

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
В МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ НИЗКОЙ  
ПЛОТНОСТИ**

*Свиридова Е. А., Слонимский Г. Л., Акутин М. С.,  
Кербер М. Л., Лебедева Е. Д.*

Свойства полимеров определяются химическим строением макромолекулярной цепи и надмолекулярной структурой полимерного тела. В последние годы значительное развитие в различных направлениях получило физическое модифицирование полимеров [1]. Одним из весьма эффективных приемов физической модификации является введение в полимер небольших количеств инородных веществ. В работе [2] показаны различные возможности создания полимерных систем, которые содержат эффективные регуляторы надмолекулярной структуры и подвижности ее элементов. Создание этих систем имеет большое значение для обеспечения стабильности полимеров в процессе эксплуатации.

В нашей работе была использована одна из таких систем на основе ПЭ низкой плотности (ПЭНП, промышленная марка 15303-003,  $M=78\,000$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=5,8$ ) с регулируемой надмолекулярной структурой и повышенной подвижностью ее элементов для оценки скорости релаксации. Степень завершенности релаксационных процессов в большой мере обуславливает многие весьма важные свойства полимерных изделий, такие как прочность и наличие внутренних остаточных напряжений, определяющих усадку и стабильность механических свойств полимеров при эксплуатации.

Исследования проводили на пленочных образцах, полученных методом экструзии через кольцевую головку с последующим пневматическим растяжением рукава (коэффициент раздува  $K_p=2,5$ ). Температурный режим экструзии: I зона — 403, II зона — 413, III зона — 423, головка — 423 К. Исходный ПЭ и ПЭ с регулируемой структурой проходили полностью аналогичные стадии переработки.

Изучение прочностных свойств полученных пленок показало преимущество модифицированного материала — увеличение прочности при разрыве на 20—25% в интервале температур 293—343 К при практически неизменном напряжении высокопластичности.

Релаксационные характеристики образцов пленки исследовали, наблюдая изменение напряжения  $\sigma$  в образце с течением времени  $t$  при неизменной, строго заданной величине деформации  $\epsilon$  ( $\sigma=f(t)$  при  $\epsilon=\text{const}$ ) на приборе типа динамометра Поляни, снабженном самописцем.

Величина деформации составляла 1, 15, 25 и 60% от базовой (начальной) длины образца, равной 1 см, скорость деформации варьировали в интервале  $6 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-5}$  м/с. Исследования проводили при 293, 323, 333, 343 К (продолжительность эксперимента 1800 с).

Характер зависимости напряжения от времени для модифицированных образцов мало отличается от аналогичной зависимости для исходных образцов, однако значения напряжения с момента задания деформации и в течение всего эксперимента остаются неизменно ниже, чем соответствующие величины для исходного образца (рис. 1).

Зависимость напряжения  $\sigma$  от времени  $t$  как для исходного, так и для модифицированного ПЭНП описывается эмпирическим уравнением  $\sigma=at^{-b}$ , где  $a$  и  $b$  — константы<sup>1</sup>.

Значения  $a$  и  $b$  для различных температур и величин деформаций определяли по методу средних арифметических [3].

Параметр  $a$ , зависящий от величины деформации  $\epsilon$  (рис. 2, кривая 1), при которой происходит релаксация напряжения, и от температуры (рис. 3, кривая 1), при модификации материала понижается (рис. 2, кривая 2 и рис. 3, кривая 2). Параметр  $b$  равен во всех случаях 0,05.

<sup>1</sup> При использовании формулы  $\sigma=at^{-b}$  для определения ее параметров время  $t$  должно быть выражено в с. Все приведенные в статье значения параметров  $a$  и  $b$  рассчитаны при этом условии.

Полученные нами данные позволяют заключить, что введение модифицирующей добавки — регулятора структуры ПЭНП — существенно ускоряет релаксационные процессы и увеличивает глубину их протекания. Количественное описание релаксации напряжений эмпирической формулой дало возможность упростить анализ результатов эксперимента и установить четкую зависимость релаксационного параметра от величины деформации и температуры.

Другим важным приемом оценки релаксационных свойств, позволяющим получать ценные показатели механических и технологических свойств полимерного материала, является метод термомеханического анализа [4—7], который был использован нами для оценки внутренних напряжений в изделиях и влияния на них физической модификации как за счет изменения режима изготовления образцов, так и при введении в ПЭ модифицирующих веществ.

Термомеханические исследования проводили на прессованных образцах толщиной  $13 \cdot 10^{-4}$  м (температура прессования 423 К; выдержка под давлением 300 с; время прогревания при температуре прессования 720 с; давление прессования 15 МПа, скорость охлаждения 3,5 град/мин). Кроме того, были получены отожженные (свободный отжиг в течение 3 ч при 373 К) и закаленные образцы (охлаждение жидким азотом). Исследования проводили на приборе УИП-70 [7].

С целью более полного выявления особенностей термомеханических свойств исследуемых материалов были опробованы различные нагрузки на образец и разные скорости его нагревания. Нагрузку на образец изменяли так, чтобы значения напряжений лежали в диапазоне  $2 \cdot 10^{-3}$ — $0,4$  МПа; температуру и скорость нагревания варьировали в диапазонах от 123 до 443 К и от 1 до 10 град/мин соответственно.

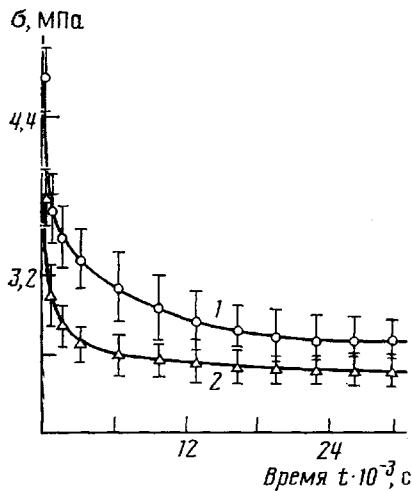


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость напряжения  $\sigma$  от времени  $t$  при постоянной величине деформации одноосного растяжения ( $\varepsilon = 10\%$ ) ПЭ-пленок при 343 К: 1 — исходный, 2 — модифицированный ПЭНП

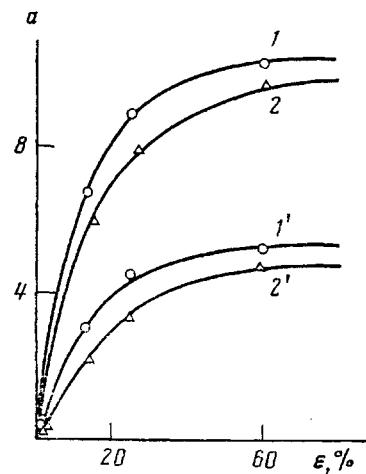


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость параметра  $\alpha$  от деформации  $\varepsilon$  при 293 (1, 2) и 343 К (1', 2'). 1, 1' — исходный, 2, 2' — модифицированный ПЭНП

Температуры стеклования и текучести определяли условно в областях переходов методом касательных.

Измерения показали, что при температурах ниже 293 К термомеханические кривые исходного и модифицированного ПЭНП практически одинаковы, а различия возникают при более высоких температурах.

На рис. 4 представлены кривые термомеханического анализа исходного и модифицированного образцов, охлажденных от температуры расплава со скоростью 3,5 град/мин. В то время как для модифицированного образца при 303 К наблюдается плавное нарастание деформации одноосного сжатия, обусловленное «размораживанием» определенных структурных элементов (рис. 4, кривая 2), в исходном образце происходит значительное возрастание отрицательной деформации, т. е. увеличение его толщины (рис. 4, кривая 1), вызванное большими внутренними напряжениями, создаваемыми при данном режиме приготовления образцов. Оба эти, на первый взгляд, противоположные явления связаны с подвижностью одних и тех же элементов структуры при нагревании, о чем свидетельствует неизменность температуры этих переходов и для исходного и для модифицированного ПЭНП.

Отсутствие заметного влияния внутренних напряжений в модифицированном ПЭ свидетельствует об ускорении релаксационных процессов при его переработке, в частности при формировании образцов.

Следует отметить, что некоторое влияние остаточных внутренних напряжений все же имеется. В случае модифицированного полимера также наблюдается небольшой «обратный» ход кривой термомеханического анализа (рис. 4, кривая 2) при 343 К.

Таким образом, уровень остаточных напряжений в модифицированном образце существенно меньше, чем в исходном при большей податливости модифицированного ПЭНП. Температура текучести при модифицировании практически не изменяется и составляет 385–388 К. Закалка прессованных образцов быстрым охлаждением путем их погружения в жидкий азот приводит к обоих случаях к формированию неравновесной, напряженной структуры. Однако уровень внутренних напряжений и при закалке также несколько меньше для модифицированного материала.

При свободном отжиге образцов в течение 3 ч при 383 К практически отсутствует «обратный» ход термомеханической кривой (рис. 4, кривые 1').

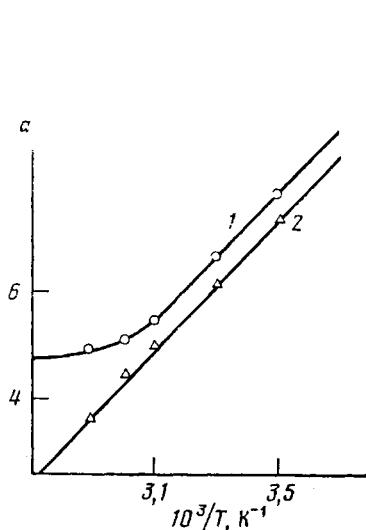


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость параметра  $a$  от обратной температуры при  $\epsilon=25\%$ . 1 – исходный, 2 – модифицированный ПЭНП

Рис. 4. Термомеханические кривые исходного (1, 1') и модифицированного ПЭНП (2, 2'), 1', 2' – отожженные образцы. Толщина образцов 1,3 мм, нагрузка 0,094 МПа, скорость нагревания 2,5 град/мин

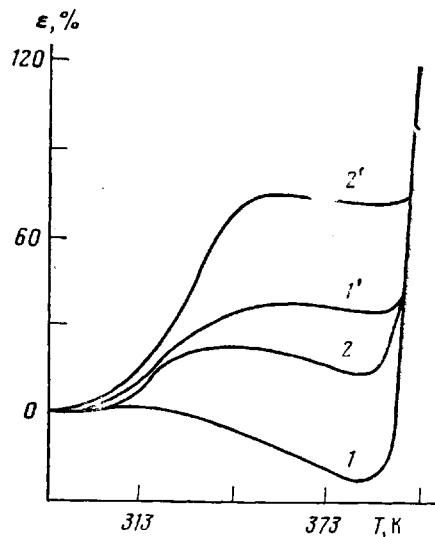


Рис. 4

и 2'), т. е. ликвидируются внутренние напряжения. Температура плавления отожженных образцов возрастает на 5°.

Температурная зависимость деформации исходного отожженного образца (рис. 4, кривая 1') сходна с аналогичной зависимостью для модифицированного ПЭ, охлажденного со скоростью 3,5 град/мин (рис. 4, кривая 2). Это означает, что по своему действию модификация эквивалентна дополнительной стадии термообработки, проводимой обычно с целью понижения уровня остаточных напряжений в изделиях и повышения стабильности их свойств при эксплуатации. При условии равенства свойств образцов исходного и модифицированного ПЭНП введение добавки, ускоряющей релаксационные процессы, позволит значительно сократить время производственного цикла и увеличить производительность оборудования.

Кривая термомеханического анализа для отожженного модифицированного образца расположена значительно выше, чем для соответствующего исходного образца, что указывает на значительно большую подвижность структуры модифицированного ПЭНП. Большая податливость модифицированного материала несомненно облегчает переработку ПЭ и способствует получению более прочных изделий. Это особенно важно в тех случаях, когда в процессе формования происходит ориентация макромолекул при повышенных температурах, как, например, в приведенном выше случае получения пленок методом экструзии с раздувом. Поскольку наибольший эффект от введения модифицирующей добавки наблюдается при температурах, близких к температурам формования изделий, при равных условиях на основе модифицированного материала были получены более прочные пленки, а в прессованных образцах снижен уровень остаточных напряжений и повышена стабильность их свойств в процессе эксплуатации.

Авторы выражают благодарность В. Ф. Алексееву за методическую помощь и А. Н. Максимовскому — за помощь в получении образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соголова Т. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 502.
2. Акугин М. С., Гуль В. Е., Слонимский Г. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 486.
3. Слонимский Г. Л., Роговина Л. З. Высокомолек. соед. 1964, т. 6, № 4, с. 620.
4. Соголова Т. И. В кн.: Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. М.: Машиностроение, 1973, т. 3, с. 81.
5. Каргин В. А., Соголова Т. И. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, № 5, с. 530.
6. Соголова Т. И., Слонимский Г. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1961, т. 6, № 4, с. 389.
7. Тейтельбаум В. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979, с. 233.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
24.VI.1983

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР