

**ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЧНЕНИЯ ДВУХСЛОЙНОГО
ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА В ШИРОКОМ
ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНОМ ДИАПАЗОНЕ**

**Литвиненко О. А., Смуррова Т. А., Шамраевская Т. В.,
Дворецкая Н. М., Гуль В. Е.**

Комбинированные пленочные материалы, состоящие из двух и более слоев, находят широкое применение, поскольку такого рода модификация позволяет компенсировать недостатки индивидуальных пленок. В настоящее время опубликовано много работ, посвященных подбору компонент при комбинировании и выяснению технологических условий получения пленок с оптимальным адгезионным взаимодействием и оптимальными свойствами композита [1–4].

В течение ряда лет в работах Гуля и Дворецкой с сотр. [5–9] проводилось изучение механизма адгезионного взаимодействия на границе индивидуальных слоев, исследовались причины комбинационного упрочнения. Было показано, что упрочнение проявляется в увеличении разрушающего напряжения комбинированного материала по сравнению с аддитивной величиной, а также в увеличении деформируемости более жесткого компонента. Авторы исследовали эффект упрочнения методами киносъемки в поляризованном свете [8] и двойного лучепреломления [9], методом молекулярного зонда и др. В этих работах упрочнение объяснено заличиванием дефектов вязким связующим или низкомодульным индивидуальным слоем, а также эффектом диссипации упругой энергии и снижения опасных перенапряжений на более жестком компоненте.

Цель настоящего исследования — изучение температурно-скоростной зависимости прочности комбинированного материала лавсан — полиэтилен (ЛП) и индивидуальных пленок для оценки эффекта упрочнения в широком диапазоне температур и сопоставление зависимостей прочности двух типов комбинированных материалов, отличающихся технологией получения.

Комбинированный материал ЛПУФ был получен нанесением расплава ПЭ марки 16802-070 на предварительно обработанную коронным разрядом пленку лавсана (МРТУ-6-11-30-65). Для повышения адгезионной прочности комбинированный материал обрабатывали УФ-облучением дозой 18 700 $\text{ет}\cdot\text{с}/\text{м}^2$.

Для получения kleевого комбинированного материала ЛПКЛ была использована лавсановая пленка (МРТУ-6-11-30-65), на которую наносился смесевой ПЭ, состоящий из ПЭВД (ГОСТ 16337-70) и ПЭСД (ТУ-381-0258-73). Клеем служил 20%-ный раствор «лейконата» (ТУ-МХП-2841-52).

Пленки лавсана, ПЭ и комбинированных материалов (ЛПУФ и ЛПКЛ) испытывали на разрывной машине «Инстрон» марки TM-SM в режиме одностороннего растяжения с постоянной скоростью деформации. Скорости варьировали в пределах четырех десятичных порядков, температура испытания: 20–230° для лавсана и ЛП и 20–100° для ПЭ. Адгезионную прочность определяли по методу расслаивания при скорости растяжения 1 см/мин. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью приемов корреляционного анализа на ЭВМ.

При проведении работы возник вопрос о способе расчета разрушающего напряжения для комбинированного материала. Комбинированный материал ЛП — это композиция, состоящая из двух разномодульных слоев, разрушающихся одновременно. Несущей частью конструкции является пленка лавсана, и поэтому прочность комбинированного материала σ_{km} рассчитывали по формуле

$$\sigma_{km} = \frac{P_{km}}{S_L + (E_{pe}/E_L) S_{pe}}, \quad (1)$$

где P_{km} — разрушающая нагрузка комбинированного материала ЛП, S_L и S_{pe} — сечение пленок лавсана и ПЭ, E_L и E_{pe} — модули упругости пленок лавсана и ПЭ.

Так как разрушение материала происходит в неупругой области, отношение

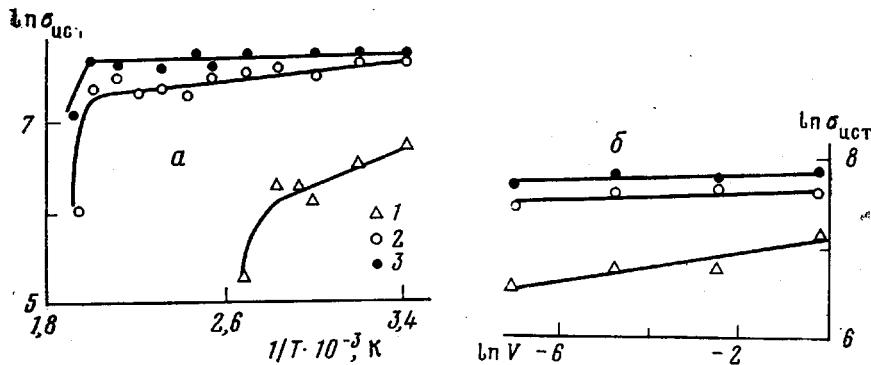


Рис. 1

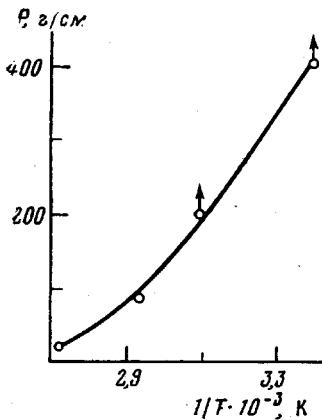


Рис. 2

Рис. 1. Температурная (а) и скоростная (б) зависимости разрушающего напряжения для пленок ПЭ (1), лавсана (2) и ЛП (3)

Рис. 2. Температурная зависимость адгезионной прочности пленки ЛП (стрелкой показано когезионное разрушение пленки ПЭ при расслаивании)

$E_{\text{ПЭ}}/E_{\text{Л}}$ заменяли мгновенными модулями при деформации разрушения ε_p

$$\frac{E_{\text{ПЭ}}}{E_{\text{Л}}} = \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_{\text{Л}}} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_p=\text{const}} \quad (2)$$

Экспериментальные данные обрабатывали по уравнению прочности [10]

$$\sigma_p = K v_1^n \exp \frac{U}{RT}, \quad (3)$$

где σ_p — разрушающее напряжение, рассчитанное на истинное сечение образца $\text{м}/\text{м}^2$; v_1 — скорость растяжения, с^{-1} ; T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная; K , n , U — параметры уравнения прочности, характеризующие материал. Физический смысл параметров: K — разрушающее напряжение при $v_1 = -1 \text{ с}^{-1}$ при $1/T = 0 \text{ К}$; n — безразмерный параметр, характеризующий зависимость σ_p от скорости деформации; U — энергетический параметр, характеризует изменение σ_p с температурой.

Типичные температурные и скоростные зависимости прочности пленок лавсана, ПЭ, ЛПУФ представлены на рис. 1. Температурная зависимость адгезионной прочности пленки ЛПУФ показана на рис. 2.

В таблице приведены параметры уравнения прочности [3] для исследованных материалов.

Анализ экспериментальных данных позволяет установить следующее. Параметр n определяется жесткостью системы: чем ниже жесткость, тем больше параметр n (наибольшее значение параметра n для ПЭ). Величина параметра комбинированного материала та же, что и лавсана, т. е. жест-

Параметры уравнения прочности [3] комбинированных материалов и индивидуальных пленок ПЭ и лавсана

Материал	$K \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	$U \cdot 10^{-3}$, Дж/кмоль	n	Материал	$K \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	$U \cdot 10^{-3}$, Дж/кмоль	n
ПЭ	0,11	30,0	0,12	ЛПУФ	1450,00	1,2	0,03
Лавсан	1000,00	2,0	0,03	ЛПКЛ	400,00	5,2	0,02

кость данной композиции определяется жесткостью более прочной компоненты.

Параметры K и U характеризуют прочность полимерной системы и ее зависимость от температуры [2]. Сравнение параметров комбинированного материала и лавсана показывает, что пленка ЛПУФ имеет большую прочность во всем исследованном диапазоне температур и скоростей (рис. 1) и прочность комбинированного материала менее резко меняется с температурой, чем прочность лавсана.

Зная уравнения прочности индивидуальных слоев и комбинированного материала, можно оценить коэффициент комбинационного упрочнения при любой заданной температуре и скорости деформации. Комбинационное упрочнение (КУ) оцениваем как относительное увеличение прочности лавсана в комбинированном материале по сравнению с прочностью лавсана в индивидуальной пленке

$$KU = \frac{\sigma_{рЛП} - \sigma_{рЛ}}{\sigma_{рЛ}}, \quad (4)$$

где $\sigma_{рЛ}$ и $\sigma_{рЛП}$ — разрушающее напряжение пленок лавсана и ЛП, определяемое при одинаковых условиях.

Из рис. 1 видно, что разрушающее напряжение пленки ЛП с ростом температуры изменяется менее резко, чем разрушающее напряжение пленки лавсана, что наглядно иллюстрируется расхождением соответствующих прямых на зависимости $\ln \sigma_p = f(1/T)$ при $v = \text{const}$. Это позволяет говорить об увеличении с ростом температуры коэффициента упрочнения, определяемого по формуле (4). Значение КУ, рассчитанное по уравнениям прочности для скорости растяжения 5 см/мин при 20°, составляет 3%, при 100° ~10%.

Адгезионная прочность, согласно данным рис. 2, с ростом температуры уменьшается. Однако уровень адгезионного взаимодействия достаточно высок, чтобы происходили процессы упрочнения, природа которых объяснена в работах [6–9, 11, 12].

Решая совместно уравнения прочности для двух типов комбинированных материалов, находим температуру пересечения этих зависимостей при $v_{раст} = 5 \text{ см}/\text{мин}$, температура точки пересечения 120°. Таким образом, при эксплуатации материала до температуры 120° более прочной является композиция с kleевой прослойкой. В работе показана применимость уравнения (1) для описания прочности гибкоцепных и жесткоцепных частично-кристаллических полимеров и комбинированных материалов на их основе.

Московский технологический
институт мясной и молочной
промышленности

Поступила в редакцию
31 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные пленочные материалы, под ред. В. Е. Гуля, «Химия», 1976, стр. 247.
2. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1978, стр. 327.
3. Такахам Гисаку, Пленки из полимеров, под ред. А. В. Фадеевой, «Химия», 1971.
4. Д. Ф. Каган, Р. М. Тюлина, Н. М. Левина, Т. Г. Левина, Пласт. массы, 1977, № 6, 48.

5. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Т. А. Иваненко, В. А. Маркина, Р. А. Ерохина, Механика полимеров, 1974, № 6, 1134.
 6. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Т. Т. Попова, В. Т. Раевский, Докл. АН СССР, 172, 637, 1967.
 7. В. Е. Гуль, М. А. Задоя, Высокомолек. соед., A18, 2000, 1976.
 8. Н. М. Дворецкая, Р. И. Димитров, О. А. Михайленко, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A14, 299, 1972.
 9. Н. М. Дворецкая, В. А. Маркина, Ю. Т. Кислов, Р. А. Ерохина, Т. В. Шамраевская, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A18, 1128, 1976.
 10. В. Е. Гуль, Докл. АН СССР, 85, 145, 1952.
 11. В. Е. Гуль, С. В. Генель, Л. А. Фомина, Механика полимеров, 1970, № 2, 203.
 12. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезинев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1979, стр. 352.
-

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕН- И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З.

Известно, что гомополимеризация моновиниловых эфиров гликолов и присутствии радикальных инициаторов приводит к образованию олигомеров [1] и полиацеталей при использовании катионных возбудителей [2]. Наиболее плодотворно моновиниловые эфиры гликолов для получения высокомолекулярных соединений использованы при радикальной сополимеризации их с другими виниловыми мономерами [3]. В работах [4–6] рассматриваются причины низкой реакционной способности простых виниловых эфиров.

Ранее нами была показана возможность получения водорастворимых гомополимеров моновиниловых эфиров гликолов с $M=50\,000 - 200\,000$ при использовании для инициирования γ -излучения [7, 8].

В настоящей работе исследована кинетика радикальной полимеризации моновиниловых эфиров этилен- и диэтиленгликоля с целью определения основных кинетических параметров реакции (в литературе такие данные отсутствуют).

Моновиниловый эфир этиленгликоля (I) и моновиниловый эфир диэтиленгликоля (II) и растворители (ацетон, этилацетат, метанол, этанол и др.) очищали по стандартным методикам [9, 10]. Константы мономеров и растворителей после очистки совпадали с литературными [9, 10]. Т. кип. I 60°/30 tor, n_D^{20} 1,4360; т. кип. II 78°/1 tor, n_D^{20} 1,4480.

Полимеризацию проводили под действием УФ-облучения ($\lambda=365$ нм, источники – лампы ДРШ-250, ДРШ-500) в присутствии фотосенсибилизатора ДАК, дважды перекристаллизованного из этанола.

Скорость полимеризации измеряли дилатометрическим методом. Для расчета скорости полимеризации использовали следующие значения коэффициентов контракции:

T°	30	45	50	60
I	0,226	0,210	0,190	0,179
II	0,233	0,218	0,200	0,187

Скорость инициирования определяли, проводя реакцию в присутствии ингибитора 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиперидин-I-оксида. Время жизни полимерных радикалов определяли из данных по скоростям полимеризации при перемежающемся освещении [11]. Характеристические вязкости полимеров измеряли в воде при 25° в вискозиметре Уббелоде.

Радикальная полимеризация I и II была исследована в массе в интервале температур 40–60°. Как следует из рис. 1, для обоих мономеров характерно существенное увеличение скорости при осуществлении полиме-