

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIX

1987

№ 8

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭТИЛЕНА НА ПРОЧНОСТЬ ПЛЕНОК ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ

Ганин Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Будтов В. П.,
Мясников Г. Д., Пономарева Е. Л.

На специально подобранных образцах ПЭВП с $M_w = (66-290) \cdot 10^3$ и полидисперсностью (2-50) исследована зависимость прочности пленок от удлинения. Скорость роста прочности с удлинением зависит от M_w для полидисперсных образцов. Выявлены оптимальные значения M_w и полидисперсности, позволившие достигнуть прочности пленок в 3 ГПа.

Известно, что характер надмолекулярной структуры (НМС), возникающей при кристаллизации ПЭ из расплава, значительно влияет на механические свойства образцов как в неориентированном состоянии, так и после вытяжки [1]. Подбирая условия кристаллизации, можно сформировать оптимальную НМС, обеспечивающую получение наиболее высоких механических показателей полимера [2]. Молекулярные характеристики ПЭВП (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение) также влияют и на характер возникающей при кристаллизации из расплава НМС, и на процесс ориентационной вытяжки [3, 4]. ММ и полидисперсность (M_w/M_n) существенно сказываются на долговечности и деформационных свойствах пленок [5, 6].

Задача настоящей работы — изучение прочности образцов ПЭВП в процессе ориентационной вытяжки при широком варьировании ММ и ММР.

Исследования проводили на образцах ПЭВП с M_w от $66 \cdot 10^3$ до $290 \cdot 10^3$ и полидисперсностью от 2,1 до 50 (таблица)*.

Образцы в виде пленок получали прессованием при 433 К с последующим охлаждением полимера в воде при 273 К. Ориентационную вытяжку осуществляли по методу [8] со скоростью растяжения 10 см/мин до различных степеней вытяжки λ . Прочность при разрыве σ_p определяли при 77 К, чтобы исключить пластическую деформацию образцов во время испытания. Эти значения в 2 раза превышают значения σ_p при комнатной температуре в соответствии с формулой Журкова [8].

Значения молекулярных масс и полидисперсностей для образцов ПЭВП

Образец ПЭВП	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Условная характеристика ММР	Образец ПЭВП	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Условная характеристика ММР
ПЭ1А	66	2,8	Узкое	ПЭ3А	80	8,9	Широкое
ПЭ1Б	79	2,8		ПЭ3Б	90	10,0	
ПЭ1В	95	2,1		ПЭ3В	150	10,0	
ПЭ1Г	164	3,6		ПЭ3Г	200	10-15	
				ПЭ3Д	290	9,1	
ПЭ2А	81	6,5	Среднее	ПЭ4А	180	6,0	Среднее
ПЭ2Б	103	6,0		ПЭ4Б	200	10-15	Широкое
ПЭ2В	184	5,2		ПЭ4В	200	17-20	
ПЭ2Г	270	5,8		ПЭ4Г	200	25-30	
				ПЭ4Д	200	30-50	

* Ряд образцов был любезно предоставлен авторам фирмами «Solvay» (Бельгия) и «BP Chemicals Limited» (Англия), за что авторы выражают им признательность.

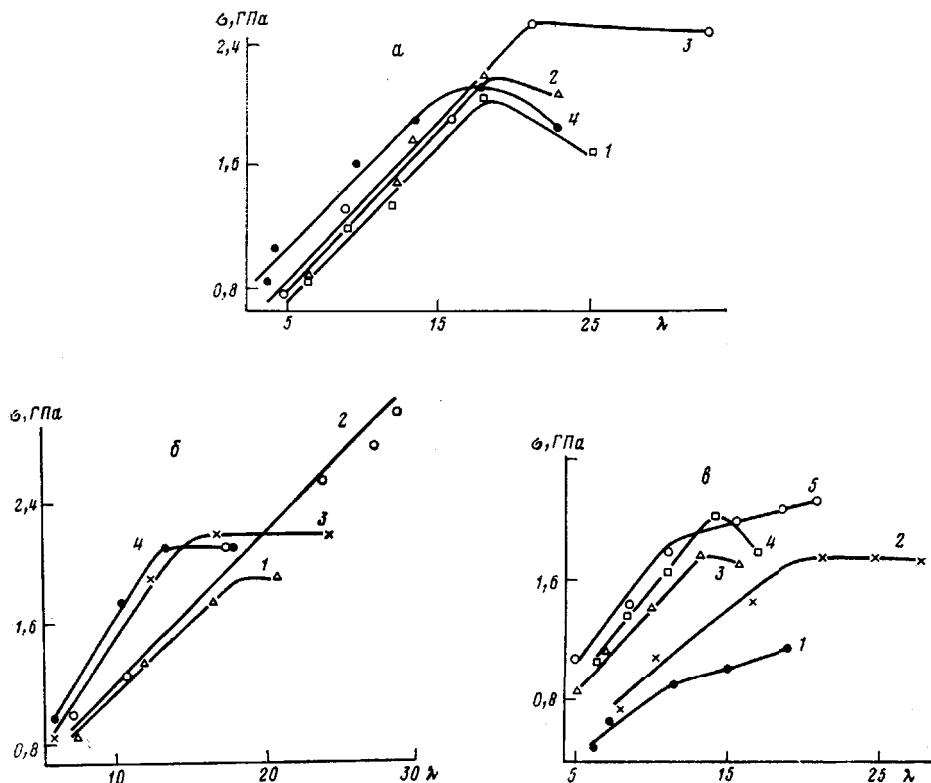


Рис. 1. Зависимость σ_p от λ пленок ПЭВП с узким (а), средним (б) и широким ММР (с). а: 1 – ПЭ1А, 2 – ПЭ1Б, 3 – ПЭ1В, 4 – ПЭ1Г; б: 1 – ПЭ2А, 2 – ПЭ2Б, 3 – ПЭ2В, 4 – ПЭ2Г; с: 1 – ПЭ3А, 2 – ПЭ3Б, 3 – ПЭ3В, 4 – ПЭ3Г, 5 – ПЭ3Д

На рис. 1 представлены результаты измерений σ_p пленок ПЭВП, ориентированных до различных λ . Оказалось, что характер зависимости $\sigma_p=f(\lambda)$ для всех исследованных образцов примерно одинаков: условно можно выделить два участка. Первый – прямолинейный участок, что свидетельствует об эффективном упрочнении полимера с ростом λ ; на втором участке зависимость $\sigma_p(\lambda)$ отклоняется от прямолинейной. Оказалось, что как ММ, так и отношение M_w/M_n образцов влияют на протяженность прямолинейного участка и его наклон $k=\sigma_p/\lambda$.

Для узких ММР (рис. 1, а) значения k практически не зависят от ММ и точка перегиба зависимостей σ_p/λ для всех ММ находится в диапазоне $\lambda=17-18$. Исключение составляет образец ПЭ1В с $M_w=95 \cdot 10^3$, который имеет наибольшую длину прямолинейного участка вплоть до $\lambda=21$ и соответственно максимальную $\sigma_p=2,5$ ГПа. После достижения $\lambda \approx 18-20$ на зависимостях $\sigma_p=f(\lambda)$ для всех образцов заметно резкое падение прочности с ростом λ и лишь для ПЭ1В ($M_w=95 \cdot 10^3$) зависимость $\sigma_p=f(\lambda)$ выходит на насыщение.

Для второй группы образцов (средние значения M_w/M_n) наклон k прямолинейных участков $\sigma_p=f(\lambda)$ уже зависит от M_w и возрастает с ее увеличением (рис. 1, б). За счет более эффективного упрочнения на первом этапе вытяжки образцы с высокой ММ (ПЭ2В и ПЭ2Г) уже при $\lambda=13-14$ (точка перегиба) имеют $\sigma_p=2,0-2,2$ ГПа, близкие к σ_p , полученным для образцов ПЭВП первой группы (с узким ММР). Для образца с наименьшей ММ (ПЭ2А) значения σ_p не превышают 1,9 ГПа. По сравнению с образцами первой группы точки перегиба на зависимостях $\sigma_p(\lambda)$ наблюдаются при заметно меньших $\lambda=13,17$, однако за точкой перегиба они выходят на насыщение. И вновь аномальный ход зависимости $\sigma_p(\lambda)$ характерен для образца с $M_w=103 \cdot 10^3$ (ПЭ3Б) – в отличие от всех образцов этой группы прямолинейный участок $\sigma_p(\lambda)$ простирается вплоть до $\lambda=29-30$, что позволило получить наибольшее значение $\sigma_p=3$ ГПа из всех исследованных нами образцов ПЭВП.

Дальнейшее расширение ММР (образцы третьей группы, $M_w/M_n \approx 10$) приводит к еще более заметной разнице в ходе кривых $\sigma_p=f(\lambda)$ для разных ММ (рис. 1, в). Для всех образцов (за исключением ПЭ3Б) еще более уменьшается длина прямолинейного участка – до $\lambda \approx 10-13$, а дальнейшее растяжение вызывает снижение эффективности упрочнения. Предельно достижимые σ_p уже широко варьируют в зависимости от ММ и составляют от $\approx 1,2$ ГПа (низкие ММ) до $\approx 2,0$ ГПа (высокие ММ). Эти величины заметно ниже, чем значения предельных σ_p для ориентированных образцов с узким и средним ММР.

На рис. 2 представлены зависимости $\sigma_p(\lambda)$ для образцов, имеющих примерно одинаковое значение $M_w=200 \cdot 10^3$, но характеризующихся очень широким распределением (M_w/M_n от 6,0 до 30–50). Можно видеть, что общий характер этих зависимостей не отличается от представленных на рис. 1. Для всех образцов наблюдается

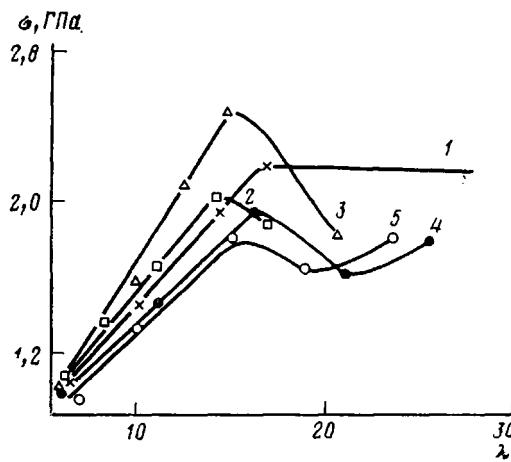


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость σ_p от λ пленок ПЭВП ПЭ4А (1), ПЭ4Б (2), ПЭ4В (3), ПЭ4Г (4) и ПЭ4Д (5) с $M_w \approx 200 \cdot 10^3$

Рис. 3. Изменение угла наклона k прямолинейных участков $\sigma_p(\lambda)$ для ПЭВП с узким (1), средним (2) и широким ММР (3)

Рис. 4. Зависимость максимальной прочности при разрыве от полидисперсности пленок с $M_w \cdot 10^{-3} = 80$ (1), 100 (2) и 200 (3)

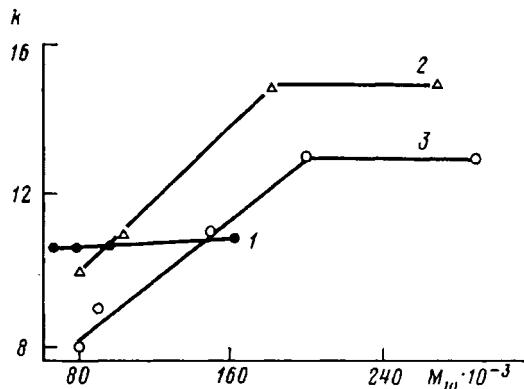


Рис. 3

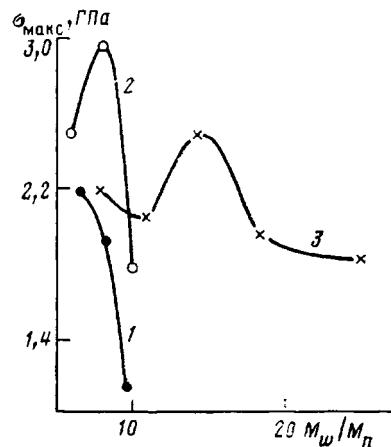


Рис. 4

сравнительно протяженный (до $\lambda \approx 15-16$) прямолинейный участок, причем наиболее эффективно упрочнение на первом участке протекает для образца ПЭ4В, σ_p которого достигает 2,5 ГПа.

На основании приведенных данных (рис. 1, а-в) построен обобщающий график, показывающий изменение угла наклона $k = \sigma_p/\lambda$ прямолинейных участков кривых $\sigma_p = f(\lambda)$ в зависимости от M_w для образцов трех групп M_w/M_n (рис. 3). Видно, что значения k остаются практически неизменными в широком диапазоне ММ от $M_w = (66-164) \cdot 10^3$ для образцов ПЭВП с узким ММР ($M_w/M_n = 2-4$). С другой стороны, для двух остальных групп ПЭВП с $M_w/M_n = 5-7$ и $10-15$ наблюдается существенное (в 1,5 раза) увеличение значений k при возрастании M_w от $80 \cdot 10^3$ до $(180-200) \cdot 10^3$. При дальнейшем увеличении ММ вплоть до $M_w = 290 \cdot 10^3$ эта зависимость выходит на насыщение. Видно также, что образцы ПЭВП второй группы с $M_w/M_n = 5-7$ во всем диапазоне ММ имеют наиболее высокие значения k на прямолинейном участке. Интересно, что при сравнительно малых ММ значение k для полидисперсных образцов меньше, чем для монодисперсных, при $M_w > 10^5$ значение k для полидисперсных уже больше. Такое двойное влияние полидисперсности M_w/M_n образцов было обнаружено при исследовании влияния ММ на долговечность образцов [5].

На рис. 4 представлена зависимость максимально достигнутых значений σ_p от M_w/M_n для трех значений M_w . Оказывается, что для каждой M_w имеется определенное значение отношения M_w/M_n , позволяющее получать образцы с максимальными значениями σ_p , причем с возрастанием M_w значения M_w/M_n в максимуме σ_p также увеличиваются. Из рис. 4 сле-

дует, что оптимальными молекулярными характеристиками, позволяющими получать максимальные значения $\sigma_p=3$ ГПа, обладают образцы с $M_w \approx 100 \cdot 10^3$ и $M_w/M_n \approx 5-6$.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемого различия в механическом поведении исследуемых образцов. Как следует из приведенных выше данных НМС исходных пленок, полученных из ПЭВП в широком диапазоне значений M_w и M_w/M_n , примерно одинакова [9] – это сферолиты размером 2–3 мкм, состоящие из ламелей, толщина которых не превышает 300 Å, а поперечные размеры составляют доли микрон. Структурные особенности, обусловливающие деформационно-прочностные свойства, нужно, очевидно, искать на более низком уровне структурной организации – в строении самих ламелей, межсферолитных и межламельных областей.

Известно, что при степени переохлаждения ~ 150 К (такая степень переохлаждения может быть достигнута при закалке образцов) кристаллизация происходит на гомогенных зародышах, представляющих собой пакет из нескольких относительно регулярных участков сложенной макромолекулы. В первую очередь начинают кристаллизоваться цепи с наибольшей степенью полимеризации. Вслед за образованием зародышей начинается рост самих кристаллических ламелей. Макромолекула образует на поверхности роста 3–5 складок [10]. Оценки части цепей, вошедших в ламель и в аморфную зону на основе чисто вероятностных соображений [11, 12], показывают, что проходная цепь в аморфной пролайке имеет при заданном механизме образования скрученную конформацию.

Очевидно, что макромолекулы, длина которых меньше длины 3–5 складок, т. е. $\sim 10^3$ Å, не будут закрепляться на растущей грани и не будут образовывать связывающие разные ламели «проходные» цепи. Оценки ММ таких макромолекул дают $M \sim 10^4$, что совпадает с оценкой критической M_{kp} , данной в работе [5] ($M_{kp} \sim 2 \cdot 10^4$). Проведенный анализ показывает также, что фракционирование по ММ происходит не только в образцах, закристаллизованных при высокой температуре, но и в условиях глубокого переохлаждения [13]. Цепи с низкой степенью полимеризации ($M < 10^4$) будут выталкиваться в аморфные зоны и будут распределены по всему объему.

Таким образом, при закалке создается достаточно компактная структура, состоящая из сферолитов; в центре этой структуры находятся первичные зародыши из молекул наиболее высокой степени полимеризации. Ламели, из которых состоит сферолит, связаны друг с другом большим количеством проходных молекул, а между ламелями находятся молекулы, относящиеся к узкомолекулярному «хвосту» ММР. Несмотря на малый объемный процент низкомолекулярных и самых высоких молекулярных фракций, такое их специфическое распределение может оказать существенное влияние на механические свойства образцов ПЭВП.

Вопрос о влиянии ММ и ширины ММР на число проходных цепей рассмотрен в работе [11]. Было показано, что при достаточно большой ММ ($M_n > M_{kp}$) увеличение M_w/M_n приводит к уменьшению держащих нагрузку цепей, что качественно соответствует снижению σ_p макс с ростом отношения M_w/M_n (рис. 4). При $M_n < M_{kp}$ с увеличением отношения M_w/M_n резко возрастает число проходных цепей, т. е. роль отношения M_w/M_n двоякая. В то же время при заданной величине отношения M_w/M_n повышение ММ приводит к увеличению числа проходных цепей, но только до определенного предела. Это также качественно соответствует полученным нами данным (рис. 3). Однако, хотя и наблюдается качественная корреляция между рассчитанными зависимостями числа проходных цепей и экспериментальными кривыми, подход развиваемый в работе [11], носит сугубо статистический равновесный характер и не учитывает динамику перестройки кристаллической структуры при ориентационной вытяжке.

Рассмотрим изменение распределения различных молекулярных фракций по элементам структуры при вытяжке. Как известно [1], при ориентационной вытяжке происходит радикальная перестройка НМС – вместо

исходных изотропных ламеллярных сферолитов возникает анизотропная структура, состоящая из макро- и микрофибрилл в результате перекристаллизации исходных ламелей в микрофибриллы в поле механических сил. При перестроении сферолитов границы между ними сохраняются и в ориентированном состоянии, что служит причиной разделения объема полимера на микрофибриллы [14].

Показано, что перестройка исходной НМС с возникновением макро- и микрофибрилл в существенной степени уже происходит на стадии шейкообразования (при $\lambda \sim 5-7$). Дальнейшая же вытяжка, вплоть до предельных $\lambda=30-40$, сопровождается пластическим скольжением относительно друг друга как микро-, так и макрофибрилл. При этом поперечные размеры макрофибрилл резко уменьшаются при значительном увеличении их длины [14].

Микро- и макрофибриллы могут быть связаны между собой межфибрillлярными молекулами – связками, поскольку в процессе перекристаллизации в образовании отдельной микрофибриллы участвует большое количество ламелей. Естественно полагать, что межфибрillлярные связки возникают за счет проходных молекул между стопками исходных ламелей, а внутрифибрillлярные молекулы за счет проходных молекул между соседними ламелями. По-видимому, молекулы с высокими значениями ММ ($>20 \cdot 10^3$) как раз и составляют основную часть межфибрillлярных связок, поскольку в исходном неориентированном состоянии именно они в основном участвовали в образовании мультиплетных зародышей. Наличие межфибрillлярных молекул-связок играет положительную роль, так как позволяет передавать ориентирующее усилие, приложенное к макрообразцу при растяжении, к микрофибриллам. В результате развития значительных сдвиговых усилий образуются более выпрямленные отрезки макромолекул и, как следствие, повышается прочность микрофибрилл и всего образца [1]. Пока молекулы-связки достаточно изогнуты, скольжение фибрилл, хотя и с большими усилиями, возможно. По мере их выпрямления происходит резкое возрастание растягивающих сил, необходимых для проскальзывания микрофибрилл, которые могут достичь величины разрывной нагрузки, что приведет к прекращению вытяжки из-за разрыва образца.

Низкомолекулярная компонента ПЭВП также может оказать влияние на скольжение, так как после рекристаллизации образца низкомолекулярная компонента локализуется на межфибрillлярных границах. Ориентирование наших образцов осуществлялось при 373 К, что существенно ниже температуры плавления ПЭВП в неориентированном состоянии. Однако температура плавления кристаллитов из макромолекул с $M \sim 1000$ равна ~ 380 К и весьма близка к температуре вытяжки; самые короткие молекулы, естественно, будут находиться в расплавленном состоянии. В условиях высокотемпературной вытяжки низкомолекулярная компонента может выполнять роль весьма эффективного пластификатора.

Роль низкомолекулярной фракции также неоднозначна. Если скольжение фибрилл за счет низкомолекулярной фракции происходит достаточно легко при малых сдвиговых усилиях, то в неупорядоченных участках микрофибрилл ориентация макромолекул не улучшается и прочность отдельной микрофибриллы, как и всего образца, не возрастает. При наличии же большого числа межфибрillлярных связок, когда затрудняется фибрillлярное скольжение, наличие низкомолекулярной фракции позволяет довести ориентационную вытяжку до высоких λ .

Логично объяснить наблюдаемые закономерности изменением характера скольжения фибрилл при изменении ММР.

В образцах с $M_w = 5 \cdot 10^3$ и узким ММР низкомолекулярная составляющая ($M < 10^3$) почти полностью отсутствует, и скольжение микрофибрилл происходит с большими ориентирующими усилиями, в результате чего заметно возрастает прочность в пределах линейного участка (рис. 1, а). При появлении определенной и все возрастающей доли низкомолекулярной фракции (образцы второй и третьей серий) начинает сказываться ее отрицательное действие. Поскольку расширение ММР приводит в первую

очередь к увеличению доли низкомолекулярной компоненты, мы должны ожидать усиления пластифицирующего действия этой компоненты, особенно для образцов с низкой ММ, там, где мала доля межфибрillярных молекул-связок, т. е. для образцов с $M_w < 80 \cdot 10^3$ можно ожидать уменьшения значения k по мере увеличения отношения M_w/M_n и снижения значений σ_p — данный эффект действительно наблюдается на опыте (рис. 1, б, в), хотя протяженность прямолинейных участков на зависимостях $\sigma_p=f(\lambda)$ во всех случаях примерно одинакова.

Для образцов с $M_w \geq 150 \cdot 10^3$ возрастает доля проходных молекул, связывающих соседние ламели. Поэтому при их перестройке можно ожидать увеличения k с ростом M_w (рис. 1, а—в) как для образцов, у которых величина отношения $M_w/M_n=5-7$, так и для образцов $M_w/M_n \geq 10$. Но в данном случае наблюдается ожидаемый и отрицательный эффект наличия большого числа межфибрillярных связок; уменьшение протяженности линейных участков $\sigma_p=f(\lambda)$, появление резких изломов и загибов (рис. 1, в). Проведенный анализ показывает, что величина ММ и значение M_w/M_n образца сложным и противоречивым образом сказываются как на равновесных, так и кинетических характеристиках процесса упрочнения гибкоцепных полимеров. Экспериментальные данные подтверждают эти выводы и свидетельствуют о необходимости оптимизировать процесс ориентационной вытяжки с целью получения образцов с максимальной прочностью.

Нужно отметить, что наилучшие результаты удалось получить в образце с $M_w = 100 \cdot 10^3$ и полидисперсностью $M_w/M_n \approx 6$, т. е. при наличии небольшого количества низкомолекулярной пластифицирующей фракции. Ее присутствие облегчает скольжение фибрill в области больших степеней вытяжки ($\lambda > 20$), когда фибрillы сближаются и коэффициент трения возрастает. При отсутствии пластификатора (при малых значениях отношения $M_w/M_n \approx 2-3$) дальнейшее растяжение приводило к появлению резкого изгиба на зависимости $\sigma_p=f(\lambda)$ (рис. 1, а), тогда как при величине отношения $M_w/M_n=5-7$ прямолинейный участок удается продлить до $\lambda_{\max} \sim 30-35$ и получить таким образом $\sigma_{p \text{ max}} = 3,0-3,2$ ГПа ($\sigma_p = 1,5-1,6$ ГПа при комнатной температуре).

Таким образом, путем варьирования M_w/M_n можно целенаправленно изменять протекание процесса ориентационной вытяжки, изменяя соотношения между пластифицирующим эффектом низкомолекулярной компоненты и увеличением связанности фибрill за счет высокомолекулярной составляющей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 240 с.
2. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Тухватулина М. М. Механика полимеров. 1972. № 6. С. 963.
3. Capaccio G., Chapman T. J., Ward J. M. // Polymer. 1975. V. 16. № 6. P. 469.
4. Ганн Л. А. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1983.
5. Матвеев В. В., Гольдман А. Я., Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Лобанов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 378.
6. Будтов В. П., Гандельман М. И., Терентьева Л. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 1. С. 60.
7. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 2152.
8. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 1. С. 132.
9. Ганн Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Будтов В. П., Мясников Г. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 329.
10. Hoffman J. D., Guttman C. H., Di Mazzio E. A. // Disc. Faraday Soc. 1979. № 68. Р. 297.
11. Будтов В. П., Терентьева Л. М., Виноградов Е. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 368.
12. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 187.
13. Anderson F. R. // J. Polymer Sci. 1965. V. 8. № 2. P. 275.
14. Мясникова Л. П. // Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л., 1982. С. 76. Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
24.III.1986

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

**INFLUENCE OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLYETHYLENE
ON THE STRENGTH OF FILMS DURING ORIENTATIONAL STRETCHING**

**Gann L. A., Marikhin V. A., Myasnikova L. P., Budtov V. P.,
Myasnikov G. D., Ponomareva Ye. L.**

S u m m a r y

The dependence of the strength of LDPE films on elongation has been studied for specially selected samples having $M_w = (66-290) \cdot 10^3$ and polydispersity being equal to 2-50. For polymolecular samples the rate of the strength increase with elongation depends on M_w . The optimal values of M_w and polydispersity permitting to attain the 3gPa strength of films have been found.