

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 2

УДК 541(64+24)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Матвеев В. В., Гольдман А. Я., Будтов В. П.,
Пономарева Е. Л., Лобанов А. М.*

Приведены результаты изучения долговечности и изменения ММ фракций полиэтилена высокой плотности в диапазоне \bar{M}_n от $4 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^5$ при растяжении в среде 20%-ного водного раствора эмульгатора ОП-10 при 70° . Проанализированы зависимости долговечности фракций от молекулярных масс: \bar{M}_w , \bar{M}_v и \bar{M}_n . Выявлен различный характер зависимости долговечности от \bar{M}_n для фракций и полидисперсных образцов. Показан двойственный характер влияния полидисперсности на долговечность и сделана попытка его объяснения.

Длительная прочность полимеров зависит от надмолекулярной структуры и молекулярного строения [1–3]. Ранее нами [4, 5] было рассмотрено влияние молекулярных параметров (\bar{M}_w , \bar{M}_v , показатель текучести расплава) полидисперсных образцов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) на долговечность τ при фиксированном напряжении и показано, что в определенном диапазоне молекулярных масс зависимость τ от средневязкостной ММ носит степенной характер. В работе [6] было рассмотрено изменение ММР полидисперсных образцов ПЭВП различных молекулярных масс в результате длительного нагружения. В связи с этим представляло интерес изучить влияние молекулярной массы на τ и изменение молекулярных параметров образцов с узким ММР.

Объектами исследования служили фракции ПЭВП. Фракционирование ПЭ производили методом дробного осаждения из 1,5%-ного раствора исходного образца в смеси тетралиин – бензиловый спирт [7]. Для наработки необходимого количества фракций операцию по фракционированию повторяли многократно и определяли молекулярные массы фракций. Фракции, имеющие близкие ММ, объединяли смешением, растворяя их в ксиоле и высаждая метанолом. Полученные фракции сушили до постоянной массы в вакууме при 55° .

Измерение характеристической вязкости $[\eta]$ в декалине при 135° проводили с помощью вискозиметра с подвешенным уровнем в присутствии стабилизатора 22–46 в количестве не менее 0,1% от веса полимера. Средневязкостную массу \bar{M}_v рассчитывали по формуле Генри [8].

Анализ ММР образцов ПЭ проводили методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе фирмы «Waters» GPC-200 при 135° на системе из четырех колонок, наполненных стирагелем с размером пор 10^3 , 10^4 , 5 , 10^5 и 10^6 Å. В качестве растворителя использовали *o*-дихлорбензол, скорость потока 1 мл/мин. Проба образцов с концентрацией 0,3 вес.% вводили в систему в течение 2 мин. С целью предотвращения деструкции в раствор ПЭ добавляли ионол в концентрации 0,1 вес.%.

Калибровку хроматографа проводили узкими полистирольными стандартами фирмы «Waters». На основе универсальной калибровочной зависимости Бенуа [9] осуществлялся переход к калибровочной зависимости молекулярной массы от элюационного объема для ПЭ. Необходимые для перехода константы Марка – Куна для стандартов полистирола и линейного ПЭ были определены экспериментально.

$$[\eta]_{\text{ПС}} = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{0.692}$$

$$[\eta]_{\text{ПЭ}} = 4,1 \cdot 10^{-4} M^{0.742} (\text{o-дихлорбензол}, 135^\circ).$$

ММР образцов рассчитывали на ЭВМ [10]. Значения молекулярных масс приведены в таблице.

Образцы для испытаний на долговечность в форме двухсторонней лопатки вырубали из пластика толщиной 0,6 мм, спрессованных по стандартному режиму. Длительную прочность определяли по методике [11]: растяжение при постоянном напряжении 70 кг/см², температура 70°, испытания в среде 20%-ного водного раствора эмульгатора ОП-10. За долговечность τ принимали среднее из трех опытов. Величины τ приведены в таблице. Для изученных образцов (так же как и для обсуждаемых в этой работе) была измерена степень кристалличности. Она составила 0,45–0,6. Размеры кристаллитов: 90–100 Å для фракций 2–6 и 180 Å для фракции 7 [7].

На рис. 1 представлены зависимости долговечности фракций ПЭВП от молекулярных масс. Как видно, зависимости τ от \bar{M}_v и \bar{M}_w близки, что находится в согласии с представлением о проходных молекулах и под-

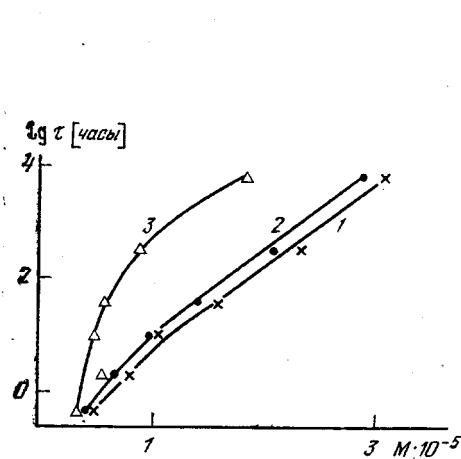


Рис. 1. Зависимости долговечности фракций ПЭВП от молекулярных масс: \bar{M}_w (1), \bar{M}_v (2) и \bar{M}_n (3)

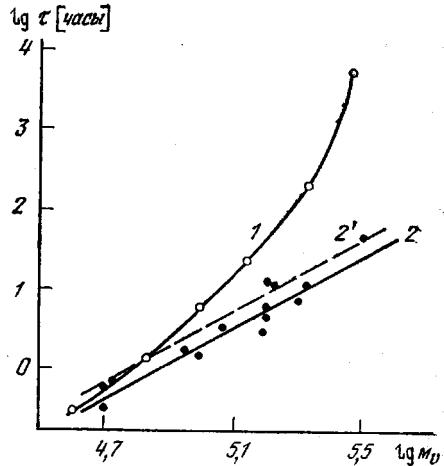


Рис. 2. Зависимости долговечности ПЭВП от \bar{M}_w для фракций (1), полидисперсных образцов толщиной 1 (2) и 0,6 мм (2')

тверждает то положение, что эквивалентным в отношении долговечности является \bar{M}_v [5].

Зависимость τ от \bar{M}_n имеет большую кривизну, чем кривые 1 и 2. Это, по-видимому, связано с различной полидисперсностью фракций (таблица).

Молекулярные параметры и долговечность фракций ПЭВП

Фракция, №	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	τ , часы
2	290	310	185	1,7	4200
3	210	235	87	2,7	205
4	140	160	57	2,8	24,5
5	100	102	47	2,2	6,0
6	67	81	54	1,5	1,2
7	40	50	34	1,5	0,3

На рис. 2 приведены зависимости τ от \bar{M}_w для изученных в этой работе фракций, а также для образцов, изученных в работах [4, 6]. При этом полидисперсность (\bar{M}_w/\bar{M}_n) образцов лежала в пределах 4–16. Экспериментальные данные описываются соотношением

$$\tau = A \bar{M}_v^\alpha,$$

где $A = \text{const}$ для каждой серии испытаний, $\alpha = 4$ и 2,5 для фракций в нижней части кривой и полидисперсных образцов соответственно. Зависимость 1 ввиду трудностей наработки материала снята для образцов толщи-

ной 0,6 мм, в то время как зависимость 2 — для образцов толщиной 1 мм. С целью учета влияния масштабного фактора на τ для некоторых полидисперсных образцов прямой 2 были определены значения τ также и при толщине 0,6 мм. При этом значения τ возросли в ~1,5 раза, что привело к некоторому перемещению прямой вверх (пунктир).

Полученные закономерности показывают, что наблюдается существенное изменение величины α при изменении полидисперсности. Для $M_v > 6 \cdot 10^4$ значения τ узких по ММР образцов больше, чем для полидис-

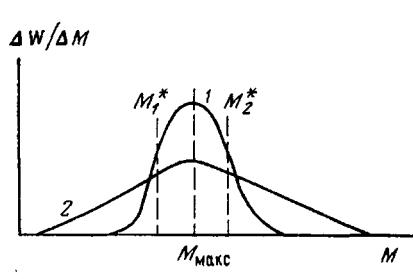


Рис. 3

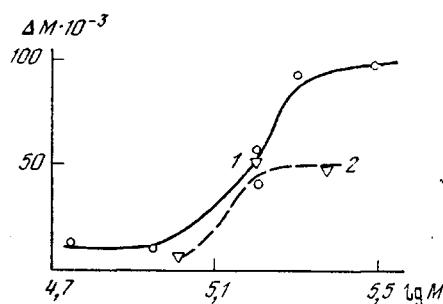


Рис. 4

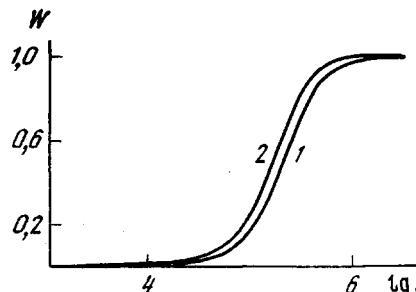


Рис. 5

Рис. 3. Модель, объясняющая двойственный характер влияния полидисперсности на долговечность

Рис. 4. Изменение ММР в результате длительного нагружения ПЭВП:

1 — полидисперсные образцы, M_v по данным работы [6]; 2 — фракции, M_v по данным настоящей работы

Рис. 5. Кривые ММР для фракции 4 ПЭВП до нагружения (1) и после разрушения (2)

персных. При этом наблюдается уменьшение τ с ростом отношения M_v/\bar{M}_n : при $\bar{M}_v \sim 2 \cdot 10^5$ с ростом отношения M_v/\bar{M}_n до 10 значения τ уменьшаются в ~10 раз. Для $\bar{M}_v < 6 \cdot 10^4$ значения τ узких по ММР образцов меньше, чем полидисперсных.

Таким образом, видно, что влияние полидисперсности двоякое. При достаточно большой $\bar{M}_v > \bar{M}_v^*$ ($\bar{M}_v^* \sim 6 \cdot 10^4$) увеличение полидисперсности образца приводит к уменьшению значений τ , при $\bar{M}_v < \bar{M}_v^*$ повышение полидисперсности приводит к увеличению τ .

Этот вывод находит свое объяснение в модели, предложенной в работе [12]. В соответствии с расчетами числа «проходных напряженных» цепей, связывающих два кристаллических участка материала, существенной является доля цепей, имеющих длину, большую критической M^* . При этом M^* определяется длиной аморфной прослойки и степенью кристалличности. Для достаточно длинных макромолекул число «проходных напряженных» цепей уже не зависит от M .

Действительно (рис. 3), если M_{\max} (M_{\max} — значение M в максимуме дифференциальной кривой ММР) больше M^* (M_1^* на рис. 3), то увеличение полидисперсности (переход от кривой 1 к кривой 2) приводит к увеличению доли молекул с $M < M_1^*$, т. е. молекул, не участвующих в образовании проходных цепей. Следовательно, увеличение полидисперсности высокомолекулярных образцов приводит к уменьшению числа проходных цепей (см. рис. 5 работы [12]) и долговечности материала.

С другой стороны, если $M_{\max} < M^*$ (M_2^* на рис. 3), то увеличение полидисперсности приводит к увеличению доли молекул с $M > M_2^*$, т. е. к увеличению доли проходных цепей, и, как следствие этого, к увеличению долговечности.

Необходимо отметить, что полнота модели [12] ограничена. Она не объясняет всех вопросов, связанных с изучением τ , как например, масштабного фактора.

В работах [2, 6] было показано, что полидисперсные образцы ПЭВП в результате длительного нагружения уменьшают свою ММ. На рис. 4 приведены зависимости изменения ММ: $\Delta M = M - M_p$ от M (где $M_p = \bar{M}_v$ или \bar{M}_w после разрушения) по данным, полученным в настоящей работе, а также в работе [6]. Хотя и наблюдается большой разброс данных, можно проследить общее увеличение ΔM с последующим насыщением, так что для относительного изменения $\Delta M/M$ наблюдается уменьшение при максимальной ММ. Однако полученные данные недостаточны, чтобы выявить точную зависимость отношения $\Delta M/M$ от молекулярной массы и дают лишь среднее уменьшение M , равное $\sim 25\%$.

На рис. 5 приведены типичные интегральные кривые ММР для фракции 4 до нагружения и после разрушения. Видно, что, как и для полидисперсных образцов, разрываются молекулы всего диапазона молекулярных масс, однако вероятность разрыва длинных молекул больше, чем коротких, что сказывается на уменьшении полидисперсности даже узких по ММР фракций.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бэра, «Химия», 1967.
2. M. A. Нагов, С. В. Василева, Высокомолек. соед., A11, 1907, 1969.
3. J. Martin, Rev. Macromol. Chem., 9, 58, 1973.
4. A. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Высокомолек. соед., B19, 156, 1977.
5. А. Я. Гольдман, Л. А. Кантор, В. В. Матвеев, Пласт. массы, 1978, № 10, 38.
6. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Л. Ф. Шалаева, Механика полимеров, 1977, 334.
7. А. Я. Гольдман, В. В. Щербак, И. Н. Андреева, Высокомолек. соед., A19, 2563, 1977.
8. P. M. Henry, J. Polymer Sci., 36, 3, 1959.
9. H. Benoit, Z. Grubizic, P. Retter, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
10. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов, Ю. М. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.
11. В. В. Матвеев, Пласт. массы, 1977, № 2, 60.
12. В. П. Будтов, Л. М. Терентьева, Е. Л. Виноградов, Высокомолек. соед., A19, 368, 1977.

THE EFFECT OF MOLECULAR MASS AND POLYDISPERSITY [ON THE DURABILITY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE]

Matveev V. V., Goldman A. Ya., Budtov V. P.,
Ponomareva E. L., Lobanov A. M.

Summary

The results are given concerning the study of durability and the variation of molecular masses of the high density polyethylene fractions in the range of M_v from $4 \cdot 10^4$ to $3 \cdot 10^5$ under extension in the medium of 20% water solution of a OP-10 grade emulsifier at 70° . The dependences of the durability of fractions on molecular masses M_w , M_v and M_n are analysed. Different character of the durability vs. M_v relationship for the fractions and polydisperse specimens is revealed. The twofold character of the polydispersity effect on durability is shown and an attempt is made to explain it.