

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 12

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ДВУХСЛОЙНОГО ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА

A. A. Мавричева, A. A. Аскадский, B. E. Гуль

На примере системы лавсан — ПЭ проведены исследования влияния релаксационных свойств на механическую работоспособность двухслойного материала. Определены параметры уравнения Кольрауша, на основании которых построен анализ работоспособности исследованной системы.

Системы, аналогичные исследованной, широко применяются в настоящее время для различных целей. В процессе эксплуатации особенно при применении повышенных температур, может произойти потеря работоспособности системы вследствие быстрого развития релаксационных процессов.

Поэтому прогнозирование механической работоспособности двухслойного полимерного материала по его релаксационным свойствам представляет интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения.

Для характеристики работоспособности полимеров необходимо определить границы напряжений и температур, в пределах которых полимер сохраняет свои эксплуатационные свойства.

В ряде случаев по условиям эксплуатации недопустимо падение напряжения в системе до нуля. Так, например, при стерилизации упакованных продуктов релаксация напряжения в двухслойной системе не должна приводить к нулевым значениям, так как при этом упаковочный материал не будет плотно облегать продукт.

Поэтому возникает необходимость исследования релаксационных свойств материала во всем диапазоне рабочих температур и деформаций вплоть до разрушения.

В качестве объекта исследования работоспособности был выбран двухслойный пленочный материал лавсан — ПЭ (ЛП). Исследование релаксационных свойств материалов подобного рода проводится впервые. Выбор данного объекта исследования определяется тем, что в настоящее время пленки ЛП являются наиболее перспективным материалом для упаковки продуктов длительного хранения, так как сочетают в себе высокую прочность и низкую газопроницаемость лавсана с низкой паропроницаемостью и высокой эластичностью ПЭ. ПЭ-покрытие позволяет получить герметичную упаковку обычными методами тепловой сварки.

Пленка ЛП интересна для исследования также тем, что представляет собой не простое наложение двух слоев разнородных по свойствам материалов, а комбинацию с прочной адгезионной связью между слоями, поскольку она получена экструзией расплава из смеси ПЭ низкой и средней плотности на основу — лавсановую пленку — и дополнительно подвергнута УФ-облучению для увеличения прочности адгезионной связи ПЭ с лавсаном (толщина лавсана — 20 мкм, толщина ПЭ-покрытия — 50 мкм).

В связи с этим исследование релаксационных свойств такой системы в широком интервале температур и деформаций позволит выявить долю участия каждого компонента в формировании релаксационного модуля, а также оценить прочность адгезионной связи между этими компонентами.

Исследование релаксационных свойств ЛП проводили по методике, изложенной в работах [1, 2, 4], на универсальной испытательной машине «Инстрон» 1112, модель

TM-SM в интервале температур 20—100°. Точность поддержания температуры в термокамере $\pm 0,5^\circ$. Скорость задания деформации 5 см/мин. Результаты испытаний регистрировали высокоскоростным рекордером (самобалансный потенциометр). Время прохождения первом рекордера полной шкалы равно 1 сек. Точность системы измерения нагрузки не зависит от величины последней и не ниже $\pm 0,5\%$. Эксперименты по релаксации напряжения проводили в условиях одноосного растяжения на образцах шириной 2 мм. Рабочий участок (расстояние между верхним и нижним зажимами для образцов) 20 мм. Величину деформации пленки ЛП устанавливали автоматически с помощью дисков расчетной длины с точностью до 0,1 мм. Величину деформации ε_0 задавали от 2% вплоть до разрыва образца при данной температуре опыта. Каждую кривую релаксации напряжения снимали в течение 1 часа.

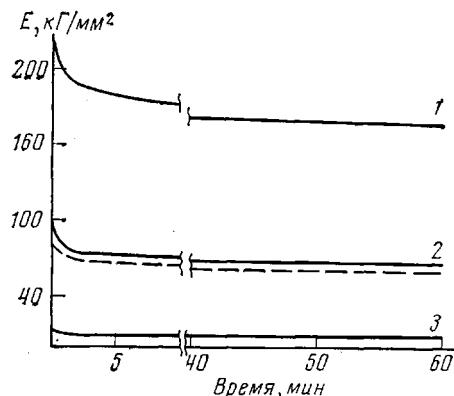


Рис. 1. Зависимость релаксационного модуля E от длительности релаксации при $\varepsilon_0=4,2\%$ и температуре 22° для лавсана (1), ЛП (2) и ПЭ (3)

интервале длительности релаксации располагается между этими двумя крайними значениями. При этом если бы каждый слой комбинированной пленки работал независимо друг от друга (т. е. отсутствовал весь сложный комплекс явлений, происходящих на границе контакта ПЭ и лавсана), то кривая зависимости E от t располагалась бы так, как это показано пунктиром на рис. 1 *.

Однако экспериментальные зависимости E от t таковы, что они показывают явный эффект комбинационного упрочнения [5]. Следовательно, использованный принцип получения комбинированных материалов приводит не только к эффекту увеличения прочности, но и к увеличению релаксационного модуля.

Теперь проведем детальное рассмотрение релаксационных свойств комбинированной пленки ЛП. Для этой пленки получены серии кривых релаксации напряжения при температурах опыта 20, 40, 60, 80, 100°. Каждой кривой релаксации напряжения соответствует определенная постоянная деформация ε_0 . При повышении ε_0 кривые релаксации напряжения смещаются вверх в область больших напряжений вплоть до деформации разрушения; обычно [4, 6] при увеличении деформации такая картина наблюдается в области сравнительно небольших значений ε_0 . При переходе через предел вынужденной эластичности с ростом ε_0 релаксация напряжения резко ускоряется, и релаксационные кривые смещаются в область меньших напряжений. В рассматриваемом случае ускорения релаксационного процесса не наблюдается, что является особенностью двухслойной системы по сравнению с ранее исследованными объектами. При значениях деформации, близких к разрушающим, кривые релаксации напряжения, полученные при разных ε_0 , практически сливаются.

Для оценки максимальных напряжений, которые способна выдерживать система без разрушения в течение заданного времени t_p , полученные

* Расчет проводили по формуле [3]: $E = E_1 \frac{S_1}{S} + E_2 \frac{S_2}{S}$, где S — общая толщина комбинированного материала; S_1 , S_2 — толщины индивидуальных пленок.

релаксационные кривые были перестроены в изохронные зависимости от ε_0 . Серия таких кривых при 100° показана на рис. 2. Каждая кривая соответствует строго определенной длительности процесса релаксации напряжения. Полученные кривые являются монотонными с тенденцией к насыщению при значениях $\varepsilon_0 = 150-160\%$. Поэтому за величину σ_{kp} , т. е. за величину наибольшего напряжения, которое способен выдержать полимерный материал в течение указанного времени при данной температуре, были взяты напряжения, возникающие в нем при максимальной деформации ε_0 . В каждом конкретном случае определяется значение ε_0 ,

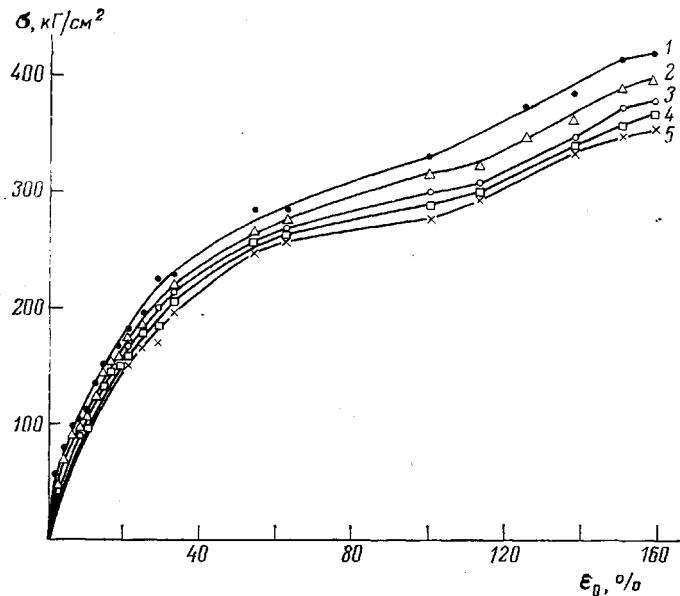


Рис. 2. Зависимость релаксирующего напряжения от деформации для ЛП при 100° и длительности релаксационного процесса 1 (1), 3 (2), 10 (3), 20 (4) и 60 мин. (5)

развивающееся в процессе эксплуатации. Определив максимальные напряжения $\sigma_{kp}(t_p, T)$, соответствующие определенной длительности релаксационного процесса t_p при температуре T , и проделав измерения от комнатной температуры до 100° , можно построить зависимость критических напряжений от температуры при постоянных значениях времени t_p . Такая зависимость представлена на рис. 3. Если на рис. 3 провести прямую $A-B$, соответствующую состоянию постоянного напряжения, то можно получить температурную зависимость значений t_p . При рассмотрении изотермического состояния (точки пересечения с прямой $B-G$) можно определить функцию $t_p=f(\sigma_{kp})$. По данной зависимости можно также легко установить максимальную температуру, при которой исследованная система может выдержать напряжение определенной величины в течение заданного значения t_p .

С целью получения количественных соотношений между σ_{kp} , t_p и T зависимость между t_p и σ_{kp} построена в логарифмических координатах. Как видно из рис. 4, эти зависимости спроямляются в интервале значений от 3 мин. до 10^4 сек. Наклон полученных прямых определяется температурой. Обозначим абсолютное значение тангенса угла наклона прямой через $\operatorname{tg} \alpha$.

Из рис. 5, на котором представлена температурная зависимость $\operatorname{tg} \alpha$, видно, что значения $\operatorname{tg} \alpha$ не зависят от температуры в области от 20 до 80° . При повышении температуры до 100° значение $\operatorname{tg} \alpha$ убывает, что свидетельствует об ускорении релаксационных процессов. В этом отношении исследованная система ведет себя подобно другим системам [1, 4, 6, 7].

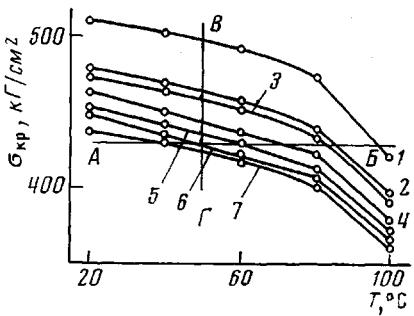


Рис. 3

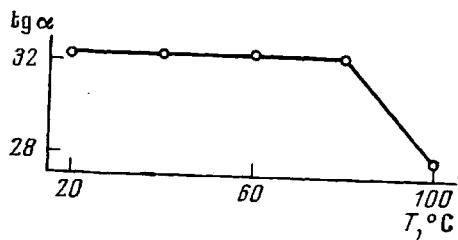


Рис. 5

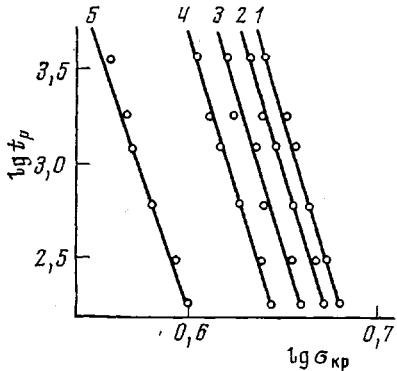


Рис. 4

Основываясь на принципе температурно-временной суперпозиции, построим обобщенную кривую зависимости $\lg E$ от $\lg t_{at}$ для пленки ЛП при деформации $\varepsilon_0 = 2,1\%$. Здесь релаксационный модуль

$$E = \sigma(t)/\varepsilon_0, \quad (1)$$

где $\varepsilon_0 = 2,1\%$.

Такая зависимость представлена на рис. 6. Одной из важных задач при изучении и прогнозировании релаксационных свойств полимеров

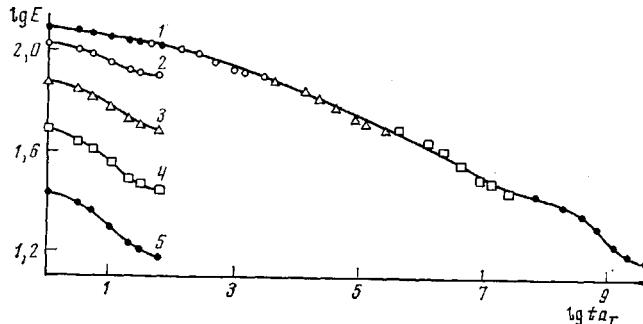


Рис. 6

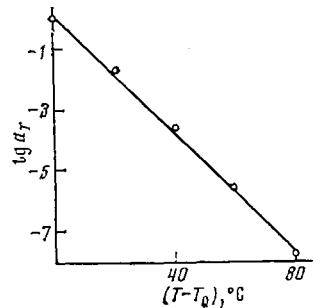


Рис. 7

Рис. 6. Обобщенная кривая зависимости $\lg E$ (кГ/мм²) от $\lg t_{at}$ (мин.) для ЛП, полученная смещением кривых при 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100° (5) относительно кривой при 20° (1) вдоль оси $\lg t_{at}$

Рис. 7. Зависимость фактора приведения a_t от температуры

является определение функции a_t — фактора приведения. Величина a_t зависит от температуры и при некоторой стандартной температуре равна единице. За стандартную температуру принимали 20° . Как видно из рис. 6, принцип температурно-временной эквивалентности выполняется для исследованной системы достаточно хорошо. Зависимость величины $\lg a_t$

Параметры уравнения Кольрауша

$T, ^\circ C$	$\varepsilon_0, \%$	$\sigma_0, \kappa G/cm^2$	τ_p мин.	k	$\sigma_\infty, \kappa G/cm^2$	$T, ^\circ C$	$\varepsilon_0, \%$	$\sigma_0, \kappa G/cm^2$	τ_p мин.	k	$\sigma_\infty, \kappa G/cm^2$
20	2,08	97,8	0,87	0,32	227,5	80	2,08	49,1	8,1	0,84	59,3
	4,16	51,5	14,70	0,64	274,2		4,16	99,0	0,67	0,3	97,0
	8,33	70,7	6,64	0,48	291,3		6,25	88,6	1,0	0,26	123,8
	12,5	93,8	2,94	0,42	296,2		8,33	105,2	0,29	0,22	131,7
	16,66	55,4	12,41	0,55	318,6		12,5	101,0	0,14	0,22	148,0
	25,0	77,8	4,57	0,41	336,9		14,58	120,7	0,1	0,21	152,4
	33,33	84,8	4,01	0,42	355,7		16,66	104,6	0,31	0,26	174,3
	48,83	105,8	1,96	0,33	364,0		18,75	174,7	0,05	0,16	182,3
	62,5	66,4	10,21	0,49	389,2		20,83	101,2	1,05	0,22	197,9
	87,5	139,0	1,28	0,28	396,2		25,0	99,9	0,23	0,23	211,0
	104,16	93,7	4,34	0,49	414,8		29,16	100,3	0,28	0,25	227,9
	137,5	146,4	1,46	0,34	427,8		37,5	101,1	0,67	0,32	242,9
	141,66	172,5	0,93	0,32	430,2		41,66	100,1	0,79	0,25	241,0
	145,83	171,8	0,96	0,32	431,3		45,83	100,3	0,25	0,28	254,0
	150,0	187,4	0,92	0,31	433,9		50,0	101,3	0,49	0,33	263,0
	175,0	186,0	1,01	0,32	436,8		62,5	100,6	0,62	0,29	292,5
40	2,08	65,4	9,4	0,84	164,3	100	75,0	124,2	0,44	0,28	293,2
	4,16	66,4	6,6	0,44	212,5		87,5	65,4	12,1	0,69	302,6
	6,25	79,2	3,6	0,33	225,9		100,0	166,8	0,46	0,24	319,2
	8,33	61,7	14,3	0,62	226,2		112,5	97,8	3,87	0,38	327,4
	12,5	61,4	17,6	0,67	230,6		137,5	146,7	0,93	0,35	368,0
	16,66	103,1	1,08	0,26	251,0		150,0	90,1	11,0	0,62	370,3
	20,83	101,0	0,34	0,30	262,0		162,5	161,3	1,34	0,39	391,3
	25,0	100,8	0,56	0,31	262,9		175,0	177,2	1,01	0,34	402,0
	37,5	48,5	11,3	0,64	261,8						
	45,83	99,4	0,036	0,19	299,0						
	50,0	120,1	0,28	0,28	314,3		2,08	85,5	0,92	0,27	28,8
	75,0	118,0	0,25	0,27	323,4		4,16	104,5	0,04	0,2	62,8
	87,5	114,0	1,56	0,38	368,0		6,25	111,1	0,012	0,16	83,5
	100,0	112,0	1,10	0,39	378,6		8,33	163,0	0,005	0,14	84,9
	137,5	188,8	0,68	0,30	418,1		10,42	99,5	0,05	0,22	99,0
	158,33	173,0	1,32	0,33	426,3		12,5	110,8	0,034	0,19	118,3
60	2,08	71,6	9,4	0,72	99,0	100	18,75	99,2	0,03	0,18	149,0
	6,25	77,4	3,9	0,29	145,2		20,83	89,4	1,18	0,27	148,4
	8,33	121,3	0,24	0,17	156,6		25,0	94,0	0,70	0,22	164,3
	10,42	95,6	1,1	0,23	182,3		29,16	61,6	14,77	0,937	168,2
	12,5	99,9	0,87	0,29	192,7		33,33	39,9	17,29	0,83	192,5
	20,83	51,2	12,5	0,49	217,0		45,83	100,7	0,38	0,29	211,9
	29,16	100,0	0,14	0,21	244,0		54,16	63,9	7,80	0,40	241,3
	37,5	164,8	0,40	0,17	230,7		62,5	101,5	0,43	0,27	258,5
	45,83	99,8	0,21	0,21	295,0		100,0	63,6	10,72	0,80	274,7
	50,0	101,8	1,39	0,29	303,7		112,5	104,6	0,92	0,32	294,9
	58,33	94,3	1,67	0,30	304,1		123,0	151,3	0,80	0,29	320,8
	75,0	101,7	2,01	0,32	303,4		137,5	156,6	0,64	0,37	337,6
	87,5	110,8	5,55	0,52	326,7		150,0	69,0	10,23	0,88	349,0
	100,0	194,3	0,41	0,24	365,5		158,33	98,4	2,21	0,50	367,3

от температуры, приведенная на рис. 7, представляет собой прямую, т. е. не подчиняется уравнению Вильямса — Ланделла — Ферри.

Все кривые релаксации напряжения, полученные в данной работе, описывались с помощью уравнения Кольрауша

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(t/\tau_p)^\kappa} + \sigma_\infty \quad (2)$$

где $\sigma(t)$ — релаксирующее напряжение; σ_0 , k , τ_p — параметры кривой; σ_∞ — равновесное напряжение.

Кривые рассчитывали на ЭВМ по программе, разработанной в ИНЭОС АН СССР. Программа составлена В. Г. Дащевским по методу наименьших квадратов. В результате для каждой релаксационной кривой получены параметры уравнения Кольрауша, представленные в таблице.

Анализ приведенных данных показывает, что с ростом задаваемой деформации ε_0 равновесное напряжение σ_∞ закономерно увеличивается.

Однако при очень больших значениях ε_0 рост σ_∞ практически прекращается. Следовательно, для сохранения в течение t_p необходимого уровня напряжений (если в этом возникает потребность по условиям эксплуатации) нет необходимости предельно деформировать материал и можно работать в области существенно меньших значений деформации (рис. 8).

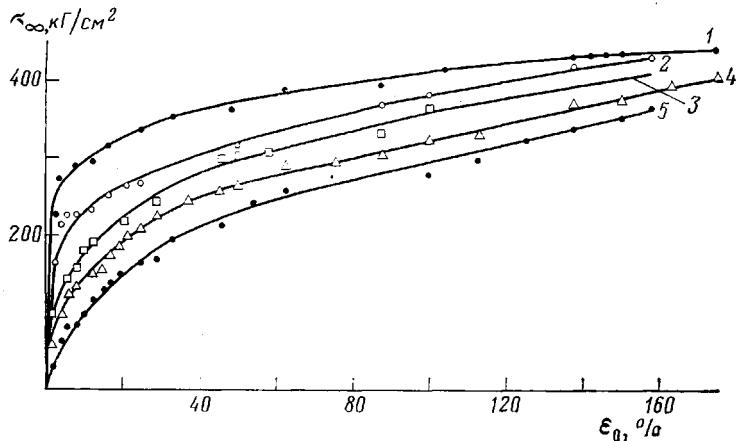


Рис. 8. Зависимость равновесного напряжения σ_∞ от деформации ε_0 для ЛП при 20 (1); 40 (2); 60 (3); 80 (4) и 100° (5)

Кроме того, из рассмотрения рис. 8 отчетливо видно преимущество исследованной системы по сравнению с монопленками. Это преимущество заключается в том, что с ростом температуры и величины ε_0 равновесные напряжения сближаются, т. е. при больших ε_0 они сравнительно слабо-

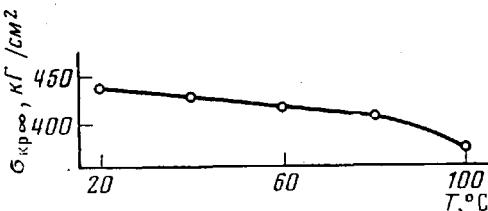


Рис. 9. Зависимость равновесного критического напряжения от температуры для ЛП

изменяются с ростом температуры (рис. 9). Заметна некоторая тенденция к росту релаксирующей части напряжения σ_0 с увеличением ε_0 , снижению времени релаксации τ_p с ростом ε_0 , а также снижению τ_p с ростом температуры. В целом наблюдается существенный разброс кинетических параметров уравнения Колърауша, что отражает некоторую неоднородность материала [7], а также вызвано особенностями методики эксперимента.

Всесоюзный научно-исследовательский
и экспериментально-конструкторский
институт тары и упаковки

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
19 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
2. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
3. Н. М. Дворецкая, Т. А. Иваненко, Л. А. Вахрушина, В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1974, № 4, 74.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., A12, 1161, 1970.
5. Н. М. Дворецкая, Р. И. Димитров, О. Н. Михайленко, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A14, 299, 1972.
6. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972.
7. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971.