

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ОДНООСНОЙ ВЫТАЖКЕ НА ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОУСАДКИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Валиотти Н. Б., Ненахов С. А., Заиков Г. Е.

Исследовано влияние температуры деформирования при одноосной вытяжке на характер проявления усадочных напряжений и изменения линейных размеров ориентированных образцов ПЭ при последующем нагревании. Показано, что при ориентации выше температуры плавления на начальных стадиях нагревания происходит термическое расширение материала. Дальнейшее увеличение температуры вплоть до температуры плавления полимера приводит к возникновению усадочных напряжений и усадке образцов. В случае ориентации ниже температуры плавления материала тепловое расширение полностью компенсируется, а усадка образцов протекает уже на ранних стадиях нагревания с проявлением высоких значений напряжений усадки.

В настоящее время полимерные изделия, обладающие термической усадкой, широко применяют в различных областях техники [1, 2]. Такие материалы способны восстанавливать свои первоначальные размеры и форму при нагревании, проявляя при этом определенные усадочные напряжения. Параметры термоусадки (степень усадки  $S$ , напряжения усадки  $\sigma_u$ , температурная область усадки и т. п.) зависят от условий процесса ориентации при получении термоусаживающихся полимерных материалов и обычно подбираются эмпирическим путем. Разнообразие целей и технологий применения таких изделий требует создания исходных материалов с заданными параметрами термоусадки.

В большинстве случаев эти материалы должны обладать относительно высокими ( $\sim 2$  МПа и выше) напряжениями усадки при степени усадки, не превышающей 50%. Для ряда специальных изделий процесс термоусадки часто проводят в условиях изометрического нагревания, когда размеры изделий мало изменяются или остаются практически постоянными, а напряжения термоусадки требуются для создания прижимных усилий, обеспечения герметизации, уплотнения и т. п. Кроме того, полимерные материалы, полученные традиционными способами переработки, как правило, подвергнуты в той или иной мере ориентации и обладают способностью к усадке. При использовании таких материалов могут возникать внутренние напряжения, приводящие к ухудшению эксплуатационных свойств и снижению работоспособности. Поэтому изучение влияния условий ориентации на свойства материалов приобретает важное практическое значение.

Использовали ленты ПЭВП толщиной 1 мм, полученные экструзией и затем облученные на ускорителе электронов. Содержание гель-фракции, определенное методом экстракции в кипящем ксиоле, составляло 60%, температура плавления  $T_{\text{пл}} = 125^\circ$ , степень кристалличности 57%. Перед исследованием образцы подвергали отжигу при  $140^\circ$  в течение 1 ч и затем медленно охлаждали. В таких условиях достигалось достаточно полное снятие внутренних напряжений, на что указывает изотропия напряжений при растяжении отожженных образцов во взаимно перпендикулярных направлениях.

Зависимости напряжение – деформация при различных температурах определяли с помощью установки «Instron» при постоянной скорости растяжения 50 мм/мин на образцах ПЭВП, имеющих форму двусторонних лопаток с длиной рабочей части 15 и шириной 5 мм, вырубленных на исходных отожженных лентах.

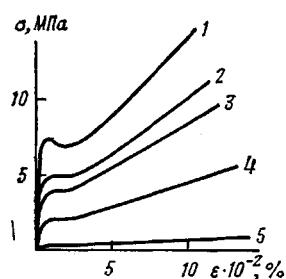


Рис. 1

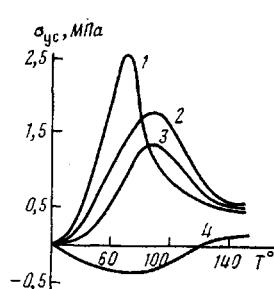


Рис. 2

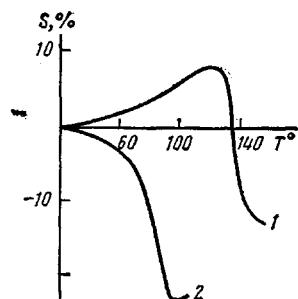


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости напряжение – деформация для исходного ПЭВП при 50 (1), 70° (2), 80 (3), 100 (4) и 135° (5)

Рис. 2. Температурные зависимости напряжений усадки образцов ПЭВП, ориентированных при 50 (1), 70 (2), 80 (3) и 135° (4)

Рис. 3. Температурные зависимости изменения линейных размеров образцов ПЭВП, ориентированных при 70 (1) и 135° (2)

Одноосную ориентационную вытяжку проводили на образцах размером 100×10×1 мм в интервале температур 50–135° до заданного относительного удлинения  $\varepsilon$ . Образцы закрепляли в зажимах разрывной машины и выдерживали в термостатируемой камере при температуре ориентации  $T_{op}$  в течение 5 мин и затем проводили вытяжку. После ориентационной вытяжки образцы охлаждали в водяной бане при 15°.

Температурные зависимости внутренних напряжений ориентированных образцов ПЭВП получали методом изометрического нагревания при скорости нагревания 4 град/мин. Сущность метода заключается в том, что ориентированный образец закрепляется в неподвижных зажимах разрывной машины и производится нагревание с постоянной скоростью. С увеличением температуры образец должен либо расширяться в соответствии со своим коэффициентом линейного теплового расширения, либо сжиматься, если он обладает способностью усадживаться. Поскольку в условиях измерения размеры образца остаются постоянными, возникающие и регистрируемые напряжения будут отличаться по знаку соответственно для расширения и усадки. Напряжениям усадки приписаны положительные значения, напряжениям расширения – отрицательные.

Изменение линейных размеров образцов от температуры  $S = (1 - l_i/l_0) \cdot 100\%$  ( $l_0$  и  $l_i$  – размер исходного ориентированного и нагретого до температуры  $T_i$  образцов соответственно) определяли в процессе усадки дилатометрическим методом на установке УИП-70 М при скорости нагревания 5 град/мин.

Деформационные зависимости исходных образцов ПЭВП при 50–135° показаны на рис. 1. Видно, что с увеличением температуры вытяжки происходят изменения, типичные для деформации ПЭ: уменьшается модуль упругости на начальных стадиях деформации, уменьшается предел вынужденной эластичности, увеличиваются разрывные удлинения. Такие зависимости позволяют определить рабочую область деформации при ориентации для получения материалов, обладающих термической усадкой. К интересуемой области деформации относятся относительные удлинения, соответствующие обратимым изменениям в структуре полимера. Для изучения влияния температуры ориентации на параметры термоусадки была выбрана величина относительного удлинения  $\varepsilon = 30\%$ , поскольку степень усадки ~30% представляет интерес с точки зрения создания изделий для защиты трубопроводов, емкостей и т. п. от коррозии.

Рассмотрим характер изменений напряжений (рис. 2) и линейных размеров (рис. 3) ориентированных образцов ПЭВП при нагревании от 20 до 150°. Условимся называть ориентацию при температурах выше  $T_{pl}$  кристаллической фазы ПЭВП высокотемпературной ориентацией, при  $T_{op} < T_{pl}$  – низкотемпературной. Изменение напряжений в образцах, полученных высокотемпературной ориентацией, имеет экстремальный характер, при этом экстремум находится в области отрицательных значений напряжений, достигающих порядка 0,3 МПа. Вначале с ростом температуры отрицательные напряжения возрастают, что связано с термическим расширением материала (рис. 3) в этой области температур. При температурах, близких к  $T_{pl}$ , вследствие размягчения материала в изометриче-

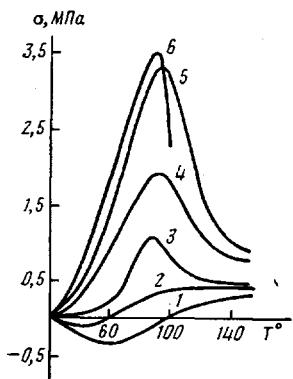


Рис. 4

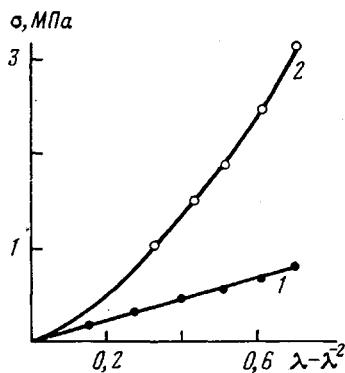


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости напряжений усадки шитого (1–5) и исходного (6) ПЭВП, вытянутого до относительного удлинения 5 (1), 9 (2), 12 (3), 25 (4), 45 (5) и 30% (6)

Рис. 5. Зависимость остаточных (1) и максимальных (2) напряжений усадки от деформации для шитого ПЭВП в координатах уравнения теории высокозластичности

ских условиях регистрируется снижение абсолютных значений напряжений до нуля. При температурах, больших  $T_{пл}$ , развиваются собственно усадочные напряжения и уменьшаются размеры образца (рис. 3). Наконец, с дальнейшим увеличением температуры зависимость  $\sigma_y(T)$  приобретает практически атермический характер, и изменение размеров достигает равновесных значений, соответствующих данной температуре  $T_c$ .

Изменение напряжений в образцах, полученных низкотемпературной ориентацией, также протекает экстремально, однако в этом случае регистрируются только усадочные напряжения. На температурной зависимости напряжений усадки можно выделить три характерные области. Вначале происходит рост усадочных напряжений, при этом в точке экстремума достигаются значения  $\sigma_y$ , близкие по величине к значениям напряжений деформации, достигаемых при ориентации. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению напряжений усадки и, наконец, при температуре выше  $140^\circ$  зависимости приобретают практически атермический характер. Уменьшение размеров образцов, полученных низкотемпературной ориентацией, протекает уже на ранних стадиях нагревания, причем тепловое расширение материала, как и проявление термических напряжений расширения, компенсированы, а полная усадка достигается при температуре, соответствующей максимальному значению  $\sigma_y$ .

Анализ температурных зависимостей напряжений усадки и изменения линейных размеров образцов при нагревании показал, что в поведении ориентированных образцов в зависимости от температуры ориентации наблюдаются существенные различия. Образцы, полученные высокотемпературной ориентацией, ведут себя при нагревании вплоть до температуры плавления аналогично «обычным» полимерным телам: линейные размеры возрастают, развиваются значительные термические напряжения, собственно усадочные свойства реализуются только при температурах больше  $T_{пл}$ . В случае образцов, полученных низкотемпературной ориентацией, процессы, обусловленные термическим расширением материала, компенсированы, а развитие усадочных напряжений происходит в двух температурных областях: при температурах меньше  $T_{пл}$  с проявлением высоких экстремальных значений  $\sigma_y$  и при температурах больше  $T_{пл}$  с проявлением, как и в случае высокотемпературной ориентации, постоянных значений  $\sigma_y$ . Снижение температуры ориентации приводит к увеличению максимальных значений  $\sigma_y$  и сдвигает температурную область проявления усадочных напряжений и релаксаций размеров образцов в сторону меньших температур.

Температурные зависимости внутренних напряжений образцов ПЭВП, вытянутых при  $70^\circ$  до различных значений относительного удлинения  $\varepsilon$ , показаны на рис. 4. Для образцов с малой величиной  $\varepsilon$  наблюдается закономеренный характер изменения внутренних напряжений: на начальных стадиях нагревания регистрируются напряжения термического расширения, которые достигают некоторого экстремального значения и затем приближаются к нулю. При дальнейшем нагревании внутренние напряжения меняют знак, в образцах проявляются напряжения усадки, которые по мере увеличения температуры возрастают и достигают постоянных значений. Аналогичный характер изменения внутренних напряжений был обнаружен и для достаточно высоких значений  $\varepsilon$  у образцов ПЭВП, подвергнутых ориентационной вытяжке выше  $T_{pl}$  материала (рис. 2). Увеличение относительных удлинений в области деформации до  $\varepsilon=10\%$  уменьшает температурную область проявления напряжений термического расширения, а температура инверсии (температура, при которой внутренние напряжения меняют знак) снижается.

В области деформации, превышающей  $\varepsilon=10\%$ , тепловое расширение полностью компенсировано, и напряжения усадки возникают уже на ранних стадиях нагревания. Значения напряжений усадки  $\sigma_y$  при каждой конкретной температуре в процессе нагревания имеют тем большее значение, чем больше  $\varepsilon$ . Зависимость  $\sigma_y$  от температуры носит экстремальный характер и имеет вид размытого пика. При температурах выше  $T_{pl}$  значения  $\sigma_y$  достигают некоторых постоянных значений  $\sigma_{ost}$ . В общем случае увеличение  $\varepsilon$  приводит к увеличению максимальных значений  $\sigma_y$  и  $\sigma_{ost}$ .

Представленные зависимости позволяют говорить о наличии двух различных механизмов, протекающих в сшитом ПЭВП в процессах вытяжки и усадки. Специфика первого из них заключается в том, что усадочные напряжения, определяемые методом изометрического нагревания, проявляются в области температур выше  $T_{pl}$  и достигают некоторого постоянного значения  $\sigma_{ost}$  при дальнейшем увеличении температуры. Можно полагать, что этот процесс определяется в основном деформацией сетки химических связей в результате одноосной вытяжки, и его проявление в изометрическом режиме возможно только при плавлении кристаллической фазы ПЭВП. Напряжения усадки, связанные с реализацией этого механизма, при всех изученных  $\varepsilon$  и  $T_{op}$  достигают относительно небольших значений. Известно, что зависимость напряжений от деформации для идеальной трехмерной сетки описывается основным соотношением теории высокозластичности [3].

Поскольку в нашем случае при температурах выше  $T_{pl}$ , когда кристаллическая фаза ПЭВП находится в расплаве, напряжения усадки  $\sigma_{ost}$  определяются, как можно предположить, деформацией сетки химических связей, представляло интерес проверить применимость уравнения высокозластичности для данных, полученных методом изометрического нагревания. Из рис. 5 видно, что зависимость напряжений усадки  $\sigma_{ost}$  от деформации в координатах уравнения теории высокозластичности идеальной трехмерной сетки линейна. Значение ММ участка цепи между узлами сетки  $\bar{M}_c$ , рассчитанное по тангенсу угла наклона прямой линии на рис. 5, составило  $\sim 3000$ , что близко к значениям  $\bar{M}_c$  для ПЭ с содержанием гель-фракции 60% [4].

Второй механизм, вклад которого значительно возрастает с увеличением  $\varepsilon$  и уменьшением  $T_{op}$ , проявляется в низкотемпературной области нагревания, а природа этого механизма обусловлена структурной перестройкой полимера в процессе вытяжки. Следует отметить, что даже в условиях изометрического нагревания этот процесс носит релаксационный характер. Роль сетки химических связей здесь минимальна. Действительно, для необлученного образца ПЭВП характер изменения напряжений усадки от температуры аналогичен случаю для сшитого ПЭВП, однако при температуре  $\sim 100^\circ$  наблюдается разрыв образца под действием усадочных напряжений, превышающих напряжение необлученного материала при этой температуре (рис. 4, кривая 6). Следовательно, именно сетка химических связей отвечает за проявление усадочных напряжений при высоких тем-

пературах. В то же время зависимость максимальных значений  $\sigma_y$  от деформации (рис. 5, кривая 2) отклоняется от линейной, что указывает на различие в механизмах деформации и, как следствие, усадки.

Таким образом, ориентация частично-кристаллических полимеров при температурах выше и ниже  $T_{пл}$  кристаллической фазы приводит к существенному различию в характере усадочных явлений. Низкотемпературная ориентация в отличие от высокотемпературной позволяет получать полимерные изделия с компенсированным тепловым расширением, высокими значениями напряжений усадки. При этом развитие процесса усадки не нуждается в наличии трехмерной сетки химических связей и полностью реализуется при нагревании до температуры плавления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фридман М. Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. М., 1977.
2. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. Нагревостойкие провода и кабели с радиационно-модифицированной изоляцией. М., 1975.
3. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 159.
4. Князев В. К., Сидоров Н. А. Облученный полистилен в технике. М., 1974. С. 178.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15.IV.1986

#### EFFECT OF DEFORMATION TEMPERATURE IN UNIAXIAL STRETCHING ON PARAMETERS OF THERMOSHRINKAGE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Valiotti N. B., Nenakhov S. A., Zaikov G. Ye.

#### Summary

The effect of deformation temperature in uniaxial stretching on the character of manifestation of shrinkage stresses and change of linear dimensions of oriented PE samples under subsequent heating has been studied. The orientation above the melting point is shown to result in thermal expansion of the material on initial stages of heating. The further enhancing of temperature up to the melting point results in arising of shrinkage stresses and shrinkage of samples. In the case of orientation below the melting point the heat expansion is completely compensated and shrinkage of samples is observed already on initial stages of heating with manifestation of high values of shrinkage stresses.