

УДК 541.64 : 539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ  
НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ФРАКЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА  
НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

*Гольдман А. Я., Щербак В. В., Андреева И. Н.*

Изучено влияние молекулярной массы на комплекс кратковременных и длительных механических характеристик фракций полиэтилена высокой плотности. Найдены критические значения  $\bar{M}_c$ , определяющие сильную и слабую зависимости долговечности от ММ. Проанализированы различные пути аппроксимации зависимости долговечности от ММ и показано, что степенной закон справедлив в ограниченном диапазоне изменения ММ.

Механические свойства кристаллических полимеров определяются их надмолекулярной структурой и молекулярным строением — молекулярной массой и ММР. Влияние надмолекулярной структуры на механические свойства полимеров широко изучено, в то время как зависимость долговечности от ММ на примере фракций ПЭ практически не исследована. Одной из основных причин подобного состояния проблемы является большая трудоемкость получения достаточного количества материала для механических испытаний. Некоторые свойства фракций ПЭ исследованы в работах [1, 2], однако авторы установили лишь качественные закономерности. В работе [3] рассмотрено влияние ММР ряда образцов ПЭ на механические свойства. Установлено, что лучшими механическими свойствами обладает высокомолекулярный ПЭ, имеющий фракции с ММ более  $10^6$ .

В данной работе на примере фракций ПЭ высокой плотности исследовано влияние ММ на комплекс механических характеристик материала, в том числе и на долговечность, являющуюся одной из основных эксплуатационных характеристик как самого материала, так и изделий из него.

Фракционирование ПЭ проводили методом дробного осаждения из 1,5%-ного раствора исходного образца в смеси тетралин — бензиловый спирт. Соотношения растворитель — осадитель подбирали таким образом, что выделение фракций происходило из раствора [4] при температуре выше температуры плавления ПЭ во избежание кристаллизации образцов.

В процессе фракционирования снижали температуру от 165 до 105°, а соотношение растворитель — осадитель от 1,8 : 1,0 до 0,8 : 1,0.

Фракционирование проводили в присутствии стабилизатора 22-46 в атмосфере аргона. Исходный образец делили на ~15 фракций. Потери при фракционировании не превышали 8%.

Для наработки необходимого количества фракций операцию по фракционированию повторяли многократно. Фракции, имеющие близкие молекулярные массы, объединяли смешением, растворяли их в ксилоле и высаживали метанолом. Полученные фракции сушили до постоянного веса под вакуумом при 55°.

Измерение характеристической вязкости  $[\eta]$  в декалине при 135° проводили с помощью вискозиметра с подвешенным уровнем (напряжение сдвига 9,7 г/см·сек<sup>2</sup>) в присутствии стабилизатора 22-46 в количестве не менее 0,1% от веса полимера.

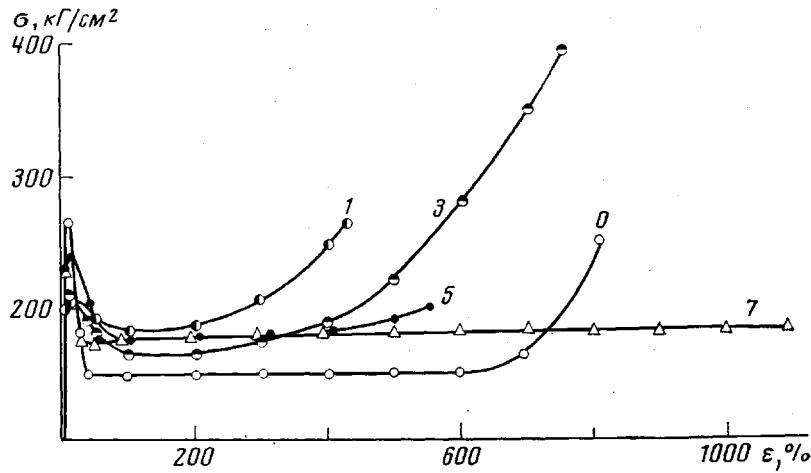


Рис. 1. Диаграммы растяжения фракций 1, 3, 5, 7; 0 — исходный ПЭ

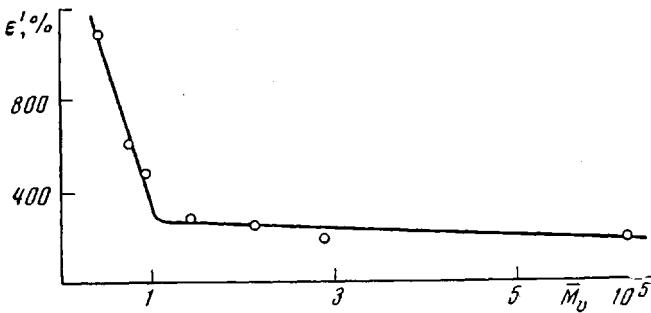


Рис. 2. Протяженность второго участка диаграмм растяжения фракций ПЭ

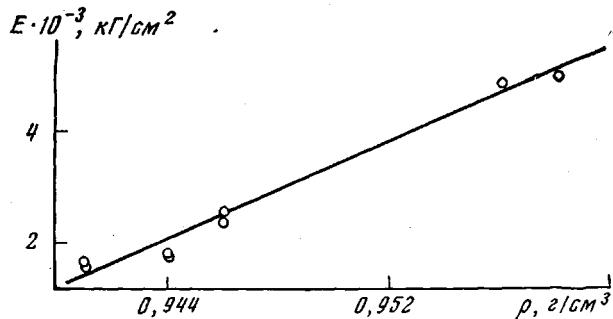


Рис. 3. Влияние плотности  $\rho$  на эффективный модуль упругости ПЭ

Средневязкостную молекулярную массу  $M_v$  рассчитывали по формуле Генри [5].

Образцы для определения механических свойств вырубали из пластин, изготовленных прессованием. Температуру прессования 155—180°, удельное давление варьировали в пределах 70—100 кГ/см<sup>2</sup> в зависимости от ММ фракций. Скорость охлаждения образцов 20—25 град/мин. Плотность  $\rho$  определяли флотационным методом при 20±0,1°.

Определение предела текучести, разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве с записью диаграмм растяжения проводили на универсальной испытательной машине фирмы ЦВИК (ФРГ). Температура опытов для ПЭ составляла 20 и 70°. Скорость движения нижнего зажима 50 мм/мин. Использовали образцы в виде двухсторонней лопатки. Общая длина образца 55, длина рабочей части 30, ширина рабочей части 5, толщина 0,5±0,02 и база  $l_0=25$  мм.

«Эффективный» модуль упругости определяли из диаграмм растяжения при 70°. Исследование ползучести и долговечности при растяжении фракций ПЭ проводили в изотермических условиях на установке, обеспечивающей поддержание постоянного напряжения [6]. Точность измерения индуктивными датчиками при регистрации быстрых процессов ползучести составляла ±0,3% от измеряемой деформации. При

медленных процессах ползучести деформацию измеряли оптическим методом, катетометром КМ-6 с точностью  $\pm 0,01$  мм.

Регистрацию момента разрушения образца проводили автоматически самописцем ЭПР-09 РД.

Для испытания на ползучесть использовали образцы в виде двухсторонних лопаток толщиной  $0,5 \pm 0,02$ , шириной  $5 \pm 0,05$ , длиной рабочей части 50 мм с галтелью радиусом 3 мм.

На практике чаще реализуется хрупкое разрушение конструкций из ПЭ. В связи с этим условия испытаний выбирали таким образом, чтобы реализовалось хрупкое разрушение образцов фракций ПЭ: постоянное напряжение поддерживали равным  $70 \text{ кг}/\text{см}^2$ , температуру  $70 \pm 0,5^\circ$ .

Измерение степени кристалличности  $K$  и размеров кристаллитов  $d$  осуществляли по методике, изложенной в [7]. Точность измерения степени кристалличности  $\pm 3\%$ , точность измерения размеров кристаллитов  $\pm 15$  Å.

Характеристики исследованных фракций ПЭ и исходного ПЭ представлены ниже. Молекулярную массу фракций изменяли в широком интервале  $\bar{M}_v (2 \cdot 10^4 - 6,16 \cdot 10^5)$ , а для исходного образца  $\bar{M}_v = 1,69 \cdot 10^5$ .

Фракция, №	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\bar{M}_v$	169 400	616 600	285 100	208 500	139 500	90 600	71 600	42 800	24 000	20 000
Содержание фракции с данным $\bar{M}_v$ в образце, %	100	12,3	8,4	7,8	8,9	8,6	15,0	12,0	6,9	12,1
$[\eta]$ , дL/g	3,0	7,7	4,4	3,5	2,6	1,9	1,5	1,0	0,7	0,6
$K$ , %	54	44	47	44	47	49	55	62	54	58
$d$ , Å	—	95	95	90	85	90	100	180	170	165
$\rho$ , г./см <sup>3</sup>	0,950	0,941	0,941	0,941	0,944	0,944	0,946	0,946	0,956	0,958

Увеличение молекулярной массы ПЭ приводит к существенному изменению механических свойств: снижению хрупкости и развитию значительных деформаций в условиях ползучести. Низкомолекулярный ПЭ утрачивает одну из характерных особенностей высокополимера — способность к большим деформациям.

Анализ диаграмм растяжения фракций (рис. 1) позволяет отметить следующее: фракции с высокой ММ имеют все три характерных участка диаграммы растяжения [8]. Образец исходного ПЭ имеет также три участка, характерные для диаграммы растяжения, однако протяженность третьего участка — упрочнения — меньше, чем у высокомолекулярных фракций. Для фракции с  $\bar{M}_v = 4,28 \cdot 10^4$  не наблюдается третьего участка.

Если зафиксировать деформацию, соответствующую окончанию второго участка  $\epsilon'$ , и построить зависимость  $\epsilon'$  от  $\bar{M}_v$  (рис. 2), то можно заметить, что с уменьшением ММ фракций протяженность второго, горизонтального участка диаграмм растяжения, увеличивается, и начало третьего участка наступает позднее. Характер отмеченной зависимости меняется для образцов с  $\bar{M}_v \approx 10^5$ . Эту зависимость в рассматриваемом диапазоне изменения ММ можно аппроксимировать двумя прямыми

Для  $\bar{M}_v \leq 10^5$

$$\epsilon' = A_1 + B_1 \bar{M}_v, \quad (1)$$

где

$$A_1 = 16,20; B_1 = -1,31 \cdot 10^{-4}. \text{ Для } \bar{M}_v \geq 10^5.$$

$$\epsilon' = A_2 + B_2 \bar{M}_v, \quad (2)$$

где

$$A_2 = 2,73; B_2 = -1,55 \cdot 10^{-6}.$$

Определение коэффициентов аппроксимирующих функций проводили на ЭВМ. На рис. 3 приведена зависимость эффективного модуля упругости от плотности фракций ПЭ. Увеличение плотности приводит к зна-

чительному увеличению эффективного модуля упругости, что согласуется с результатами, полученными в [1, 9], причем эта зависимость в диапазоне обследованных плотностей линейна

$$E = A + B \rho, \quad (3)$$

где  $A = -2,07 \cdot 10^5$ ,  $B = 2,222 \cdot 10^5$ .

С увеличением ММ (уменьшением номера фракций) долговечность ПЭ увеличивается, причем характер этой зависимости сложный. Оказалось, что первоначально в интервале значений  $\bar{M}_v = (2,4-9,06) \cdot 10^4$  долговечность фракций ПЭ возрастает по линейному закону и имеет низкие значения — от 1,25 до 74 час. При дальнейшем увеличении  $\bar{M}_v (> 9,06 \cdot 10^4)$  долговечность растет значительно быстрей. Так, при увеличении  $\bar{M}_v$  от  $9,06 \cdot 10^4$  до  $1,395 \cdot 10^5$  долговечность ПЭ меняется от 74 до 2610 час. Резкое изменение характера зависимости долговечности от  $\bar{M}_v$  происходит при  $\bar{M}_v \approx 10^5$ . Разрушение образца облегчается при снижении ММ и ярко

выражено у фракций ПЭ с  $\bar{M}_v < 10^5$ , что свидетельствует о наличии большого количества дефектов или неоднородностей в низкомолекулярной части полимера [10], где возникают микроразрушения. Дальнейшее увеличение ММ не оказывает столь сильного влияния на долговечность фракций ПЭ.

Исходный образец с широким ММР и  $\bar{M}_v = 1,694 \cdot 10^5$  имеет долговечность ниже, чем фракция 4 с меньшим  $\bar{M}_v = 1,395 \cdot 10^5$ . Фракция 4, как и все остальные, составляет определенную часть исходного ПЭ, причем исходный ПЭ имеет как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные фракции. Относительно низкое значение долговечности исходного ПЭ (686 час.) нельзя объяснить только влиянием на долговечность высокомолекулярного хвоста ММР. По-видимому, наличие низкомолекулярных фракций в исходном ПЭ является одной из основных причин его низкой долговечности.

Закономерное увеличение долговечности с ростом ММ фракций ПЭ, по-видимому, можно объяснить, с одной стороны [3], увеличением числа проходных молекул, связывающих между собой элементы надмолекулярной структуры — сферолиты и кристаллиты, число которых с ростом ММ возрастает. С другой стороны, наличие в низкомолекулярных фракциях большого числа дефектов или неоднородностей приводит к значительному снижению долговечности.

Интересно сопоставить полученные в данной работе результаты с имеющимися литературными данными. Так, в [11] на большом числе образцов ПЭ высокой плотности с различной ММ (в диапазоне  $5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$ ) показано, что зависимость долговечности от ММ хорошо аппроксимируется степенной функцией вида

$$t_p = A \bar{M}_v^n, \quad (4)$$

где  $n = 2,5$ .

Аналогичная зависимость наблюдалась авторами работы [12] для ПС в диапазоне  $M = (1-3) \cdot 10^5$ .

На рис. 4 приведена зависимость долговечности  $t_p/t_0$  ( $t_0 = 1$  часу) от ММ фракций исходного ПЭ и нескольких партий высокой плотности с широким ММР. В диапазоне  $M = 2,4 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$  эта зависимость подчиняется степенному закону

$$\lg t_p = A + B \lg \bar{M}_v, \quad (5)$$

где  $A = -16,3$ ;  $B = 3,72$ .

Однако с расширением диапазона изменения ММ за пределы  $\sim 2 \cdot 10^5$  наблюдается отклонение от степенной зависимости. Во всем диапазоне ММ от  $2,4 \cdot 10^4$  до  $6,166 \cdot 10^5$  лучший результат дает кусочно-линейная аппроксимация.

На рис. 5 приведена зависимость логарифма долговечности от средней вязкостной ММ. Эту зависимость можно аппроксимировать кусочно-линейной функцией с двумя участками и изломом, соответствующим  $\bar{M}_v \approx 1,4 \cdot 10^5$ .

$$\lg t_p = A + B \bar{M}_v, \quad (6)$$

Для первого участка  $A_1 = -0,48$ ,  $B_1 = 2,80 \cdot 10^{-5}$ , для второго —  $A_2 = 3,38$ ,  $B_2 = 1,00 \cdot 10^6$ .

Величина  $\lg t_p$  слабо зависит от ММ при ее увеличении более чем на  $1,4 \cdot 10^5$ .

В работе [13] исследовано влияние молекулярной массы ПС на разрушающее напряжение и относительное удлинение при хрупком разрушении. Определено критическое значение  $\bar{M}_{kp}$ , равное  $\sim 1,5 \cdot 10^5$ , выше которого разрывные характеристики ПС не изменялись. Аналогичный результат был получен в [14] при изучении удельной ударной вязкости полистирола.

Критическая ММ для ПЭ высокой плотности равна  $\sim 10^5$ , выше этого значения увеличение  $\lg t_p$  и  $\varepsilon_p$  незначительно. Таким образом, несмотря на различие материалов (аморфный и частично кристаллический), наблюдается корреляция характера зависимости механических характеристик от ММ.

Зависимость  $\varepsilon_p$  от  $1/\bar{M}_v$  (рис. 6) носит линейный характер

$$\varepsilon_p = A + B \frac{1}{\bar{M}_v}, \quad (7)$$

где  $A = 0,26$ ;  $B = -4,55 \cdot 10^3$ .

Представляет интерес рассмотрение и другой возможности аппроксимации зависимости долговечности от ММ (рис. 7). Аппроксимация в координатах  $\lg t_p - 1/\bar{M}_v$  хорошо отражает характер зависимости долговечности от ММ с изломом при  $10^5/\bar{M}_v \approx 1,3$ . Для фракций с  $10^5/\bar{M}_v \leq 1,3$  зависимость аппроксимируется функцией

$$\lg t_p = A + B \bar{M}_v, \quad (8)$$

где  $A_1 = 4,52$ ;  $B_1 = -2,13 \cdot 10^5$ .

Для фракций с  $10^5/\bar{M}_v \geq 1,3$   $A_2 = 2,46$ ;  $B_2 = -5,95 \cdot 10^4$ .

Влияние ММ на поведение неориентированных и ориентированных волокон каприна исследовали в [15]. Авторы отмечают, что влияние ММ на прочность обусловлено изменением коэффициента  $\gamma$ , который авторы [15] связывают со структурным строением полимера. Было установлено, что коэффициент  $\gamma$  уменьшается с увеличением ММ, и чем меньше  $\gamma$ , тем большее долговечность и прочность полимерного образца. Зависимость

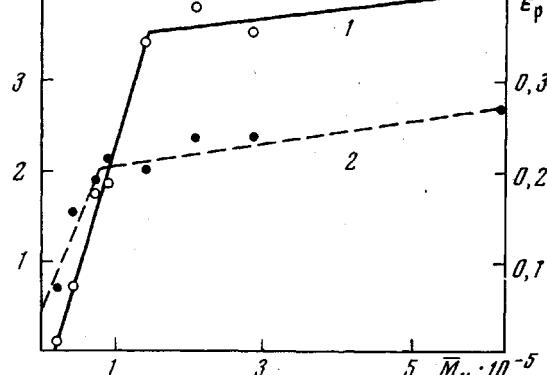


Рис. 5. Зависимость логарифма долговечности (1) и относительной деформации (2) при разрушении фракций ПЭ от молекулярной массы

коэффициента  $\gamma$  от ММ хорошо аппроксимируется уравнением [16]

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_\infty} - \frac{P}{\gamma_\infty} \cdot \frac{1}{\bar{M}_v} \quad (9)$$

Решая уравнение долговечности относительно  $\gamma$ , получаем набор значений коэффициентов  $\gamma$  для каждой ММ, где принято  $U_0=2,72 \cdot 10^{-17}$ ,  $t_p$  — экспериментально определенные значения долговечности каждой фракции. Зависимость  $1/\gamma$  от  $1/\bar{M}_v$  линейна для фракций 1–6 (рис. 8). При дальнейшем уменьшении ММ наблюдается отклонение от линейной зависимости, что можно объяснить влиянием на коэффициент  $\gamma$  еще и надмолекулярной структуры полимера.

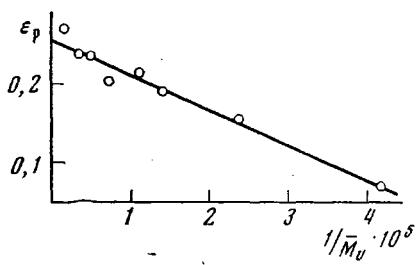


Рис. 6

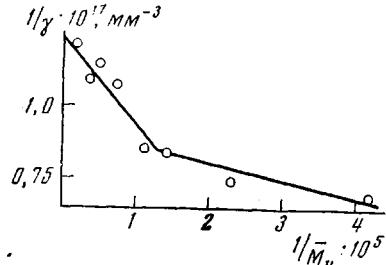


Рис. 8

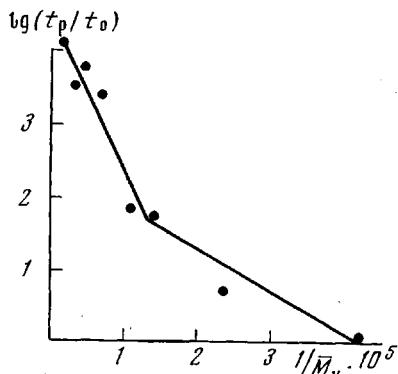


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость относительной деформации при разрушении в условиях ползучести от молекулярной массы ПЭ

Рис. 7. Зависимость логарифма долговечности фракций ПЭ от молекулярной массы

Рис. 8. Влияние молекулярной массы фракций ПЭ на коэффициент  $\gamma$

Справедливость указанных выше рассуждений подтверждается также анализом структурных параметров ПЭ. Действительно, для фракций 1–5 степень кристалличности и размеры кристаллитов слабо изменяются и находятся в пределах погрешности измерений, тогда как для низкомолекулярных фракций наблюдается значительное увеличение как кристалличности, так и размеров кристаллитов. Таким образом, излом зависимости  $lg t_p$  от  $1/\bar{M}_v$  (рис. 7) можно объяснить изменением надмолекулярной структуры низкомолекулярных фракций по сравнению с высокомолекулярными.

При анализе результатов экспериментов необходимо учитывать влияние на механические характеристики надмолекулярной структуры ПЭ. Анализ данных, приведенных выше, показывает, что с увеличением ММ затрудняется кристаллизация, при этом степень кристалличности и размеры кристаллитов уменьшаются. Одной из причин изменения характера зависимости долговечности от ММ является изменение надмолекулярной организации фракций 6–9.

Таким образом, для ПЭ найдены критические значения  $\bar{M}_v \approx 10^5$ , определяющие сильную и слабую зависимость долговременных механических характеристик от ММ. Проанализированы различные пути аппроксима-

ции зависимости  $\lg t_p = f(\bar{M}_v)$  и показано, что применять степенной закон для зависимости долговечности от ММ можно лишь в ограниченном интервале изменения ММ. С увеличением  $\bar{M}_v$  до  $3 \cdot 10^5$  и более зависимость  $\lg t_p = f(\bar{M}_v)$  имеет более сложный характер.

В заключение отметим, что наблюдается корреляция зависимостей механических характеристик от ММ для линейного аморфного полимера ПС [17] и исследованного частично кристаллического полимера — ПЭ.

Охтинское Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
22 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Kenyon, J. O. Saler, J. E. Kurz, D. R. Brown, J. Polymer Sci., C 8, 205, 1965.
2. G. R. Williamson, B. Wright, R. W. Haward, J. Appl. Chem., 14, 131, 1964.
3. А. Н. Карасев, И. Н. Андреева, Н. М. Домарева, К. И. Косматых, М. Г. Карасева, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., А12, 1127, 1970.
4. Л. Манделькер, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1968, стр. 56.
5. Р. М. Henzy, J. Polymer Sci., 36, 3, 1959.
6. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 29, 994, 1963.
7. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1963.
9. T. Oda, N. Sahaquid, J. Polymer Sci., C 15, 223, 1966.
10. А. Я. Гольдман, С. Я. Хайкин, Механика полимеров, 1976, 263.
11. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Высокомолек. соед., Б19, 156, 1977.
12. J. E. Rudd, J. Polymer Sci., B1, 5, 1963.
13. H. W. McCormick, F. M. Brower, L. Kin, J. Polymer Sci., 39, 87, 1959.
14. И. А. Майгельдинов, А. В. Григорьева, К. Й. Цюр, Пласт. массы, 1961, № 3, 7.
15. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961; 4, 1703, 1962.
16. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, «Химия», 1964.
17. А. Я. Малкин и др., Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки, «Химия», 1975, стр. 252.