о сильном возрастании долговечности. В настоящий момент трудно

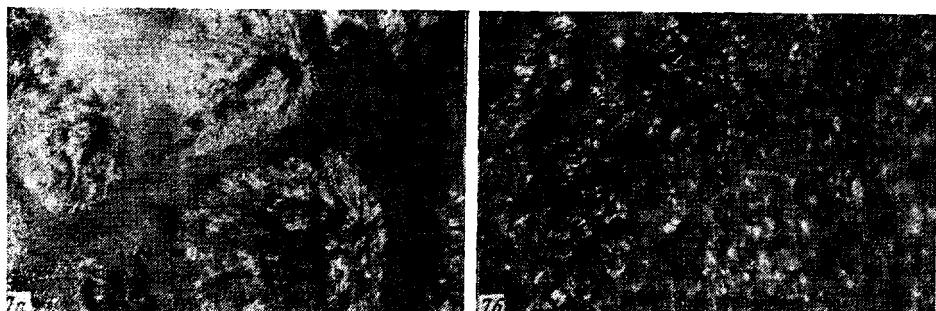


Рис. 7. Микрофотографии структуры ( $\times 800$ ):  
а — ПЭ-1; б — ПЭ-1 с 0,1%  $\beta$ -нафтола

окончательно объяснить эти факты. Применяемый нами ПЭ показывает максимум на термограмме, полученной на чувствительном аппарате [10], соответствующий температуре фазового перехода полимера, равной 118—119° (рис. 6). Следует учесть, что оба вещества (полимер и стабилизатор) кристаллизуются при близких температурах ( $\beta$ -нафтол при 120,5°). Этот факт дает нам основание допустить, что  $\beta$ -нафтол образует кристаллические зародыши в полимерном расплаве. Действительно, микрофотографии

поверхности хрупкого излома сильно охлажденного образца ПЭ, содержащего  $\beta$ -нафтол, показывают более мелкозернистую структуру, нежели чистый ПЭ (рис. 7). Удельный вес модифицированного ПЭ оказался равным 0,928, т. е. значительно более низкий, нежели у чистого ПЭ (0,935). Такое изменение структуры (см. рис. 7) связано с резким уменьшением свободной кристаллической поверхности, определенной по БЕТ. Именно эти изменения структуры и определяют повышенную долговечность ПЭ. Одновременно с этим, молекулярный вес ПЭ с течением времени изменяется медленнее в присутствии  $\beta$ -нафтола (рис. 8). Это указывает на его стабилизирующее действие по отношению к ПЭ.

При добавлении поливинилхлорида наблюдаются другие изменения структуры ПЭ. Особенно ясны эти изменения в пленке, полученной из расплава при медленном охлаждении и при содержании 5% поливинилхлорида. В такой пленке образуются крупные, хорошо оформленные кольцевые сферолиты (рис. 9), причем удельный вес этой пленки выше (0,980), чем это следовало бы из правила аддитивности. Возникновение более крупных сферолитов в структуре ПЭ, содержащего поливинилхлорид, ведет к нарастанию напряжения рекристаллизации и к уменьшению деформации образцов. Можно допустить, что поливинилхлоридные фибрillлярные агрегаты (пачки) армируют ПЭ, вследствие чего долговечность возрастает. ПЭ, содержащий поливинилхлорид в меньшей степени, изменяет с течением времени и свой молекулярный вес под нагрузкой, как это показано на рис. 8.

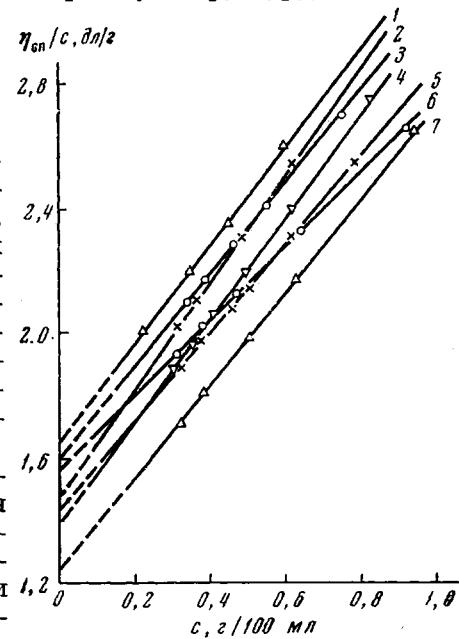


Рис. 8. Изменение специфической вязкости растворов ПЭ в ксиоле при 105°:  
1 — исходный ПЭ; 2—4 — после старения 75 дней при 20° с 0,1%  $\beta$ -нафтола (2); с 5% поливинилхлорида (3); без добавок (4); 5, 6 — ПЭ с добавкой 0,1%  $\beta$ -нафтола (5) и 5% поливинилхлорида (6) под напряжением 104 кГ/см<sup>2</sup> при 20° в течение 75 дней; 7 — без добавок под напряжением 104 кГ/см<sup>2</sup> при 20° в течение 15 дней

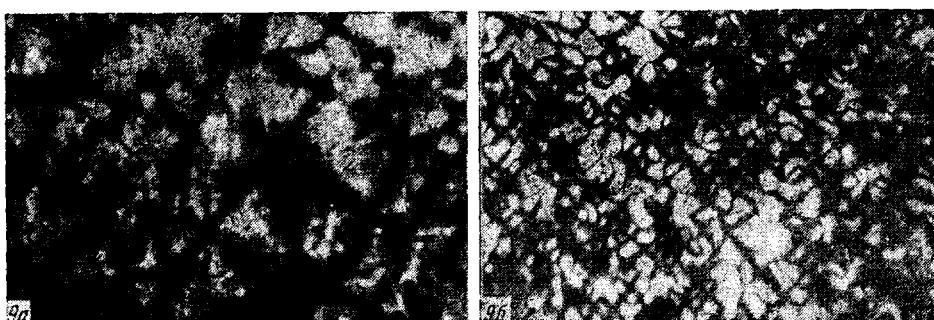


Рис. 9. Микрофотографии структуры, снятой в поляризационном микроскопе ( $\times 800$ ):  
а — ПЭ-1; б — ПЭ-1 с 5% поливинилхлорида

вие чего долговечность возрастает. ПЭ, содержащий поливинилхлорид в меньшей степени, изменяет с течением времени и свой молекулярный вес под нагрузкой, как это показано на рис. 8.

### Выводы

1. Исследование временной зависимости прочности полиэтилена с различным молекулярным весом показало, что повышение молекулярного веса

полиэтилена повышает его долговечность при умеренных напряжениях и особенно повышает величину напряжения рекристаллизации, что объясняется уменьшением относительного числа кристаллических дефектов в полимере.

2. Исследование температурно-временной зависимости прочности полиэтилена в присутствии структурирующих добавок показало, что при содержании в полиэтилене 0,1%  $\beta$ -нафтола или 5% поливинилхлорида имеют место изменения в структуре, определяющие резкое возрастание долговечности модифицированного таким образом полиэтилена.

Высший химико-технологический институт  
София

Поступила в редакцию  
12 VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 133, 314, 1960; Механика полимеров, 1966, 74.
2. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., A221, 163, 1921.
3. С. Н. Журков, Б. Н. Наразулаев, Ж. техн. физики, 23, 1647, 1953.
4. Г. М. Бартенев, В. Е. Гуль, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 394, 1961.
5. W. E. Groot, Mod. Plast., 1960, № 11, 111.
6. М. А. Натов, Ст. В. Василева, Вл. Кабаиванов, Докл. АН СССР, 180, 646, 1968.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
9. L. E. Nielsen, J. Appl. Polymer Sci., 2, 351, 1959.
10. M. Natov, I. Peeva, B. Serafimov, Makromolek. Chem., 117, 231, 1968.

---

#### EFFECT OF ADDITIVES MODIFYING STRUCTURE ON TEMPERATURE-TIME DEPENDENCE OF POLYETHYLENE STRENGTH

*M. A. Natov, St. V. Vasileva*

#### Summary

Temperature-time dependence of polyethylene strength can be described by one set of S-shaped curves initiated from the same point at zero stress and certain durability. The middle part of the plot of stress versus durability corresponds to the region of neck rising. Neck-stress depends mainly on the polyethylene molecular weight and to a less extent on the prior thermal treatment and is related to the number of defects in crystalline lattice. Effects of structure modifying agents such as  $\beta$ -naphtol and polyvinylchloride have been studied.  $\beta$ -naphtol brings about fine crystallites due to rising of crystalline nuclei, polyvinylchloride brings about rising of more perfect spherulites. The modified polyethylene shows higher durability than the initial one. Optimum compositions have safe stress with infinite life time.