

TOMASZ STERZYŃSKI

## RELAKSACJA NAPRĘŻEŃ ROZCIĄGAJĄCYCH W LDPE

Pomiar relaksacji naprężeń dla próbek o stałym odkształceniu, pozwala na wyznaczenie charakterystycznego czasu relaksacji materiału i czasowej zależności szybkości relaksacji. Pomiar relaksacji prowadzono w próbie jednoosiowego rozciągania, dla LDPE z różną zawartością talku jako napelnacza, stwierdzając około 30% obniżenie poziomu naprężenia. W oparciu o pomiary relaksacji wyznaczono jej szybkość zmieniającą się w zakresie od 0.5 MPa/s do  $10^{-4}$  MPa/s, po czasie pomiaru w granicach  $10^4$  s, co odpowiada stanowi, w którym nie obserwuje się dalszych istotnych zmian naprężeń. Porównując wyniki pomiarów dla próbek o różnej grubości stwierdzono nieznacznie wyższy poziom szybkości relaksacji dla próbek o grubości 3 mm, co może świadczyć o stabilizującym naprężeniu stanie orientacji, wywołanym jako wynik procesu przetwórczego, w próbkach o mniejszej grubości (1 mm).

**Słowa kluczowe:** kompozyty polimerowe, polietylen, rozciąganie, relaksacja naprężeń, czas relaksacji

### 1. RELAKSACJA NAPRĘŻEŃ W TWORZYWACH POLIMEROWYCH

#### 1.1. Znaczenie relaksacji naprężeń

Relaksacja jest zjawiskiem występującym w materiałach konstrukcyjnych, prowadzącym do obniżenia poziomu naprężeń w funkcji czasu. Zjawisko to obserwowane szczególnie wyraźnie w tworzywach polimerowych, a więc w materiałach charakteryzujących się jednocześnie właściwościami sprężystymi i plastycznymi, prowadzi do często szkodliwego obniżenia poziomu naprężeń wstępnych, które są niezbędne dla utrzymania stanu napięcia elementów mocujących, zatrzasków stosowanych w bardzo wielu popularnych urządzeniach.

Jedną z przyczyn obniżania się poziomu naprężeń jest budowa makrocząsteczkowa polimerów, a w szczególności możliwość przemieszczania się łańcuchów makrocząsteczkowych. Może to prowadzić do opóźnionych odkształceń plastycznych w strukturze polimerów prowadzących do stopniowego zaniku naprężeń wstępnych. Przebieg relaksacji jest bardzo silnie uzależniony od historii obciążeń oraz temperatury tworzywa polimerowego [3-5], co wynika bezpośrednio z temperaturowej zależności ruchliwości strukturalnej. Ponieważ jest to z reguły proces długotrwały, dlatego bardzo istotnym jest określenie tzw. czasu

relaksacji, a więc czasu po którym nastąpi obniżenie stanu naprężeń wywołanych w danym elemencie do ich nowego poziomu, niższego od początkowego poziomu, dla którego zaprojektowano dane zastosowanie.

## 1.2. Przemiany relaksacyjne w polietylenie

Przemiany relaksacyjne w polimerach związane są ze zmianą ruchliwości makrocząsteczek wywołaną zmianą temperatury. W przypadku polietyleny wyróżnia się trzy przemiany określane odpowiednio jako  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  zgodnie z obniżającą się temperaturą. Relaksacja  $\alpha$  świadczy o istnieniu ruchów łańcuchów w obszarach krystalicznych [7] oraz o defektach strukturalnych w tych obszarach, intensywność relaksacji  $\beta$  uzależniona jest od liczby rozgałęzień łańcuchów, natomiast relaksacja  $\gamma$  zachodzi w obszarach amorficznych i świadczy o temperaturowym położeniu przemiany zeszklenia.

## 1.3. Wyznaczanie czasu relaksacji

Pod pojęciem relaksacji naprężeń rozumiemy ich powrót do stanu równowagi, przy czym powrót ten jest funkcją czasu i temperatury [7]. Podstawowym modelem opisującym przebieg relaksacji jest tzw. model Maxwella, przy czym przy jego stosowaniu zakłada się pełny powrót naprężeń do poziomu zerowego. Zmniejszanie się poziomu naprężeń w funkcji czasu opisuje równanie (2) wyprowadzone dla modelu szeregowego Maxwella, przy założeniu niezmienności odkształceń:

$$\sigma = \sigma_0 x e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (2)$$

gdzie:  $\sigma$  - zmienne naprężenie,  $\sigma_0$  - naprężenie początkowe,  $t$  - czas pomiaru,  $\lambda$  - charakterystyczny czas materiału, po którym naprężenie zmniejsza się o „e” razy; czas  $\lambda$  wyraża się jako iloraz

$$\lambda = \eta/E, \quad (3)$$

gdzie  $\eta$  i  $E$  oznaczają odpowiednio lepkość i moduł sprężystości przyjętego modelu.

Jako jedną z miar lepkośćsprężystości przyjmuje się liczbę Debory [8], która określa stosunek czasu charakterystycznego materiału  $\lambda$  do czasu trwania danego procesu przetwórczego  $T_p$ . Liczbę tę wyraża następująca zależność:

$$De = \frac{\lambda}{T_p} \quad (1)$$

Liczba Debory może przejmować różne wartości, odpowiadające charakterowi sprężystemu lub lepkiemu badanego układu. W przypadku gdy rozpatruje-

my proces o bardzo długim czasie, wówczas  $De \rightarrow 0$  i mamy do czynienia z cieczą lepką, gdy natomiast wartość  $De \rightarrow \infty$  oznacza to, że badane ciało ma charakter sprężysty. Większość polimerów ze względu na swoje właściwości lepkosprężyste może być określona za pomocą liczby Debory mieszczącej się w przedziale od 1 do 8.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1 Materiał i metodyka pomiaru

Do badań stosowano polietylen małej gęstości typu Malen E FABS 23-D022, prod. Basell Orlen Polyolefins, natomiast jako napelniacz talk Naintsch A10 prod. Luzenac Naintsch. Talk wprowadzono do polietylenu w ilości 0.1 % wag., 1% wag., 5% wag. oraz 10% wag., wykorzystując koncentrat przygotowany przy użyciu mieszalnika Brabender, następnie stopniowo rozprowadzany w PE celem uzyskania żądanych stężeń. Próbki do badań przygotowano na drodze wtryskiwania, stosując formę wtryskową pozwalającą na jednoczesne wytwarzanie dwóch wiosełek pomiarowych o grubości 1 i 3 mm [1,2].

Pomiar zmiany naprężeń w funkcji czasu wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Tira Test 2200 sterowanej programem komputerowym Matest v.1.4.5. Pomiar prowadzono w temperaturze otoczenia dla obciążenia wstępnego wynoszącego 60 N, rejestrując przebieg siły w funkcji czasu aż do ustalenia jej wartości na stałym poziomie.

### 2.2. Analiza szybkości relaksacji

Szybkość relaksacji  $a$  wyznaczano dla każdej zmierzonej wartości siły stosując zależność:

$$a = \frac{\ln \sigma - \ln C}{t} \quad (4)$$

gdzie:  $\sigma$  - naprężenie,  $C$  - stała wyznaczona z równania (5),  $t$  - czas pomiaru

$$C = [(\sigma_{\max} - \sigma_{nt}) - \sigma_{pl}] \quad (5)$$

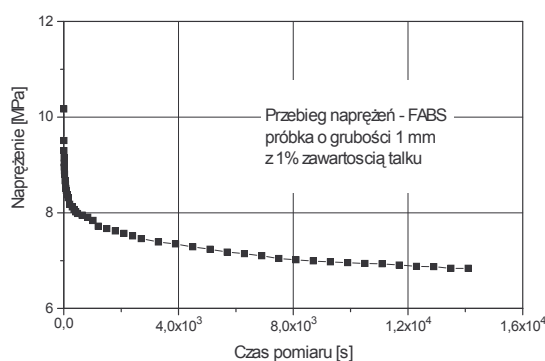
gdzie:  $\sigma_{\max}$  - naprężenie maksymalne [MPa],  $\sigma_{nt}$  - natychmiastowa odpowiedź sprężysta (nawrót sprężysty) [MPa],  $\sigma_{pl}$  - plastyczne płynięcie (naprężenie po zakończeniu relaksacji) [MPa].

Zakres natychmiastowej odpowiedzi sprężystej, opóźnionej odpowiedzi sprężystej oraz wielkość pozostałych naprężeń trwałych [6] wyróżnić można na typowym przebiegu relaksacji naprężeń w polimerach.

Przedmiotem badań przedstawionych w pracy jest przebieg naprężeń w trakcie procesu relaksacji oraz odpowiadająca temu przebiegowi zmienność szybkości relaksacji. Pomiar szybkości relaksacji prowadzono aż do czasu uzyskania siły, której wartość nie ulegała zmianie o więcej niż 0.05 N w ciągu 30 minut.

### 2.3. Przebieg szybkości relaksacji

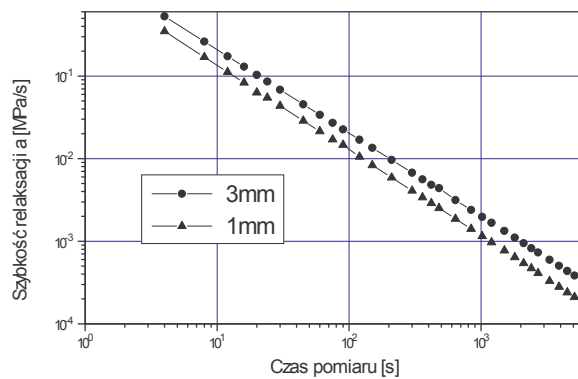
Przykładowy przebieg zmian naprężenia w funkcji czasu pomiaru, dla próbki wykonanej z LDPE FABS, o grubości 1 mm z 1 % zawartością talku, przedstawiono na rysunku 1.



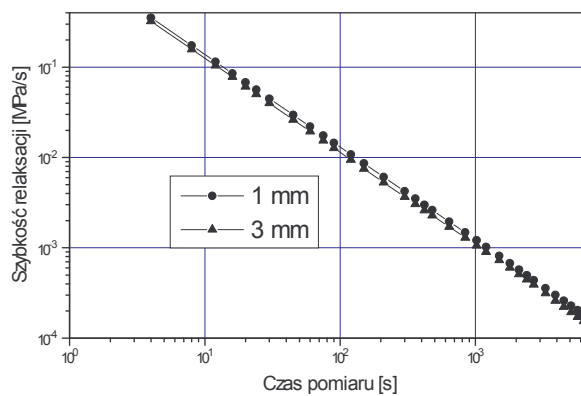
Rys. 1. Przebieg zmian naprężenia rozciągającego w funkcji czasu dla stałego wydłużenia  
Fig. 1. The run of the tensile stress as a function of the time, by constant elongation

Jak wynika z przebiegu krzywej, początkowy bardzo intensywny spadek naprężenia trwa około 1000 sekund, w kolejnych etapach przebiegu zmian jest bardziej łagodny i po czasie około 14000 sekund następuje ustalenie wartości naprężenia na stałym poziomie, co oznacza zakończenie procesu relaksacji naprężeń. W omawianym przypadku zaobserwowano spadek naprężenia od  $\sigma_{\max} = 10.5$  MPa do około  $\sigma_{pl} = 7$  MPa, czyli o 30% wartości początkowej.

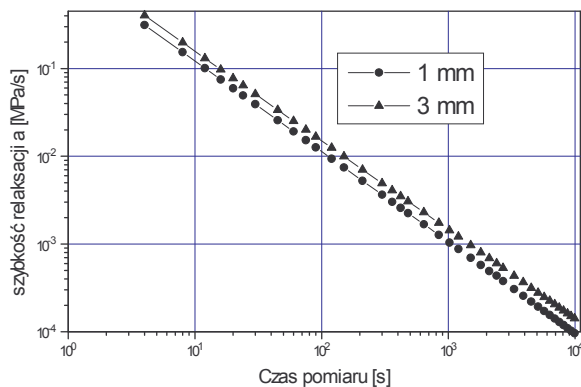
Na kolejnych rysunkach (w układzie podwójnie logarymicznym) przedstawiono przykładowe przebiegi zmian szybkości relaksacji, obliczone w oparciu o wzory (4) i (5).



Rys. 2. Szybkość relaksacji  $a$  w funkcji czasu pomiaru dla LDPE FABS  
Fig. 2. The stress relaxation rate vs. time for LDPE FABS

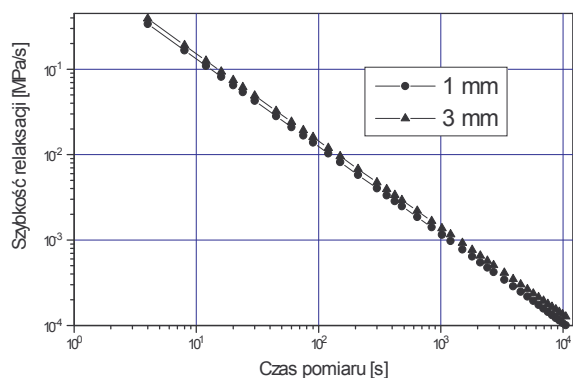


Rys. 3. Szybkość relaksacji  $a$  w funkcji czasu pomiaru dla LDPE FABS z 0.1% wag. zawartością talku  
Fig. 3. The stress relaxation rate vs. time for LDPE FABS with 0.1 wt.% content of talc



Rys. 4. Szybkość relaksacji  $a$  w funkcji czasu pomiaru dla LDPE FABS z 10% wag. zawartością talku

Fig. 4. The stress relaxation rate vs. time for LDPE FABS with 10 wt.% content of talc



Rys. 5. Szybkość relaksacji  $a$  w funkcji czasu pomiaru dla LDPE FABS z 5% wag. zawartością talku

Fig. 5. The stress relaxation rate vs. time for LDPE FABS with 5 wt.% content of talc

Czasowa zmiana szybkości relaksacji w układzie podwójnie logarytmicznym ma charakter liniowy. Jak wynika z przebiegu wykresów (rys. 2 do 5) szybkość relaksacji zmienia się w zakresie od około 0.5 MPa/s do  $10^{-4}$  MPa/s, po czasie pomiaru wynoszącym  $10^4$  sekund. Obserwuje się ponadto nieznaczne różnice tej szybkości dla próbek o różnej grubości. Z przebiegu wykresów na rysunku 2 wynika, że nieco większe szybkości relaksacji  $a$  zanotowano dla próbek o większej grubości (3 mm), w porównaniu z próbkami o mniejszej grubości (1 mm). Efekt ten może być wywołany zależnością orientacji makrocząsteczkowej od

przepływu w stanie stopionym w gnieździe formy wtryskowej. Dla kanałów o mniejszym przekroju, a więc większym poziomie ścinania w przepływie, obserwuje się wzrost orientacji, co prowadzi do wzrostu modułu sprężystości [2]. W takim przypadku uprzywilejowane ułożenie makrocząsteczek o lepszym stopniu uporządkowania w przepływie, prowadzić może do większej trwałości stanu naprężenia, a więc do zmniejszenia efektu relaksacji. Obserwacja ta pozwala wnioskować o obniżeniu efektu relaksacji naprężeń dla tworzyw polimerowych o wysokim stopniu uporządkowania orientacyjnego.

Z porównania przebiegu szybkości relaksacji dla LDPE o różnym stopniu napełnienia talkiem wynika, że stosowanie dodatku prowadzi do wyrównania szybkości  $a$ , można więc stwierdzić, że dodatek napełniacza prowadzi do obniżonego wpływu historii przetwórczej na właściwości użytkowe wyrobów z tworzyw polimerowych.

### 3. PODSUMOWANIE

Zaobserwowano zależność szybkości relaksacji od stanu orientacji makrocząsteczkowej, będącej wynikiem przebiegu procesu przetwórczego. Istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg relaksacji, a więc m.in. na jej szybkość jest stosowanie dodatków napełniaczy.

### LITERATURA

- [1] **Banasiak A., Sterzynski T.** *Ocena przepływu w formie wtryskowej polimeru z napełniaczem płytkowym jako znacznikiem*, Polimery, **XLIX**, 2004, s. 442-448.
- [2] **Banasiak A., Sterzynski T.**, *The mechanical relaxation and morphology of polyethylene with talc under cyclic loading*, PPS – 21 Proceedings, Leipzig, 19-23.06.2005
- [3] **Kanaya T., Ogino Y., Matsuba G., Nishida K.**, *Polymer crystallization under flow*, Polymer Preprints Japan, **55**, 2006, 3079-3080
- [4] **Menges G.**, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Hanser Verlag, Munchen, 1990.
- [5] **Rault J.**, *Ageing of oriented polymer glasses*, J. Non-Crystalline Solids, **352**, 2006, 4946-4955
- [6] **Sterzyński T., Szostak M., Nowak A.**, *Temperature dependent uniaxial stress relaxation in Polyamide 6*, Polymer Bulletin, 1983, **9**, 41-416.
- [7] **Ward M.**, *Mechaniczne właściwości polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych*, PWN Warszawa 1975
- [8] **Wilczyński K.**, *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, WNT Warszawa 2001.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Koszkul

### STRESS RELAXATION IN LDPE BY TENSILE TEST

### S u m m a r y

The measurements of stress relaxation realized for samples under a constant tensile deformation, allow to determine the characteristic relaxation time and the time dependent stress relaxation rate. The relaxation experiments were performed by an uniaxial tensile for LDPE samples with talc as a filler. A total value of stress relaxation measured in these experiments was about 30% of the initial stress value.

Based on the relaxation test, the stress relaxation rate was found in the range between 0.5 MPa/s and  $10^{-4}$  MPa/s, for the experimental time of about  $10^4$  s, corresponding to the state when no significant changes of the stress are observed any more. A somehow higher stress relaxation rate was found for the LDPE sample with a higher thickness (of 3 mm), relative to samples with a thickness of 1 mm. This effect may signify that the processing induced macromolecular orientation, produced during flow in the injection mold with a small flow section, may lead to increased stress stabilization, due to higher flow induced macromolecular order.

**Key words:** polymer composites, polyethylene, tensile test, stress relaxation, relaxation time

**dr hab. inż. Tomasz STERZYŃSKI, prof. nadzw. PP**

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, pl. M. Skłodowskiej Curie  
2, 60-965 Poznań,  
tel. (061) 665 35 56, e-mail: tomasz.sterzynski@put.poznan.pl.