

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 3

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ВОДНЫХ СРЕД С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Кочервинский В. В., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф.,
Зеленев Ю. В.*

Проведены исследования изменения ряда физических свойств пленок из полиэтилена низкой плотности при выдержке в водных средах с органическими добавками. Обнаружено, что скорость звука понижается, а относительное удлинение растет со временем выдержки в таких средах. Данные структурных методов показывают, что это обусловлено снижением степени кристалличности и степени ориентации исходных пленок. Показано, что повышение температуры выдержки среды активирует процессы структурного старения. Обнаружено также, что светостабилизирующая сажа в пленке достаточно эффективно ингибирует названный процесс структурного старения. Предполагается, что это связано с уменьшением эффективной концентрации промигрировавших в объем пленки молекул среды за счет частичного их связывания высокоразвитой поверхностью сажевых частиц.

В ряде предыдущих работ [1–3] нами было проведено исследование влияния водных сред с неорганическими добавками на свойства некоторых промышленных пленочных материалов. Работу проводили с целью выбора и возможности рекомендации пленки как материала фильтроотстойников взамен существующим. В настоящем исследовании использовали водную среду с добавками органического происхождения. Число и концентрацию этих добавок выбирали на основе анализа состава шламовых вод, содержащих органические производные. Концентрации добавок на литр воды следующие: бензол – 0,7 г, бензин – 0,4 г, дихлорэтан – 9 г, бутиловый спирт – 9 г, ацетон – 0,8 г, машинное масло – 1 мл.

Исследовали влияние на свойства полиэтилена также водных сред, содержащих каждую из добавок в отдельности. Объектом исследования служил промышленный полиэтилен низкой плотности как стабилизованный, так и нестабилизированный сажей.

Пленки выдерживали разное время в среде, которую термостатировали при двух температурах (20 и 40°), после чего проводили измерения физических свойств пленки. Дифракцию рентгеновых лучей под большими углами изучали на дифрактометре ДРОН-0,5, а также фотометодом. Использовали излучение линии $\text{Cu}K\alpha$; физико-механические испытания на разрыв проводили на машине «Instron». Измерение двойного лучепреломления проводили с помощью компенсатора Берека.

На рис. 1, *a*, *a'* представлены фоторентгенограммы исходных (стабилизированной и нестабилизированной) пленок. Видно, что пленки имеют частично кристаллическую структуру с заметно выраженной текстурой. Последнее обстоятельство может приводить к анизотропии ряда физических свойств, в том числе и физико-механических. В таблице представлен ряд параметров из диаграмм растяжения в зависимости от угла между осью текстуры и направлением внешней нагрузки (рис. 1 вклейка к стр. 568).

Видно, что для саженаполненного полиэтилена приводимые параметры весьма существенно могут зависеть от указанного угла, что качествен-

но согласуется с данными работы [4]. Для нестабилизированного полимера такая зависимость выражена менее резко. С учетом этих данных сравнение характеристик (в том числе и физико-механических) проводили при постоянном угле между осью текстуры и направлением внешней силы. Ниже приводятся основные результаты. На рис. 2 приводятся зависимости изменения скорости звука (на частоте 200 кГц) от времени выдержки пленки в среде.

Известно, что для пленочных материалов скорость звука $C = \sqrt{E/\rho}$, где E — модуль упругости, ρ — плотность материала. Видно, что скорость звука имеет тенденцию к снижению со временем выдержки в среде. Его можно с большей вероятностью отнести за счет уменьшения модуля упругости. Величина E частично кристаллического полимера при аддитивном

Зависимость модуля упругости E , относительного удлинения ε и предела прочности σ при разрыве полистиленовых пленок в зависимости от угла Φ между осью текстуры и направлением нагрузки

Φ , град	E , кГ/см ²		σ , кГ/см ²		ε , %	
	полиэтилен *					
	а	б	а	б	а	б
0	4150	1260	136	53,0	585	570
30	2320	1060	104	60,5	320	510
60	2550	1350	78	57,5	160	485
90	7320	1740	85	66,5	65	460
120	4080	1210	95	65,0	165	505
150	2600	1340	101	65,0	280	485

* а — стабилизированный, б — нестабилизированный.

представлении будет определяться соотношением долей аморфной и кристаллических фаз. Модуль кристаллической фазы для полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, всегда выше, чем модуль аморфной фазы. Поэтому снижение E должно указывать на уменьшение со временем выдержки степени кристалличности пленки. При таком процессе ρ также падает, но можно думать, что величина E является более чувствительной характеристикой к состоянию упорядоченности полимера нежели плотность. Согласно работе [5], скорость звука в полимерном материале определяется как степенью кристалличности, так и степенью ориентации. Ниже будет показано, что данная среда будет ослаблять ориентацию пленки. Этот процесс может дополнительно снижать величину E .

Данные физико-механических испытаний подтверждают такой вывод. На рис. 3 представлены три характерные кривые растяжения. Видно, что выдержанная в среде пленка (кривая 2) характеризуется понижением предела вынужденной эластичности, что также косвенно указывает на ухудшение упорядоченности [6].

Были проведены также и прямые структурные измерения из дифрактограмм, которые снимали всегда с учетом текстуры пленки; по методу Германса и Вейдингера [7] были подсчитаны величины степени кристалличности X . На рис. 4 представлена ее зависимость от длительности пребывания пленки в среде. Видно, что предыдущие предположения подтверждаются. Далее, воспользовавшись тем фактом, что на всех дифрактограммах угол между плоскостью сканирования пучка и осью текстуры выдерживали постоянным, было рассчитано отношение интенсивности рефлексов I_{110}/I_{200} , которое может служить мерой ориентации пленки [7].

К статье Тагер А. А. и др., к стр. 567

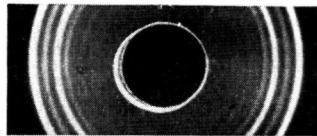


Рис. 2. Типичная рентгенограмма студня ПЭО, полученного из раствора в толуоле ($c=0,90 \text{ г/дл}$)

К статье Кочервинского В. В. и др., к стр. 646

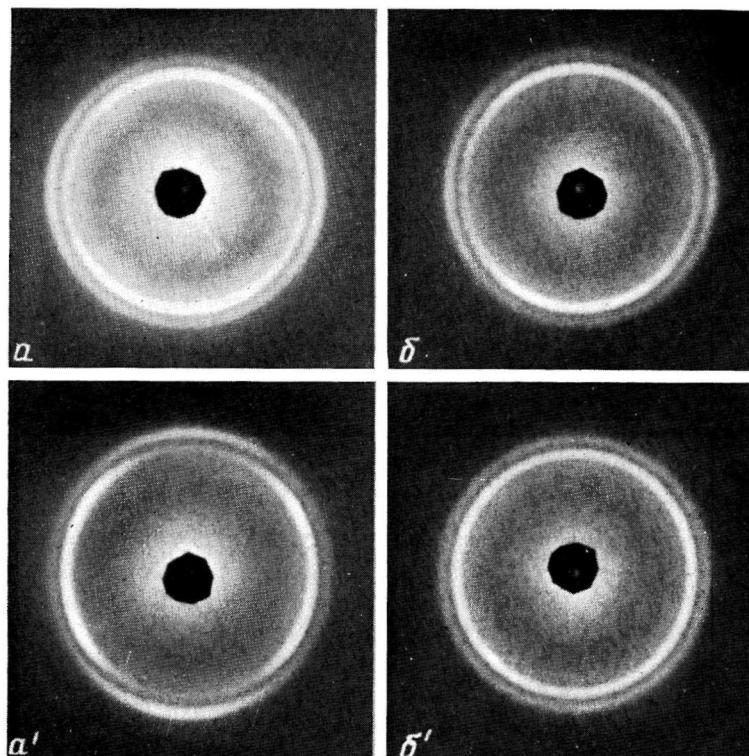


Рис. 1. Фоторентгенограммы саженаполненного ПЭ (а, б) и нестабилизированного сажей (а', б'): а, а' — исходный, б, б' — выдержанный в спирте 600 час., 40°

На том же рис. 4 показано, как меняется это отношение со временем выдержки (так же, как и X , оно уменьшается).

Одновременно на образцах нестабилизированного полиэтилена было проверено, как меняется величина двойного лучепреломления Δn , которая также может служить мерой ориентации образца. Эти данные приведены ниже.

Δn	14	0,036	0,038	0,038	0,038	0,036
t , часы	исходный	100	300	400	500	600

Видно, что уже после 100 час. выдержки наблюдается почти четырехкратное уменьшение Δn . В согласии с этим находятся данные и рентгеновского фотометода (рис. 1, a' , b'), откуда видно, что выдержка в среде приводит к исчезновению текстуры.

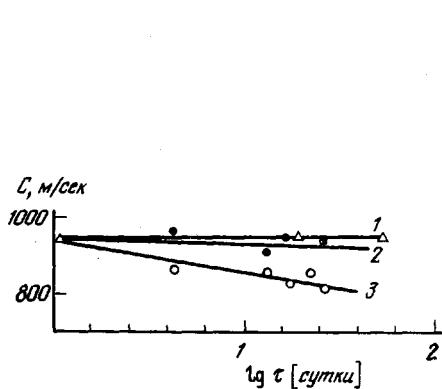


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости звука в пленке от времени выдержки в среде при температуре: 1 – 20, 2, 3 – 40°; 1, 2 – пленка с сажей, 3 – без сажи

Рис. 3. Диаграммы растяжения полиэтиленовых пленок, выдержаных в среде 26,8 суток: 1 – исходная, 2 – пленка с сажей, 3 – без сажи

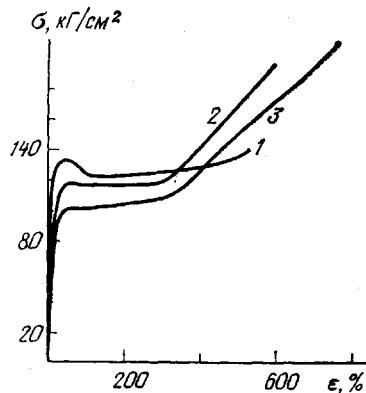


Рис. 3

Таким образом, рассмотренные данные показывают, что выдержка исследуемых пленок в выбранной среде приводит не только к уменьшению степени кристалличности пленок, но и к снижению их степени ориентации. Это вызывает характерное падение скорости звука и повышение относительного удлинения при разрыве (рис. 5). Из этих же данных мы видим, что процессы структурного старения интенсифицируются ростом температуры (скорость изменения того или иного параметра с ростом температуры выдержки повышается).

Далее мы хотели остановиться на одном неожиданном факте. Испытания проводили на образцах саженаполненного и ненаполненного полиэтилена, причем сажа добавляется в качестве ингибитора фотохимических процессов. Однако оказалось, что она ингибирует также и процессы структурного старения, происходящие в пленке под действием мигрирующих в нее молекул среды.

Это видно из следующего. На рис. 2 наряду с данными для саженаполненного полиэтилена приведены данные и для чистого полимера. Тенденция к падению C остается та же, только выражена она более отчетливо. Аналогично кривые растяжения (рис. 3) для двух полиэтиленов, выдержанных одинаковое время в среде, достаточно показательны. Пленка без сажи характеризуется более низким пределом вынужденной эластичности и более высоким относительным удлинением при разрыве ϵ . Первое указывает на большую дефектность, а второе на большую степень разориентации. Временная зависимость ϵ для двух пленок в одинаковых условиях (рис. 4, кривые 1, 2) также обнаруживает более интенсивное старение в

ненаполненной пленке. Наконец, на рис. 1 приведен сравнительный вид рентгенограмм для стабилизированной и нестабилизированной пленок после выдержки их в одинаковых условиях. Отчетливо можно видеть, что если в полиэтилене с сажей текстура еще сохраняется, то в чистом полимере она практически не реализуется.

Таким образом, анализ представленных данных показывает, что частицы сажи, введенные в полиэтилен достаточно эффективно ингибируют проходящие в пленках процессы старения. Одной из причин такого влияния сажи может быть ее высокая адсорбционная способность. Проникая внутрь объема пленки, часть молекул среды будет захватываться высокоразвитой поверхностью сажевых частиц. Такое удерживание приведет

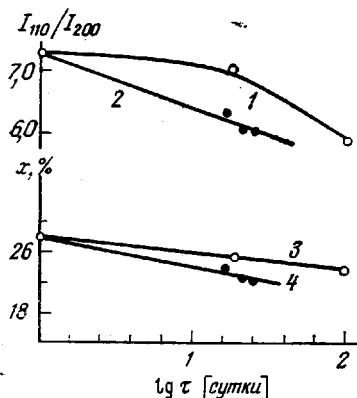


Рис. 4

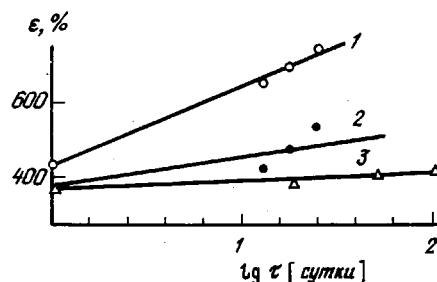


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость соотношения рефлексов (1, 2) и степени кристалличности (3, 4) от времени выдержки в среде при температуре: 1, 3 - 20, 2, 4 - 40°

Рис. 5. Зависимость относительного удлинения от времени выдержки пленки в среде при температуре: 1, 2 - 40, 3 - 20°; 1 - пленка без сажи, 2, 3 - с сажей

к уменьшению в каждый момент действующей концентрации молекул среды. Следствием этого скорость взаимодействия полимерных цепей с молекулами среды будет понижаться.

В заключение выражаем признательность В. А. Глухову за проведение акустических измерений, Ф. Х. Фазлыеву за проведение рентгенографических съемок. Благодарим также сотрудников Всесоюзного научно-исследовательского института по защите металлов от коррозии Б. И. Боброва и Е. А. Велецкую за любезное предоставление образцов.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
7 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Кочервинский, В. Г. Соколов, Е. А. Велецкая, Б. И. Бобров, Ю. В. Зеленев, Пласт. массы, 1977, № 3, 50.
2. В. В. Кочервинский, В. Г. Соколов, Б. М. Загайнов, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A19, 1843, 1977.
3. В. В. Кочервинский, В. Ф. Ромадин, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A19, 2593, 1977.
4. G. Ranman, D. W. Saunders, Proc. Phys. Soc., 77, 1028, 1961.
5. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
6. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
7. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.

THE EFFECT OF AQUEOUS MEDIA WITH ORGANIC ADDITIONS
ON THE PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE

Kochervinsky V. V., Sokolov V. G., Romadin V. F., Zelenov Yu. V.

S u m m a r y

Variations of a number of physical properties of low density PE films have been investigated under exposure in aqueous media with organic additions. It has been found that the sonic speed decreases and the relative elongation increases with the time of exposure in such media. The data of structural methods show that it is caused by reducing the crystallinity degree and the degree of orientation of the initial films. It is shown that the increase of medium exposure temperature activates the structural ageing processes. It has also been found that light-stabilizing carbon black in a film rather effectively inhibits the mentioned process of structural ageing. It is proposed that it is related with the decrease of the effective concentration of the molecules of medium migrated into the film volume due to their partial combination with the highly developed surface of carbon black.
