

УДК 541(24+64):539.3

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ НА ПРОЦЕСС  
ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНЫХ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС**

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

Исследовано влияние температуры ориентации на прочность пленок ПЭВП с  $M_w = (65-150) \cdot 10^3$  и полидисперсностью 2,7-7,0. Установлено, что повышение температуры вытяжки на 10-30 К после прорастания шейки позволяет получить прирост прочности на 14-45% для образцов с достаточно высокой ММ ( $M_w = 150 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 4,0$ ) и со средним ММР ( $M_w = 84 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 5,6$ ;  $M_w = 140 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 7,0$ ). Ориентационная вытяжка низкомолекулярного ПЭВП с  $M_w = 65 \cdot 10^3$  и с низкой  $M_w/M_n = 2,7$  не дает положительного результата.

Известно, что молекулярные характеристики полиэтилена высокой плотности заметно влияют как на процесс ориентационной вытяжки и формирование микрофибрилл, так и на конечные механические свойства получаемого продукта [1-3]. Оптимальные условия создания прочной микрофибриллярной структуры обсуждались в работах [4, 5]. Показано, что ориентационную вытяжку на первом этапе следует проводить в такой температурной области, когда начинается молекулярная подвижность в кристаллитах [5]. В то же время оптимальные температурные условия на втором этапе вытяжки должны обеспечить скольжение сформировавшихся макро- и микрофибрилл относительно друг друга. Можно полагать, что повышение температуры на втором этапе вытяжки облегчит скольжение микрофибрилл и обеспечит дальнейшее упрочнение материала.

В связи с этим цель настоящей работы — изучение влияния температуры ориентации на процесс пластической деформации микрофибриллярной структуры и результирующие механические свойства ориентированного ПЭВП с различными ММ и ММР.

Исследования проводили на лабораторных образцах ПЭВП с молекулярными характеристиками, приведенными в таблице. Образцы готовили прессованием в виде тонких пленок толщиной 40-50 мкм при 433 К под давлением 15 МПа с последующей закалкой в тающем ацетоне при 178 К. Образец ПЭ-1 после прессования охлаждался в ванне с тающим льдом. Вытяжку проводили со скоростью 10 см/мин, варьируя температуру на разных этапах от 373 до 403 К. Прочность при разрыве  $\sigma_p$  измеряли при температуре жидкого азота. Молекулярные параметры ПЭВП определяли методом ГПХ при 408 К в о-дихлорбензоле на хроматографе GPC-200 «Waters».

В соответствии с поставленной задачей мы попытались изменить температуру вытягивания полимера сразу после прорастания шейки, сформованной для всех образцов ПЭ-1 при 373 К. Дальнейшую вытяжку осуществляли двумя способами: 1) при той же самой температуре (зависимость

**Молекулярные характеристики ПЭВП**

Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
ПЭ-1	103	6,0	ПЭ-4	150	4,0
ПЭ-2	65	2,7	ПЭ-5	140	7,0
ПЭ-3	84	5,6			

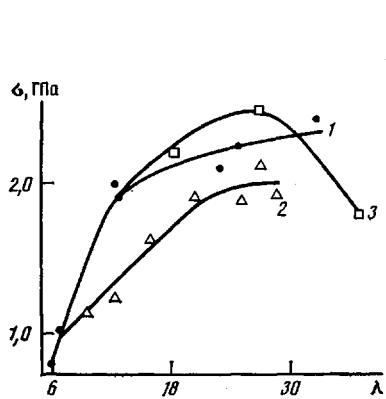


Рис. 1

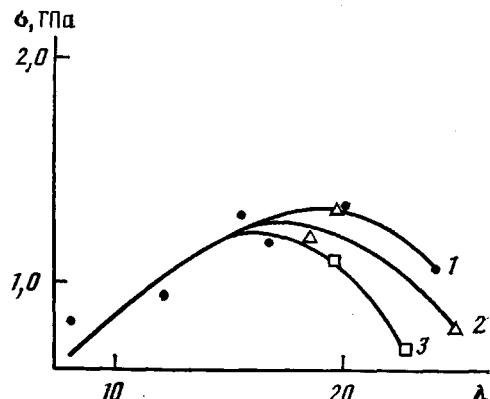


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость прочности от степени вытяжки для ПЭ-1 при ступенчатом повышении температуры. 1 –  $T_b=373$  К; 2 –  $T_b=373$  К с  $\lambda=1$  до  $\lambda=7$ ;  $T_b=383$  К с  $\lambda=7$  до  $\lambda=29$ ; 3 –  $T_b=373$  К с  $\lambda=1$  до  $\lambda=13$ ;  $T_b=383$  К с  $\lambda=13$  до  $\lambda=27$

Рис. 2. Зависимость прочности от степени вытяжки ПЭ-2 при ступенчатом повышении температуры. 1 –  $T_b=373$  К; 2 –  $T_b=383$  К с  $\lambda=15$ ; 3 –  $T_b=393$  К с  $\lambda=15$

$\sigma_p=f(\lambda)$  для этого режима показана на рис. 1, кривая 1); 2) повышали температуру вытяжки до 383 К после достижения  $\lambda=7$  (кривая 2) и 13. (кривая 3).

Видно, что если увеличивать температуру вытяжки полимера, начиная именно с точки перегиба ( $\lambda=13$ ), при таком режиме вытягивания можно добиться существенного упрочнения полимера вплоть до  $\lambda=27$  ( $\sigma_p=2,5$  ГПа). Дальнейшее вытягивание при той же температуре приводит к потере прочности образца. Попытка увеличить температуру вытяжки для образцов с меньшей степенью ориентации дает худшие результаты.

Возможность улучшения прочностных характеристик за счет повышения температуры зонной вытяжки после прорастания шейки была изучена на пленках ПЭВП в других ММ и ММР (ПЭ-2, ПЭ-3, ПЭ-4, ПЭ-5).

Низкомолекулярный полимер с  $M_w=65 \cdot 10^3$  и  $M_w/M_n=2,7$ , растянутый при одной температуре (373 К), демонстрирует характерную кривую  $\sigma_p(\lambda)$  в области больших удлинений (рис. 2, кривая 1). Аналогичная зависимость имеет место для ПЭ-3, вытянутого в том же режиме (рис. 3, кривая 1). В образцах с более широким ММР (ПЭ-4 и ПЭ-5), вытянутых при одной и той же температуре, зависимость  $\sigma_p=f(\lambda)$  при достижении определенных  $\lambda$  выходит на плато (рис. 4, 5).

Для всех этих образцов был реализован двухступенчатый режим ориентационного вытягивания, причем температуру повышали для образцов, достигших тех степеней вытяжки, при которых на кривых  $\sigma_p(\lambda)$  наблюдался перегиб, т. е. для образцов ПЭ-2 при  $\lambda=15$ , ПЭ-3 и ПЭ-4 при  $\lambda=13$ , ПЭ-5 при  $\lambda=11$ . Из данных механических испытаний следует, что увеличение температуры вытяжки на 10 К при проведении пластической деформации образцов, достигших высокой степени ориентации, дает положительный эффект для ПЭ-3 и ПЭ-5, для образца ПЭ-4 позволяет избежать разупрочнение на последних этапах вытяжки, а в случае образца ПЭ-2 вызывает существенную потерю прочности по сравнению с ориентационным вытягиванием при одной и той же температуре.

Увеличение температуры вытяжки образцов ПЭ-5 на втором этапе вытягивания на 20 К ( $T_{b2}=393$  К) дает возможность дополнительного упрочнения по сравнению с режимом 1 ( $T_{b1}=373$  К), но приводит к худшим результатам, чем ориентационная вытяжка в режиме 2 ( $T_{b1}=373$  К,  $T_{b2}=383$  К) (рис. 5, кривая 2).

Проведенные нами механические испытания образцов ПЭВП, вытянутых в разных режимах, позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры вытяжки после прорастания шейки позволяет добиться большего упрочнения ориентируемого материала для образцов или с достаточ-

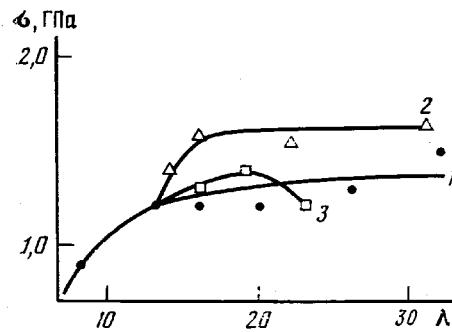


Рис. 3

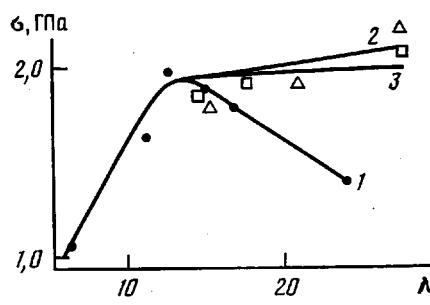


Рис. 4

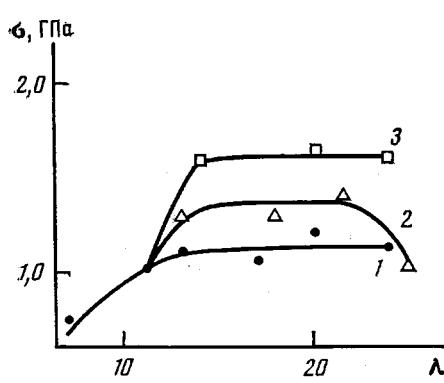


Рис. 5

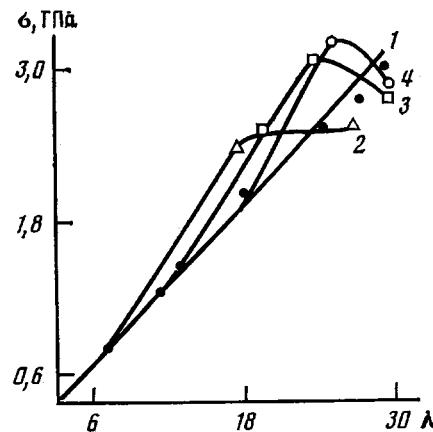


Рис. 6

Рис. 3. Зависимость прочности от степени вытяжки ПЭ-3 при ступенчатом повышении температуры. 1 –  $T_b=373$  К; 2 –  $T_b=383$  К с  $\lambda=13$ ; 3 –  $T_b=393$  К с  $\lambda=13$

Рис. 4. Влияние температуры ориентации при вытяжке на прочность ПЭ-4. 1 –  $T_b=373$  К; 2 –  $T_b=383$  К с  $\lambda=13$ ; 3 –  $T_b=393$  К с  $\lambda=13$

Рис. 5. Влияние температуры ориентации при вытяжке на прочность ПЭ-5. 1 –  $T_b=373$  К; 2 –  $T_b=383$  К с  $\lambda=11$ ; 3 –  $T_b=393$  К с  $\lambda=11$

Рис. 6. Зависимость прочности от степени вытяжки ПЭ-1, закаленного при 273 К, при ступенчатом повышении температуры. 1 –  $T_b=373$  К; 2 –  $T_b=383$  К с  $\lambda=7$ ; 3 –  $T_b=383$  К с  $\lambda=13$ ; 4 –  $T_b=383$  К с  $\lambda=18$

но высокой ММ (ПЭ-4) или со средним ММР (ПЭ-3 и ПЭ-5). Прирост прочности образцов, вытянутых по способу двухступенчатой зонной ориентационной вытяжки с повышением температуры, составляет 14–45%. В отличие от этого ориентационная вытяжка низкомолекулярного ПЭВП с низкой  $M_w/M_n$  не дает положительного результата.

Наиболее сильный эффект влияния повышения  $T_b$  демонстрируют образцы с другой исходной надмолекулярной структурой (закаленные из расплава при 273 К, а не при 178 К). Результаты механических испытаний указанных образцов в зависимости от  $\lambda$  и  $T_b$  представлены на рис. 6. Наилучшие результаты дает повышение температуры вытяжки образцов, достигших на предыдущем этапе достаточно высоких значений ориентационных удлинений ( $\lambda=18$ , рис. 6, ср. кривые 2, 3, 4). На этих пленках удалось получить наиболее высокие  $\sigma_p$ , характерные для закристаллизованных из расплава ориентированных пленок.

Наблюдаемые результаты можно объяснить с позиций кинетической теории прочности и представлений о роли межфибриллярных молекул в процессе ориентационной вытяжки полимеров. Согласно кинетической теории прочности долговечность  $\tau$  ориентируемых образцов существенно зависит как от температуры проведения вытяжки, так и от структурно-

чувствительного фактора  $\gamma$  в уравнении Журкова [6]. Исходя из этого, становится понятным, что повышение  $T_g$  образцов, структура которых характеризуется еще достаточно высокой величиной  $\gamma$  (невысокие  $\lambda \approx 5-7$ ), будет приводить к интенсивному термофлуктуационному разрыву молекул. Ориентационное упрочнение при этом будет не столь эффективным, как ориентационное упрочнение при повышенной температуре более ориентированных пленок ( $\lambda=13-18$ ), обладающих меньшим коэффициентом  $\gamma$  [4].

Отрицательный эффект, наблюдаемый нами при увеличении  $T_g$  на второй стадии вытягивания низкомолекулярных узкодисперсных образцов обусловлен, по-видимому, малым количеством проходных молекул, связывающих микрофибриллы такого ПЭ [7]. В результате повышения температуры этих образцов происходит более легкое проскальзывание фибрилл при вытяжке. Процессы разупрочнения здесь превалируют над процессами упрочнения. В образцах же больших ММ или средних полидисперсностей, где больше межфибрillлярных молекул, повышение температуры приводит к «расстекловыванию» межфибрillлярных аморфных прослоек и дает возможность дальнейшего эффективного ориентационного упрочнения полимера.

Несколько слов следует сказать о соотношении между упругими и прочностными характеристиками исследованных образцов. Модуль упругости образцов  $E$ , как показано нами [8] и в других работах [2], является линейной функцией вытяжки. Из приведенных данных видно, что после достижения определенных степеней вытяжки прочностные свойства могут ухудшаться (рис. 2, кривые 2, 3). В связи с этим возможность хотя бы устранения потери  $\sigma_p$  при ориентационной вытяжке при повышенной температуре (рис. 4, кривая 2) уже должна представлять интерес для получения одновременно высокопрочных и высокомодульных материалов [9].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что повышение температуры при достижении определенных степеней вытяжки позволяет существенно улучшить прочностные свойства ориентируемого материала. Однако подбирать оптимальный режим вытяжки (температуру и степень вытяжки) нужно с учетом молекулярных характеристик полимера.

Авторы благодарят Е. Л. Пономареву за определение молекулярных параметров ПЭВП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Adolfi K., Korsukow W. E., Marichin W. A. // Plaste und Kautschuk. 1975. B. 22. № 3. S. 258.
2. Уорд И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2553.
3. Будтов В. П., Ганн Л. А., Марихин В. А., Мясников Г. Д., Мясникова Л. П. // Пласт. массы. 1983. № 8. С. 11.
4. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 240 с.
5. Wu W., Black W. B. // Polymer Engng Sci. 1979. V. 19. № 16. P. 1163.
6. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 1. С. 132.
7. Ганн Л. А., Пономарева Е. Л., Мясникова Л. П. // Тр. ОНПО «Пластполимер». 1982. С. 69.
8. Ганн Л. А. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1983. 254 с.
9. Будтов В. П., Ганн Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Мясников Г. Д., Дувакин В. А. А. с. 937195 СССР // Б. И. 1982. № 23. С. 64.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
24.IX 1986

**TEMPERATURE EFFECT ON ORIENTATIONAL STRETCHING  
OF POLYETHYLENE OF VARIOUS MOLECULAR MASSES**

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

**S u m m a r y**

Effect of orientation temperature on the strength of HDPE films having  $M_w = (65-150) \cdot 10^3$ , polymolecularity being equal to 2.7-7.0 has been studied. 10-30 K stretching temperature increase after necking is shown to permit to obtain the 14-45% increase of the strength for samples having rather high MM ( $M_w = 150 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 4.0$ ) and moderate MMD ( $M_w = 84 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 5.6$ ;  $M_w = 140 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 7.0$ ). Orientational stretching of low-molecular HDPE having  $M_w = 65 \cdot 10^3$  and low  $M_w/M_n = 2.7$  does not give the positive result.