

© 1991 г. А. М. Хачатрян, А. Ю. Кармилов, В. Г. Никольский,
Е. В. Подымай

РАЗРУШЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ – ПОЛИПРОПИЛЕН – ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И СДВИГЕ

Исследованы прочностные и деформационные свойства трехслойных пленок, состоящих из чередующихся слоев ПЭНП и ПП, при различных видах механического нагружения (одноосном растяжении и сдвиговом деформировании). Свойства многослойных пленок существенно зависят от термической предыстории каждого слоя. В температурном интервале плавления ПЭНП наблюдается аномально резкое падение деформационно-прочностных свойств многослойных пленок на основе ПП и ПЭНП, сопровождаемое интенсивным разрушением последних. Наиболее ярко этот эффект проявляется в температурном интервале предплавления ПЭНП, что обусловлено его высокотемпературным охрупчиванием, а также при более высоких температурах в результате воздействия ПЭ на ПП.

В настоящее время известно значительное количество доступных способов, позволяющих достаточно эффективно регулировать физические свойства полимерных материалов, такие, как смешение полимеров, введение в них наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и т. д. [1]. Одним из таких способов является также получение многослойных пленок, состоящих из чередующихся слоев двух или нескольких гомополимеров [2, 3]. Многослойные пленки обладают целым комплексом полезных свойств и широко применяются для упаковки, декоративной отделки и т. п. [1].

Исследование физико-механических свойств многослойных пленок при комнатной температуре, выполненное в работе [2], позволило установить существенные отличия их деформационных и прочностных показателей от соответствующих показателей исходных гомополимеров. В частности, были обнаружены эффекты взаимного межслоевого усиления и взаимного межслоевого разрушения [1].

В настоящей работе изложены результаты исследования прочностных и деформационных свойств трехслойных пленок, состоящих из чередующихся слоев ПЭНП и ПП. При этом основное внимание было уделено изучению специфики разрушения таких пленок при различных видах механического нагружения (одноосном растяжении, а также при одновременном действии давления и деформации сдвига), при повышенных температурах, а именно в температурном интервале предплавления ПЭНП, где проявляется высокотемпературное охрупчивание ПЭНП [4, 5], и выше температуры плавления ПЭНП.

На первом этапе исследования было установлено, что свойства многослойных пленок существенно зависят от термической предыстории каждого слоя. Учитывая это, в качестве объектов исследования были использованы пленки различной термической предыстории.

При изготовлении многослойных пленок использовали следующую процедуру. Сначала путем горячего прессования получали пленки ПП марки 210030-10 и ПЭНП марки 16 803-070 с изотропной структурой. Температура прессования 190° для ПП и 160° для ПЭНП; скорость охлаждения пленок после прессования менялась от 5–10 К/мин (медленное охлаждение) до 1500–2000 К/мин (закалка). Затем пленки гомополимеров складывали в нужной последовательности и подвергали прессованию при 140°, т. е. ниже $T_{пл}$ ПП и выше $T_{пл}$ ПЭНП, снижая при этом толщину многослойной пленки на 10–12% по сравнению с суммой толщин исходных слоев. Окончательную толщину каждого слоя опре-

деляли, анализируя под микроскопом срезы многослойных пленок. У трехслойных пленок толщина слоев ПЭНП составляла 40 мкм, слоев ПП – 50 мкм. Медленно охлажденные пленки ПП имели сферолитную структуру со средним размером сферолитов 20–30 мкм; закаленные пленки ПП имели бессферолитную, смектическую структуру. Структура всех пленок ПЭНП была сферолитной, причем закаленные пленки отличались меньшим размером сферолитов (в 2–3 раза) и более высокими значениями деформируемости.

На рис. 1 приведены полученные в условиях одноосного растяжения зависимости деформируемости от температуры для сферолитной пленки ПП, закаленной пленки ПЭНП и трехслойной пленки, состоящей из центрального сферолитного слоя ПП и двух закаленных слоев ПЭНП.

Можно было предположить заранее, что размещение сферолитного слоя ПП между существенно более эластичными слоями ПЭНП увеличит деформируемость слоя ПП. Как видно из приведенных на рис. 1 и 2 данных, такое увеличение деформируемости действительно наблюдается, если трехслойные пленки деформируют при 20–50°. Характерно, что растягиваемая при 20° трехслойная пленка ПЭНП – ПП – ПЭНП с закаленными слоями ПЭНП разрушается при удлинении, в ~10 раз большем, чем сама пленка ПП (рис. 2). С ростом температуры деформируемость трехслойных пленок сначала несколько увеличивается, затем слегка понижается. При этом наиболее характерно то, что, начиная с 50–60°, деформируемость трехслойных пленок с центральным сферолитным слоем ПП становится ниже деформируемости самого ПП. Происходит своеобразная инверсия: теперь наличие слоев ПЭНП уже приводит не к усилению трехслойной пленки, а к ее ослаблению. Особенно сильно проявляется этот эффект в температурном интервале предплавления ПЭНП, где наблюдается почти пятикратное снижение деформируемости трехслойных пленок по сравнению со сферолитным ПП.

Выше $T_{\text{пл}}$ ПЭНП деформируемость трехслойных пленок с ростом температуры постепенно увеличивается. Однако, как видно из приведенных на рис. 1 данных, деформируемость этих пленок даже при 130° все еще остается ниже деформируемости ПП.

Растяжение трехслойных пленок со сферолитным слоем ПП практически ни в одном случае не сопровождалось расслаиванием. Иная картина наблюдалась при растяжении пленок ПЭНП – ПП – ПЭНП с закаленным слоем ПП. При растяжении таких пленок в интервале 80–100° уже при величине деформации 100–150% можно было наблюдать множественное растрескивание слоев ПЭНП на участки прямоугольной или ромбической формы. При дальнейшем растяжении такое растрескивание сопровождалось отслаиванием слоев ПЭНП, их частичным осыпанием и в конце концов полным разрушением всей трехслойной пленки. В указанном интервале температур деформируемость трехслойных пленок с закаленным слоем ПП оказалась также существенно ниже деформируемости самого закаленного ПП. Однако наблюдавшийся большой разброс экспериментальных данных затруднял и делал практически невозможным построение корректной зависимости деформируемости таких трехслойных пленок от температуры. Когда же трехслойные пленки с закаленным ПП растягивали при <70° или >100°, их расслаивания не происходило.

Основные закономерности разрушения многослойных пленок, обнаруженные при изучении одноосного растяжения, характерны и для процесса разрушения этих систем при одновременном воздействии на них давления в сочетании со сдвиговой деформацией.

Эксперименты проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена [6] в широком интервале температур (20–140°). Температуру наковален поддерживали постоянной с помощью электрических печей, регулируемых автоматическим потенциометром. Исследовали разрушение как мо-

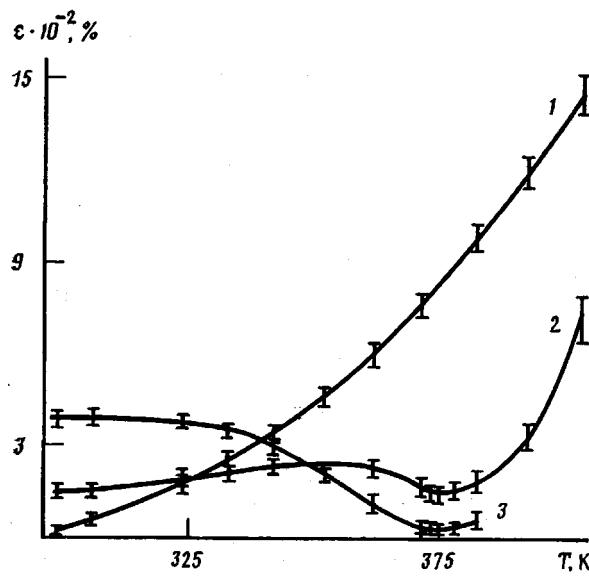


Рис. 1. Зависимости деформируемости от температуры, полученные для медленно охлажденного ПП (1), закаленного ПЭНП (3) и триплетной пленки, состоящей из закаленных слоев ПЭНП и центрального медленно охлажденного слоя ПП (2)

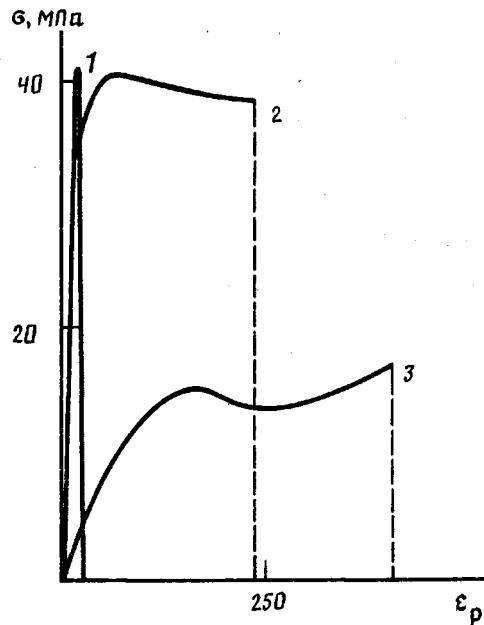


Рис. 2. Кривые напряжение – деформация для медленно охлажденного ПП (1), закаленного ПЭНП (3) и триплетной пленки, состоящей из закаленных слоев ПЭНП и медленно охлажденного слоя ПП (2). Температура растяжения 20°

ионпленок из ПП и ПЭНП (толщина пленок 200 мкм, прессование при давлении 10 МПа, 190° в течение 5 мин с последующей закалкой в смеси лед – вода), так и трехслойных пленок ПЭНП – ПП – ПЭНП. Последние готовили следующим образом: пленку из ПП диаметром 25 мм прокладывали между аналогичными дисками ПЭНП без которого бы то ни было предварительного подпрессовывания; такой триплет помещали между наковальнями и при давлении 50 МПа подвергали сдвиговой деформа-

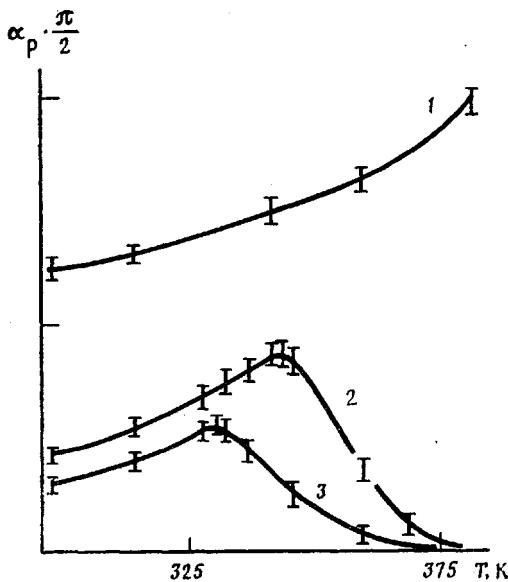


Рис. 3. Температурная зависимость минимального угла поворота α_p , при котором происходит разрушение закаленных образцов ПП (1), ПЭНП (3) и трехслойной пленки, состоящей из закаленных слоев ПП и ПЭНП (2)

ции, вращая одну из наковален вокруг оси, проходящей через центр. При этом мерой деформации служил угол поворота α подвижной наковальни, а критерием разрушения служило появление первых сквозных трещин в пленке.

На рис. 3 представлена температурная зависимость минимального угла поворота α_p , при котором происходит разрушение трехслойной пленки ПЭНП – ПП – ПЭНП, состоящей из чередующихся слоев закаленного ПП и ПЭНП (кривая 3). Здесь же для сравнения приведены аналогичные зависимости для одиночных пленок ПП и ПЭНП.

Видно, что наличие граничащих с ПП слоев ПЭНП способствует более быстрому разрушению ПП. Особенно сильно это проявляется в температурном интервале предплавления ПЭНП, а также при более высоких температурах, когда триплет разрушается при существенно низких значениях α_p по сравнению с разрушением однослойной пленки ПП.

В целом зависимости α_p от T качественно хорошо согласуются с результатами исследования зависимости ε_p от T . Однако выше температуры плавления ПЭНП обнаруживается существенное отличие в поведении многослойных пленок при разных видах деформирования. В случае одноосного растяжения выше температуры плавления ПЭНП трехслойные пленки деформируются с большими степенями удлинения. В то же время в условиях сжатия и сдвигового деформирования трехслойная система ПЭНП – ПП – ПЭНП разрушается при чрезвычайно малых сдвиговых деформациях.

Таким образом, как следует из приведенных данных, деформирование многослойных систем ПЭНП – ПП – ПЭНП при повышенных температурах приводит к их более быстрому разрушению по сравнению с разрушением пленок ПП. Можно указать две возможные причины данного явления. В интервале 80–105° основное значение имеет, по нашему мнению, процесс взаимного межслоевого разрушения, обусловленный высокотемпературным охрупчиванием ПЭНП. Известно [4, 5], что охрупчивание ПЭНП проявляется именно в температурном интервале предплавления. При растяжении в этом интервале пленок ПЭНП они разрушаются при деформируемости всего 30–100%. Нетрудно предположить, что

и в триплете, растянутом на 30–100%, должно начаться образование микротрещин, которые, зарождаясь в слоях ПЭНП, будут затем мигрировать к межслоевым границам. В конечном итоге эта миграция, по-видимому, приводит к разрушению центрального, более эластичного слоя ПП аналогично тому, как это наблюдалось ранее на примере разрушения триплетной системы из ударопрочного и обычного ПС [2].

Другой причиной рассматриваемого явления, наиболее ярко проявляющегося в процессе сдвигового деформирования триплета при 105° и более высокой температуре, вероятно, является воздействие на ПП расплава ПЭ. Расплав ПЭНП может проникать в дефектные участки ПП, затрудня员 залечивание микродефектов, образующихся на поверхности слоя ПП при растяжении или сдвиге и, как следствие, должен приводить к более быстрому разрушению триплетов по сравнению с ПП.

Представленные в настоящей работе результаты показывают, что в интервале плавления ПЭНП наблюдается разрушение ламинированных материалов на основе ПП и ПЭНП, как в случае растягивающих, так и в случае сдвиговых деформаций. Характерно, что при сдвиговом деформировании многослойных пленок между наковальнями Бриджмена разрушение наблюдается как в области предплавления ПЭНП, так и при более высоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси Т. 2/Пер. с англ. под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. 453 с.
2. Schrenk W. // Polymer Preprints. 1973. V. 14. P. 241.
3. Alfrey T. T., Gurnee E. F. // Polymer Engng Sci. 1969. V. 9. P. 400.
4. Ениколопян Н. С., Акопян Е. Л., Никольский В. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 889.
5. Ениколопян Н. С., Акопян Е. Л., Кечекьян А. С., Никольский В. Г., Стырикович Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2362.
6. Бриджмен П. В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М., 1955. 444 с.

Институт синтетических
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию
12.11.90

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64 : 547.538.141

© 1991 г. В. А. Додонов, О. Ю. Чиняева, Д. Ф. Гришин

РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СТИРОЛ, ИНИЦИРИЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ ТРИИЗОБУТИЛБОР – ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОКСИД

Инициирующая система триизобутилбор – элементоорганический пероксид способна регулировать состав сополимеров стирола с акрилонитрилом, акриловой и метакриловой кислотами, с метилметакрилатом и винилхлоридом. В широком интервале составов мономерных смесей образуются сополимеры постоянного состава с тенденцией к чередованию. Методом ЯМР обнаружено влияние предконцевого звена на рост цепи.

Низкотемпературные инициирующие системы на основе триалкилбора и элементоорганических пероксидов (ЭОП) способны эффективно инициировать полимеризацию некоторых виниловых мономеров [1] и проявляют избирательность по отношению к мономеру. Так, стирол в отличие от ряда (мет)акрилатов и винилхлорида практически не полимери-