

УДК 678.01:541.64.539.3

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПЭВД НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПЛЕНОК НА ЕГО ОСНОВЕ

Н. Р. ПРОКОПЧУК⁺, О. Я. ТОЛКАЧ

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск.

Показано, что долговечность ПЭВД пленок, а следовательно, и срок их эксплуатации снижаются внутренними напряжениями приблизительно на 20%. Влияние напряженного состояния на долговечность пленок зависит от марки ПЭВД и плотности упаковки макромолекул в аморфной фазе. У стабилизированных пленок под воздействием растягивающих напряжений энергетический барьер их термоокислительной деструкции U_0 снижается больше, чем у нестабилизированных, процент снижения их долговечности выше. Однако введение стабилизаторов повышает исходную долговечность пленок более чем в 4 раза. Для того, чтобы этот ресурс их работоспособности полнее использовать, необходимо по возможности исключать факторы, способствующие деформации пленок во время их эксплуатации.

Введение. При эксплуатации сельскохозяйственных ПЭВД пленок на них действуют погодные факторы – УФ-излучение, тепловая энергия, осадки, порывы ветра, последние приводят эти пленки в напряженное состояние. При подобном деформировании пленок в них периодически возникают и релаксируют механические напряжения. Кроме того, при заправке пленок в рамки часто допускают неравномерный натяг, также приводящий к возникновению напряженного состояния.

Постановка задачи. Цель настоящей работы – оценить влияние напряженного состояния на долговечность нестабилизированных и стабилизированных сельскохозяйственных пленок.

Методика и объекты исследований. Объектами исследования служили четыре вида промышленных сельскохозяйственных пленок: ПЭВД 15803-020 и ПЭВД 11502-070 не стабилизированных; ПЭВД 10302-020, стабилизированный 0,5% смесью пространственно затрудненных аминов ТС-8 и ТС-17 (1:1), синтезированной в НИИ ФХП БГУ; ПЭВД 15803-020, стабилизированный 0,5% ТС-8 [1].

Долговечность пленок до эксплуатации определяли по методу, описанному в работе [2]. С этой целью проводили термоокислительную деструкцию расплавов пленок на дериватографе венгерской фирмы МОМ системы Паулик–Паулик–Эрдей типа ОД-103. Навеска образцов пленок составляла 200 мг, шкала измерения массы – 0–200 мг, скорость подъема температуры – 5,5 град/мин. Значения

энергии активации термоокислительной деструкции (E_d) расплавов пленок рассчитывали методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии [3].

Значения энергии активации термоокислительной деструкции пленок (U_0) в области комнатных температур и структурно-чувствительного коэффициента (γ), входящих в известное уравнение Журкова, определяли по температурной зависимости разрушающего напряжения пленок $\sigma(T)$ (рис. 1) [4]. Для расчетов U_0 и γ использовали линейный участок $\sigma(T)$, заключенный в диапазоне температур комнатной и перехода α (50°). Испытания механических свойств пленок проводили на приборе УМИВ-3. Зажимная длина образцов – 25, толщина полосок – 0,12 и ширина – 1 мм, скорость растяжения – 0,083 мм/с. Каждое значение прочности (σ_0) и относительного удлинения при разрыве (ϵ), используемое для построения зависимости $\sigma(T)$, представляло среднее арифметическое десяти измерений. Погрешность регулирования температуры при термостатировании $\pm 1^\circ$, время термостатирования – 300 с. Погрешность определения ϵ и σ_0 не превышала 3–5% с надежностью 0,95. Разрушающее напряжение σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 (1 + \epsilon/100)^{2\mu}$$

Для ПЭВД пленок коэффициент Пуассона (μ) принимался 0,5 на основании данных работы [5]. Кроме того, путем измерения ширины и толщины полосок пленок в месте их разрыва на оптиметрах

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

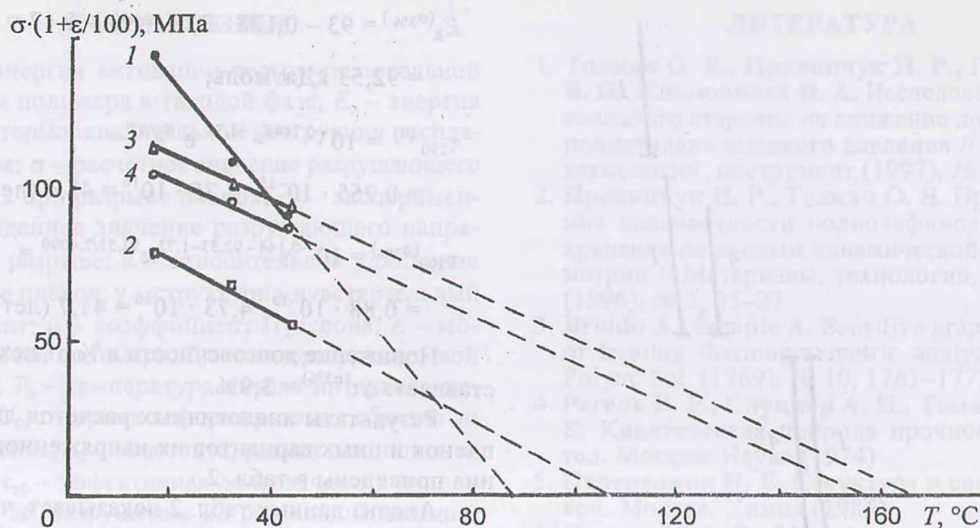


Рис. 1. Температурная зависимость разрушающего напряжения пленок на основе ПЭВД. Нумерация зависимостей соответствует нумерации образцов в таблицах

Таблица 1. Деформационно-прочностные свойства и энергии активации деструкции ПЭВД пленок

№ п/п	Образец	σ_0 , МПа	ε , %	U_0 , кДж/моль	γ , кДж/моль·МПа	E_d , кДж/моль	E , МПа	$\sigma_{3\%}$, МПа	$\sigma_{5\%}$, МПа	$\sigma_{10\%}$, МПа
1	ПЭВД 15803-020 нестабиллизир.	17,4	726	95	0,128	93	122	3,66	6,10	8,80
2	ПЭВД 11502-070 нестабиллизир.	18,9	330	97	0,287	96	142	4,26	7,10	8,60
3	ПЭВД 10302-020 + 0,5% (ТС-8+ТС-17)	15,1	640	112	0,340	112	108	3,24	5,40	8,80
4	ПЭВД 15803-020 + 0,5% ТС-8	13,4	680	111	0,344	110	140	4,20	7,00	9,10

ИЗА-2 и ИЗВ-2 определяли сечение в момент разрыва S_p и по формуле F/S_p рассчитывали σ . Значения σ , найденные двумя способами, хорошо совпадали между собой, поэтому при построении зависимости $\sigma(T)$ значения σ определяли по указанной выше формуле. Величина энергии активации U_0 с точностью ± 1 кДж/моль рассчитывалась по формуле:

$$U_0 = T_0 R \ln(\tau_{\text{эф}}/\tau_0),$$

где температура нулевой прочности T_0 получена экстраполяцией линейного участка зависимости $\sigma(T)$ к значению $\sigma = 0$, τ_0 — константа, равная для ПЭВД 10^{-12} с [4]. Эффективная долговечность $\tau_{\text{эф}}$ пленок в условиях их разрушения на разрывной машине определяется из соотношения [6]:

$$\tau_{\text{эф}} = 3,7t [(T_n/(T_0 - T_n))] 10^{-2},$$

где температура T_n начала интервала зависимости $\sigma(T)$ в котором определяется U_0 , в нашем случае $T_n = 289$ К; время деформирования образца до его разрушения (t) определяется зажимной длиной образца, скоростью перемещения захватов, относительным удлинением при разрыве материала.

Обсуждение результатов. Зависимость $\sigma(T)$ для четырех образцов пленок представлена на рис. 1. Рассчитанные по ней значения U_0 и γ приведены в табл. 1. В ней также представлены значения проч-

ности в расчете на исходное сечение σ_0 и относительное удлинение при разрыве пленок ε .

Влияние напряженного состояния на долговечность пленок, учитывающее понижение энергии активации деструкции пленок U_0 , может быть оценено с помощью уравнения Журкова:

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma\sigma)/RT}.$$

Поскольку энергия межмолекулярных взаимодействий в аморфной фазе материалов из ПЭВД оценивается в 1–2 кДж/моль [7], значения энергии активации термоокислительной деструкции ПЭВД в твердой фазе при 290 К (U_0) равны значениям термоокислительной деструкции расплавов ПЭВД при 573 К (E_d) с точностью их определения по использованным методикам. Поэтому для оценки понижения энергии активации процесса разрушения ПЭВД пленок под действием растягивающих напряжений в уравнении Журкова вместо U_0 может быть подставлена величина E_d . Это понижение рассчитывается по формуле:

$$E_d^{(\sigma)} = E_d^{(0)} - \gamma\sigma,$$

где символы σ и 0 соответствуют напряженному и свободному состоянию ПЭВД пленок, а сама величина σ зависит от модуля упругости материала E и величины деформации пленок ε .

Значение σ для заданной деформации пленки

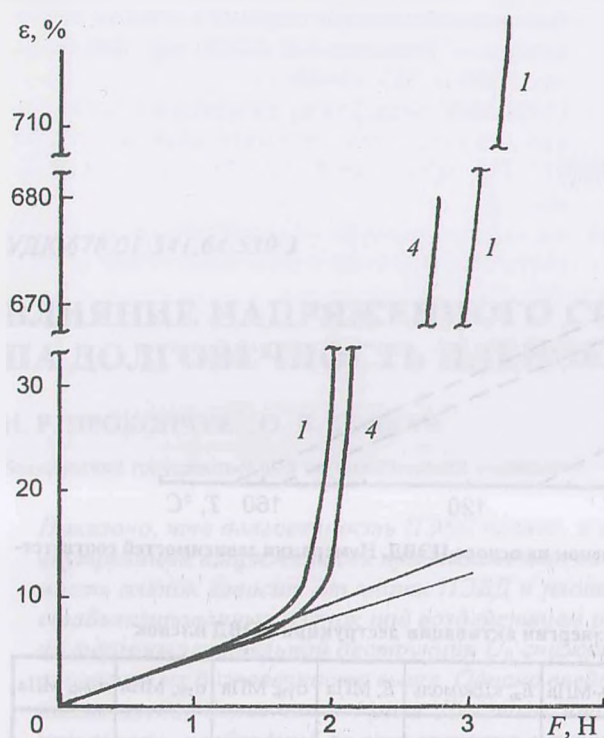


Рис. 2. Диаграммы растяжения ПЭВД пленок при комнатной температуре: 1 – без стабилизатора; 4 – стабилизированная ТС-8

определяется из диаграммы растяжения. В табл. 2 приведены величины $\sigma_{3\%}$, $\sigma_{5\%}$, $\sigma_{10\%}$, соответствующие деформации пленок на 3%, 5% и 10%.

Из диаграмм растяжения (рис. 2) следует, что для исследованных пленок в области деформаций, превышающих значение $\epsilon \approx 7\%$ – образуется шейка, и материал деформируется при незначительном возрастании σ вплоть до разрушения (вынужденная высокоэластичность). В табл. 2 приведены значения $\sigma_{10\%}$, соответствующие деформации пленок на 10%, когда из-за развивающихся пластических деформаций рост напряжения σ при деформировании сильно замедляется, а после снятия нагрузки первоначальная длина пленки не восстанавливается (накапливается остаточная деформация). В качестве примера, приведен расчет понижения долговечности не стабилизированной пленки ПЭВД 15803-020, деформированной на 3%.

$$E_d^{(0)} = 93 \text{ кДж/моль}, \gamma = 0,128 \text{ кДж/моль} \cdot \text{МПа},$$

$$\sigma_{3\%} = 3,66 \text{ МПа};$$

$$E_d^{(\sigma_{3\%})} = 93 - 0,128 \cdot 3,66 = 93 - 0,47 = 92,53 \text{ кДж/моль};$$

$$\tau_{290}^{(0)} = 10^{-0,144 E_d - 1,73} e^{E_d/RT} = 0,755 \cdot 10^{-15} \cdot 5,75 \cdot 10^{16} = 43,4 \text{ (лет)};$$

$$\tau_{290}^{(\sigma_{3\%})} = 10^{-0,144 \cdot 92,53 - 1,73} e^{92,53/2,4099} = 0,88 \cdot 10^{-15} \cdot 4,73 \cdot 10^{16} = 41,7 \text{ (лет)}ю$$

Понижение долговечности в % от исходной составляет: $\Delta\tau^{(\sigma_{3\%})} = 3,9\%$.

Результаты аналогичных расчетов для других пленок и иных вариантов их напряженного состояния приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что снижение долговечности под действием растягивающих напряжений даже в области упругих деформаций может достигать 17,3% от исходной ее величины, т. е. является весьма существенным.

Выводы. Влияние напряженного состояния на долговечность пленок зависит от марки ПЭВД и плотности упаковки макромолекул в аморфной фазе пленок (коэффициента γ). В полиэтилене с меньшим показателем текучести расплава при экструзии пленок макромолекулы уплотняются больше и γ снижается, вероятно, вследствие большей их ориентации. Введение стабилизаторов даже в количестве 0,5 мас.% от общей массы полимера (хотя их концентрация в аморфных областях пленок выше приблизительно в 4 раза, так как степень кристалличности ПЭВД около 80%) препятствует уплотнению макромолекул при экструзии пленок и γ возрастает в 2,7 раза. Поэтому у стабилизированных пленок под воздействием растягивающих напряжений энергетический барьер их термоокислительной деструкции U_0 снижается больше, чем у нестабилизированных, процент снижения их долговечности выше. Однако введение стабилизаторов повышает исходную долговечность пленок более чем в 4 раза.

Таким образом, долговечность ПЭВД пленок, а следовательно, и срок их эксплуатации снижаются вынужденным деформированием приблизительно на 20%. Для того чтобы полнее использовать ресурс их работоспособности, необходимо по возможности исключить факторы, способствующие деформации пленок во время их эксплуатации.

Таблица 2. Влияние напряженного состояния на долговечность пленок на основе ПЭВД

№ п/п	Долговечность в свободном состоянии, лет	Долговечность в напряженном состоянии, лет			Снижение долговечности растягивающими напряжениями, %		
	σ_0	$\sigma_{3\%}$	$\sigma_{5\%}$	$\sigma_{10\%}$	$\sigma_{3\%}$	$\sigma_{5\%}$	$\sigma_{10\%}$
1	43,4	41,7	40,5	39,4	3,9	6,7	9,2
2	55,7	48,8	46,8	44,6	12,4	16,0	19,9
3	210	192	176	164	8,6	16,2	21,9
4	193	167	159,7	145,6	13,5	17,3	24,6

Примечание: образцы ПЭВД пленок те же, что и в табл. 1

ОБОЗНАЧЕНИЯ

U_0 – энергия активации термоокислительной деструкции полимера в твердой фазе; E_d – энергия активации термоокислительной деструкции расплава полимера; σ – расчетное значение разрушающего напряжения при разрыве пленок; σ_0 – экспериментально найденное значение разрушающего напряжения при разрыве; ϵ – относительное удлинение при разрыве пленок; γ – структурно-чувствительный коэффициент; μ – коэффициент Пуассона; E – модуль упругости полимера; T_0 – температура нулевой прочности; T_n – температура начала интервала определения U_0 ; t – время деформирования образца до его разрушения; τ_0 – константа, равная для полиэтилена 10^{-12} ; $\tau_{эф}$ – эффективная долговечность пленок в условиях их разрушения на разрывной машине; $\tau_{290}^{(0)}$ – расчетное значение долговечности пленок в процессе хранения при 290 К; $\tau_{290}^{(\sigma)}$ – расчетное значение долговечности пленок в нагруженном состоянии при 290 К, F – усилие растяжения, прикладываемое к образцу на разрывной машине; R – универсальная газовая постоянная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толкач О. Я., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. Исследование влияния теплового старения на снижение долговечности полиэтилена высокого давления // *Материалы, технологии, инструмент* (1997), № 1, 76–79
2. Прокопчук Н. Р., Толкач О. Я. Прогнозирование долговечности полиолефинов в процессе хранения по данным динамической термогравиметрии // *Материалы, технологии, инструмент* (1996), № 3, 25–27
3. Broido A., Semple A. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // *J. Polym. Sci.* (1969), № 10, 1761–1773
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. Москва: Наука (1974)
5. Перепелкин К. Е. Структура и свойства волокон. Москва: Химия (1985)
6. Савицкий А. В., Мальчевский А. А., Санфиорова Т. П., Зосин Л. П. Температурная зависимость прочности полимеров // *Высокомолекулярные соединения*, 16А (1974), № 9, 2130–2135
7. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: Автореф. д. х. н. Киев (1989)

Prokopchuk N. P., Tolkach O. Ya.

The influence of stressed state of HPPE on durability of films on its base.

Internal stresses in HPPE films have been shown decrease their durability by 20%. The influence depends on the HPPE brand and density of the macromolecule packing under amorphous phase. Stabilized films feature higher reduction of the thermooxidative destruction energy under tensile stress and higher percentage of the durability decrease. However, introduced stabilizers increase more than 4 times initial durability of the films. For more complete use of the film durability resource it is necessary to prevent them against deformations at exploitation.

Поступила в редакцию 29.04.98.

© Н. Р. Прокопчук, О. Я. Толкач, 1998.