

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 11

УДК 678.743:678.01:53

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ИСТИРАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОГО ПЛАСТИКАТА

C. B. Ратнер, Р. С. Барштейн, Е. Г. Лурье

Представления о глобулярно-пачечной структуре полимеров [1, 2] позволили объяснить природу различной эффективности пластификаторов, по-разному совмещающихся с полимером. В зависимости от того, проникают ли молекулы пластификатора внутрь пачек, или только внедряются между ними, различают внутри- и межпачечную пластификацию [3, 4]. Роль этого явления при деформации полимеров известна [4].

Представляло интерес выяснить, как оказывается различие в механизме пластификации на прочностных свойствах полимеров.

Проведенная нами работа имела целью изучить влияние упомянутых особенностей механизма пластификации на износостойкость поливинилхлоридного (ПВХ) пластика. В качестве пластификаторов ПВХ использовался диоктилфталат (ДОФ) и полиэфирный пластификатор на основе ацидиновой кислоты (ПЭА) с молекулярным весом 800.

ДОФ является внутрипачечным пластификатором [4]: температура стеклования (T_c) пластика уменьшается линейно с ростом концентрации пластификатора (рис. 1, кривая 2).

ПЭА относится к межпачечным пластификаторам: после резкого снижения T_c пластика дальнейшее ее уменьшение с увеличением количества пластификатора практически не происходит (рис. 1, кривая 1).

Для исследования были выбраны следующие три системы: I — ПВХ + + 45% ДОФ, II — ПВХ + 25% ДОФ, III — ПВХ + 25% ПЭА.

Истирание проводили на дисковой машине по металлической сетке в диапазоне 20—100° при ряде заданных нагрузок по ранее описанной методике [5].

Как было показано [5, 6], процесс разрушения при износе имеет термоактивационный характер и может быть описан уравнением:

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{U_0 - \lambda p_\Phi}{RT} \right], \quad (1)$$

где I — интенсивность износа; RT — энергия теплового движения; U_0 — энергия активации разрываемых связей; λ — структурночувствительная константа; p_Φ — удельная нагрузка на единицу фактической площади образца, которая связана с номинальным давлением p приближенным соотношением $p_\Phi \sim \gamma p$ [8].

В согласии с уравнением (1) процесс разрушения при истирании можно трактовать так же, как это было показано при одноосном растяжении [7]: в результате тепловых флуктуаций разрушаются химические связи (их характеризует U_0); механическое поле p_Φ облегчает разрыв связей, снижая активационный барьер по формуле:

$$U = U_0 - \lambda p_\Phi. \quad (2)$$

Такое выражение для эффективной энергии активации U объясняется тем, что, хотя разрушение при истирании происходит в сложно-напряженном состоянии, наиболее опасным напряжением, ответственным за разрушение поверхностного слоя, является главное растягивающее напряжение позади выступа контролера [8, 9]. Это напряжение пропорционально силе трения, приходящейся на единицу фактической площади контакта [9].

Входящая в формулу (2) постоянная λ связана с характером распределения перенапряжений, а потому должна быть структурным изменениям. Так, для аналогичной постоянной γ при простом разрыве было показано, что она меняется при пластификации [10], ориентации [10], облучении УФ-светом [11], воздействии электрического поля [12]. Следует ожидать, что пластификация должна также сказаться на структурной характеристике износа λ .

Как видно из рис. 2, на котором представлена зависимость $\lg I - 1/T$ для ряда заданных нагрузок при истирании экспериментальные точки укладываются на пучок прямых, имеющий единый полюс, в согласии с уравнением (1); наклон прямых, соответствующий эффективной энергии активации U , падает с ростом нагрузки. На рис. 3 представлена зависимость U от p_{ϕ} , причем по оси абсцисс отложена вместо p_{ϕ} пропорциональная ей величина $p^{1/2}$. Из рис. 3 видно, что зависимость $U - p_{\phi}$ носит линейный характер, согласно уравнению (2), что экстраполяция прямых $U - p_{\phi}$ для всех пластификаторов ПВХ дает единое значение $U_0 = 36 \text{ ккал/моль}$. Характерно, что это значение весьма близко к величине энергии активации разрыва химической связи при термодеструкции ПВХ, равной 32 ккал/моль [13]. Таким образом, величина U_0 действительно определяется только прочностью химических связей полимера и потому не меняется при изменении типа пластификатора, влияющего только на величину и расположение межмолекулярных связей в полимере.

Значение λ , определяемое из угла наклона прямых $U - p_{\phi}$, различно для прямых I—III (рис. 3). А именно, увеличение количества пластификатора приводит к увеличению величины λ (ср. прямые I и II). Этот результат аналогичен изменению величины γ [10]. Но, как видно из рис. 2, значение λ зависит не только от количества пластификатора, но и от природы последнего: оно больше при введении внутрипачечного пластификатора и меньше, когда он межпачечный (ср. прямые II—III).

Подобная связь λ с типом пластификации не случайна. Это полностью согласуется с представлениями флюктуационной теории прочности, предполагающей, что в основе процессов разрушения лежит разрыв химической связи. Действительно, такую связь легче разорвать, если имеются изолированные молекулы в среде пластификатора, чем в том случае, когда молекула находится в пачке. Поэтому при одном и том же количестве пластификатора $I_{II} > I_{III}$. Положив в формуле (1) $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, получаем $\lg I = A + B\lambda$. Поэтому $\lambda_{II} > \lambda_{III}$, что и наблюдается на рис. 3.

Рассмотрим теперь влияние пластификатора на положение полюса. Согласно уравнению (1) полюс должен находиться при бесконечно большой температуре, т. е. $1/T = 0$. Как видно из рис. 2 и как было показано ранее [5], полюс соответствует некоторой конечной температуре. Такое смещение полюса не специфично только для износа и наблюдалось также при одноосном разрыве полимеров [14]. Это явление не меняет основного смысла уравнения типа (1); оно лишь уточняет природу предэкспоненци-

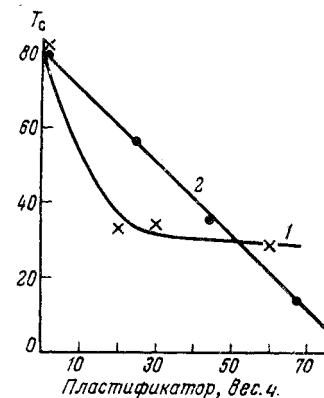


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования (T_c) пластика от содержания пластификатора:
1 — ПВХ + ЦЭА; 2 — ПВХ + ДОФ

ального множителя I_0 . Математическое описание пучка прямых со смешенным полюсом сводится [5, 15] к введению множителя, связанного с температурой полюса $T_{\text{пол}}$. Для ПВХ с 25% ДОФ $T_{\text{пол}}$ соответствует 145° (рис. 2, прямые 5—7), а с 45% ДОФ — 110° (прямые 1—4). Эти температуры близки к $T_{\text{тек}}$ исследованных материалов, полученных из термомеханических кривых ($T_{\text{тек}}$ соответственно ~ 120 и 80°). Эти факты под-

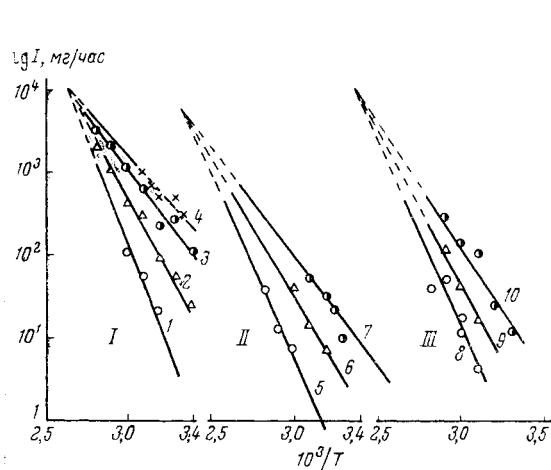


Рис. 2. Связь износа с температурой:
I — ПВХ + 45% ДОФ; II — ПВХ + 25% ДОФ; III — ПВХ + 25% ПЭА. Значения p ($\kappa\Gamma/\text{см}^2$): 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 5, 8 — 0,65; 4, 6, 9 — 1,3; 7, 10 — 2

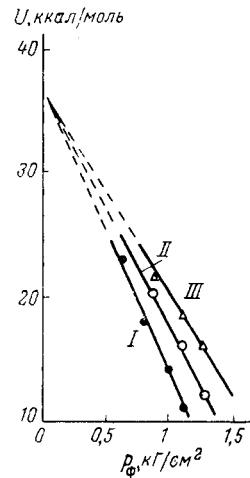


Рис. 3. Влияние нагрузки (p_ϕ) на величину эффективной энергии активации (U):
I — ПВХ + 45% ДОФ;
II — ПВХ + 25% ДОФ;
III — ПВХ + 25% ПЭА

тверждают наше предположение [15] о том, что $T_{\text{пол}}$ должна соответствовать той температуре, при которой полимер перестает существовать как твердое тело; это либо температура химического разложения реактопластов, либо температура течения термоэластов [5].

Выводы

1. Износ ПВХ-пластика представляет собой усталостный и термоактивационный процессы разрушения.

2. Износ может быть описан формулой, напоминающей уравнение долговечности при термоактивационном разрыве:

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{U_0 - \lambda p_\phi}{RT} \right].$$

3. Константа (λ) чувствительна к структурным изменениям в материале, происходящим при пластификации. Увеличение количества пластификатора приводит к повышению λ . Величина λ зависит от механизма пластификации: при внутрипачечном механизме λ больше, чем при межпачечном.

4. Энергия активации (U_0) не зависит от вида пластификатора; она постоянна для полимера и близка к энергии активации его термодеструкции.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
28 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.

2. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1960.
 3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
 4. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 6, 1964.
 5. С. Б. Ратнер, Е. Г. Лурье, Механика полимеров, 1966, 867.
 6. С. Б. Ратнер, Е. Г. Лурье, Докл. АН СССР, 166, 909, 1966.
 7. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
 8. A. Schallamach, Wear, 1, № 5, 1957/58.
 9. Е. Ф. Непомнящий, Диссертация, 1964.
 10. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
 11. Н. П. Вершинина, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 6, 1450, 1964.
 12. С. А. Абасов, Т. И. Гусейнов, Механика полимеров, 1965, № 6, 78.
 13. В. Г. Achhammer, M. Tguon, G. M. Kline, Kunststoffe, 49, 600, 1959.
 14. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964; 7, 1339, 1965.
 15. Е. Г. Лурье, С. Б. Ратнер, Р. С. Барштейн, Докл. АН СССР, 169, 1370, 1966.
-

EFFECT OF PLASTICIZATION MECHANISM ON WEAR OF POLYVINYLCHLORIDE RESIN

S. B. Ratner, R. S. Barshtein, E. G. Lurie'

Summary

The effect of quantity and nature of plasticizer on wear of polyvinylchloride resin on desk machine on metallic grid at temperatures 20–100°C at different loads has been studied. Wear is obeyed the formula $J = J_0 \exp[-\frac{u_0 - \lambda p}{RT}]$ where U_0 is activation energy of failure, p is true pressure, J , λ are constants. λ is sensitive to structure changes of the material at plasticizing and higher at intrabunch mechanism than at interbunch one. U_0 does not depend on plasticizer nature, it is constant for the polymer and close to the activation energy of thermal degradation.