

УДК 541.(64+8):539.3:546.226

**РАЗРУШЕНИЕ СОПОЛИМЕРА ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА  
ПОД НАГРУЗКОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Л. В. Иванова, Г. Е. Зликов*

Изучено влияние механических напряжений на процесс поглощения воды сополимером полиоксиметилена. Количество поглощенной среды зависит от удлинения образца, приложенной нагрузки и от температуры. Установлена связь между прочностью сополимера полиоксиметилена и скоростью химического взаимодействия в системе полимер — серная кислота при одновременном действии среды и напряжения.

При взаимодействии ненагруженных полимерных изделий с агрессивными средами обычно определяющую роль играет диффузия среды в полимерную матрицу. Приложение растягивающих механических напряжений приводит к увеличению скорости переноса среды в полимер, тем самым ускоряя процесс разрушения нагруженного полимера по сравнению с ненагруженным [1].

В данной работе изучено влияние среды на характер и скорость разрушения сополимера полиоксиметилена (СПОМ) в условиях действия одноосного растяжения с постоянной нагрузкой  $P$ . Исследование подобных процессов представляет интерес для практики прогнозирования работоспособности напряженно-деформируемых полимерных материалов в контакте с жидкостями.

СПОМ — сополимер триоксана с 2% окиси этилена марки Хостаформ С 9010; прочность при растяжении со скоростью 25 мм/мин и 25° равна 620 кГ/см<sup>2</sup>. Образцы готовили в виде стандартных лопаток с попечечным сечением 3×5 мм и длиной рабочей части 4 мм. Действие среды изучали на примере воды или серной кислоты с концентрацией 10–50 вес. %. Интервал изучаемых температур 25–73°. При испытаниях в среде образцы под нагрузкой находились в термостатированном сосуде, заполненном соответствующим раствором, не обновляемом до конца опыта; концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при этом практически не менялась. Для изучения диффузии воды в полимер образцы извлекали из машины и взвешивали на аналитических весах. Результаты периодических измерений веса образца представлены в виде зависимости привеса образцов  $\Pi$  от времени, где  $\Pi = \Delta m \cdot 100/m_0$  ( $\Delta m$  — приращение веса образца,  $m_0$  — первоначальный вес образца). Расчет  $\Pi$  проводили только на рабочую часть образца. Данные по привесу образцов, а также по определению времени до разрыва  $t_p$  нагруженных образцов являются среднеарифметическим результатом испытаний 3–5 образцов. Определение мономерного продукта распада — формальдегида проводили спектрофотометрическим методом по цветной реакции [2].

**Влияние растягивающих напряжений на процесс проникновения воды в СПОМ.** На рис. 1 приведены кинетические кривые привеса образцов в воде при различных величинах приложенных растягивающих нагрузок. Если  $\Pi_{\max}$  воды в ненагруженный полимер не превышает 1 (25°) или 1,4% (50°) за время более 700 час., то приложение внешней нагрузки, как это видно из рисунка, приводит к значительному увеличению количества поглощенной воды в СПОМ. Такое сильное проявление влияния механических напряжений на диффузионные процессы характерно для кристаллических полимеров, каким является СПОМ. Это связано с тем,

что наличие растягивающих напряжений приводит к увеличению неплотностей материала из-за разрушения первичной сферолитной структуры [3, 4].

Из-за нестационарности условий испытания образца в режиме  $P=\text{const}$  наблюдается практически непрерывное увеличение деформации и изменение геометрических размеров образца; одновременно с этим аналогично меняется и количество поглощенной воды (рис. 2). Более наглядно характер взаимосвязи между этими процессами представлен на рис. 3 в координатах  $\Pi/\varepsilon$  от  $\varepsilon$ , где  $\varepsilon$  – относительное удлинение образца. Такая квадратичная зависимость между

$\Pi/\varepsilon$  наблюдается практически во всем интервале  $\varepsilon$  вплоть до разрушения. Отклонения от линейной зависимости, представленной на рис. 3, видно, связаны с тем, что при небольших нагрузках и более низких температурах в рассматриваемых условиях испытаний проявляется деформация ориентационного упрочнения, что приводит к относительному уменьшению количества поглощенной среды. Отсекаемые по оси абсцисс величины деформации соответствуют начальным упругим деформациям полимера. Тангенс угла наклона прямых, представленных на рис. 3, обратно пропорционален  $P$  и увеличивается с уменьшением температуры.

Таким образом, количество поглощенной воды в СПОМ определяется удлинением образца, приложенной нагрузкой и температурой.

**Влияние  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на скорость разрушения СПОМ.** Известно, что практически все жидкие среды при одновременном действии напряжения и среды, как правило, снижают прочность и характер разрыва полимера (табл. 1).

Остановимся теперь на количественных закономерностях процесса разрушения полимера

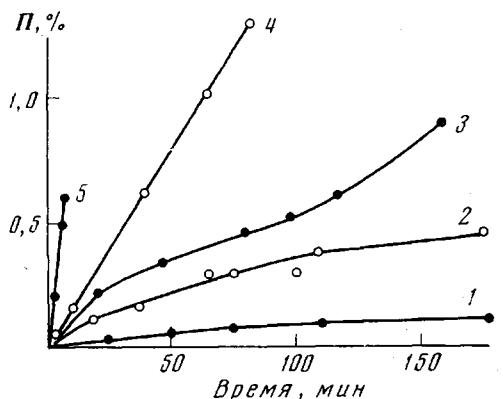
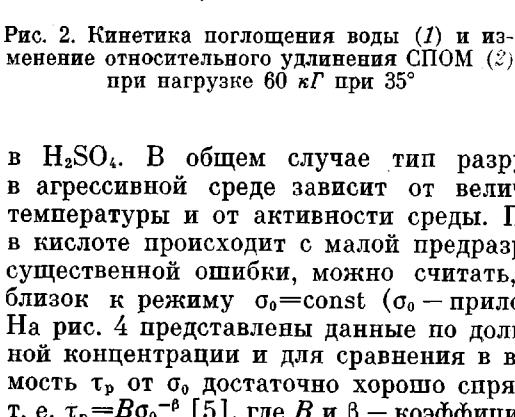


Рис. 1. Кинетика поглощения воды СПОМ при 50° без нагрузки (1) и при нагрузках 35 (2), 50 (3), 60 (4) и 75 кГ (5)



Изменение величины  $\beta$  при сравнении результатов разрушения на воздухе, в воде и в серной кислоте свидетельствует об изменении характера взаимодействия полимер — среда, что приводит и к изменению типа разрыва. Увеличение активности среды уменьшает роль ползучести, разрыв становится более хрупким. Однако для всего интервала изучаемых концентраций  $H_2SO_4$ , наблюдается постоянство величины  $\beta$ , что указывает на неизменность характера химического взаимодействия полимера с кисло-

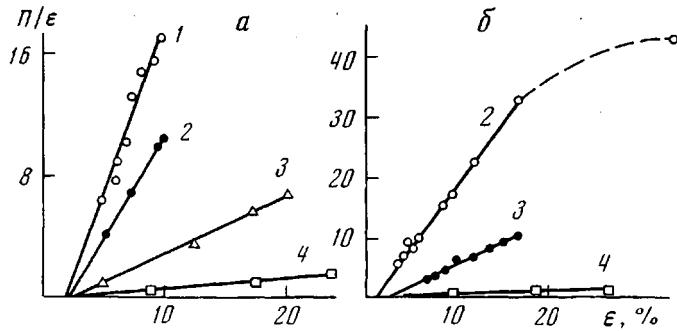


Рис. 3. Зависимость между привесом образца и относительным удлинением при 50 (a) и 35° (b) для нагрузок 35 (1); 50 (2), 60 (3) и 75 кГ (4)

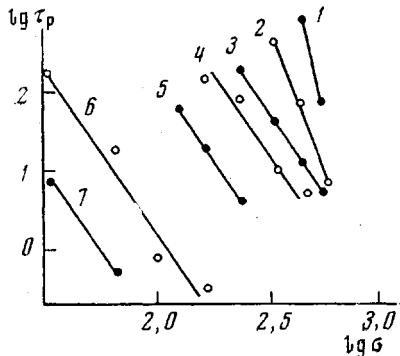


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость времени до разрыва СПОМ от начального напряжения при разрушении на воздухе (1), в воде (2) и  $H_2SO_4$  при концентрации 10 (3), 20 (4), 29 (5), 40 (6) и 50% (7) при 50°

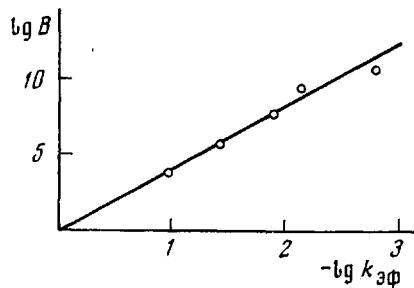


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость величины  $B$  от эффективной константы скорости распада порошка СПОМ в  $H_2SO_4$  при 50°

той. Способность же полимера вступать во взаимодействие со средой определяется его химическим строением. Наличие связи  $-O-C-O$  в цепи СПОМ значительно облегчает процесс гидролитической деструкции, выражающийся как в распаде по закону случая, так и в деполимеризации [6]. Следы формальдегида в реакционной среде указывают на то, что при разрушении полимера происходит разрыв химических связей в местах наибольшего напряжения материала. Скорость же разрыва химически не стойких к кислоте связей зависит от активности (концентрации) среды и выражается изменением величины  $B$ , т. е. чем больше химическая активность среды, тем меньше величина  $B$  и соответственно меньше прочность полимера.

С другой стороны, если скорость разрушения определяется химической реакцией в системе полимер — среда, то величина  $B$  должна зависеть от скорости этой реакции. Эффективные константы скорости распада  $k_{\text{эф}}$

порошка СПОМ в водном растворе  $H_2SO_4$  рассчитывались по кинетике накопления формальдегида в реакционной среде по ранее предложенной методике [6]. Полученные значения  $k_{\text{эф}}$  сведены в табл. 2.

Линейная корреляция между  $B$  и  $k_{\text{эф}}$  (рис. 5) указывает на то, что процесс разрушения СПОМ в  $H_2SO_4$  при одинаковой нагрузке полностью определяется скоростью химического взаимодействия полимер — среда.

Таблица 1

Значения  $\tau_p$  и  $\varepsilon_{\text{макс}}$  (предразрывная деформация) образцов, находящихся на воздухе и в воде при  $50^\circ$  и  $P = \text{const}$

Нагрузка, $\text{kg}$	$\tau_p$ , мин.		$\varepsilon$ макс, %	
	воздух	вода	воздух	вода
60	$1 \cdot 10^3$	93	250	25
75	70	5	37	27

Таблица 2

Эффективные константы скорости распада СПОМ  
в зависимости от концентрации серной кислоты  
и температуры

$H_2SO_4$ , вес. %	$T$ , $^\circ C$	$k_{\text{эф}} \cdot 10^2$ , $\text{мин}^{-1}$	$H_2SO_4$ , вес. %	$T$ , $^\circ C$	$k_{\text{эф}} \cdot 10^2$ , $\text{мин}^{-1}$
10	50	0,2	40	40	2,3
	70	0,6		50	3,7
	80	0,7		60	11
20	60	1,1	50	50	11
	70	1,9			
	80	5,6			

Таким образом, роль механического напряжения сводится не к активированию самой химической реакции, а к устранению диффузионных задержек проникновения агрессивной среды к химически активным центрам полимера. Деструкция СПОМ под действием кислоты приводит к образованию дополнительных дефектов, «молекулярных трещин», причем скорость их роста зависит от скорости распада полимера, что и определяет скорость разрушения полимера в кислоте при действии растягивающих напряжений.

Энергия активации разрушения ( $21 \pm 2$  ккал/моль) близка к величине энергии активации распада порошков СПОМ в  $H_2SO_4$  ( $19 \pm 1$  ккал/моль).

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VIII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Манин, Диссертация, 1969.
2. И. М. Коренман, Фотометрический анализ, «Химия», 1970.
3. В. В. Коврига, И. Г. Кузнецова, Р. Г. Гумен, Л. Г. Казарян, Э. М. Саакян, Пласт. массы, 1970, № 8, 38.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
5. Ю. С. Зуев, Разрушение полимера под действием агрессивных сред, «Химия», 1972.
6. Л. В. Иванова, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A14, 1057, 1972.