

УДК 541.64:539.2

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

П. М. Маргулис, Ю. В. Овчинников

Рядом независимых методов показано, что при нагревании пластифицированного ПВХ в последнем возможно возникновение дефектов. Причиной появления микро- и макродефектов в пластифицированном ПВХ являются задержанные высокоэластические деформации и напряжения, сохранившиеся после изготовления образцов.

В литературе опубликован ряд работ, посвященных исследованию дефектов (микротрещин, пор) в деформируемых растяжением полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии [1, 2]. Известно, что дефекты могут образовываться и в ненагруженных эластомерах при воздействии активных сред [3, 4]. Однако в литературе не нашли отражения вопросы, касающиеся образования дефектов в высокопластифицированных полимерных материалах.

В данной работе показано, что при нагревании пластифицированного ПВХ в последнем возможно возникновение дефектов в отсутствие активных сред и внешних деформирующих усилий.

Объектом исследования служил ПВХ, пластифицированный 50 вес.% ди-2-этилгексилфталата. ПВХ ($M=68 \cdot 10^3$) получали методом сuspензионной полимеризации из мономера 99,99%-ной чистоты. Для обеспечения высокой термостабильности и получения прозрачных образцов в композицию добавляли стеараты бария и кадмия (по 0,5 вес.%) и полиэпоксид марки ЭД-16 (1 вес.%) [5]. Образцы в виде пленки получали вальцеванием композиции при 160° и последующим прессованием между зеркальными плитами при 170° и удельном давлении 5 кГ/см^2 . После прессования пленки охлаждали до комнатной температуры со скоростью 30 град/мин.

Светопропускание оценивали на образцах толщиной 4 мм с помощью прибора СФ-4А при длине волны 520 нм. Измерение прозрачности в широком диапазоне температур проводили в специально изготовленной ячейке, вмонтированной в измерительную камеру спектрофотометра. Исследуемые образцы помещали в ячейку, а затем осуществляли подъем температуры со скоростью 2 град/мин. Расчет оптической мутности τ проводили по методике, описанной в [6].

Плотность образцов определяли с помощью пикнометра при 25° . Поглощение исследуемыми объектами органических жидкостей (%) от первоначального веса образцов) оценивали путем взвешивания образцов до и после погружения их в среды. В качестве жидкостей брали бензин «Калоша» и ди-2-этилгексилфталат. Время выдержки в бензине и ди-2-этилгексилфталате составляло 1 сутки при 25° .

Термообработку образцов производили в воздушном термостате, позволяющем поддерживать температуру с точностью $\pm 0,5^\circ$. Терморелаксацию осуществляли в условиях непрерывного повышения температуры со скоростью 2 град/мин. Изменение размера исследуемого образца измеряли через каждые 10° . Величину усадки определяли как относительное изменение размера образца (длины) до и после нагревания $\Delta l/l_0$, где l_0 — начальная длина образца. Напряжения, сохранившиеся в образцах после их изготовления или соответствующей термообработки, исследовали с помощью поляриметра марки ПКС-500. Расчет двойного лучепреломления Δn , по величине которого оценивали напряжение в образце, проводили по методике, описанной в [7].

Термогравиметрические измерения исследуемых объектов проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей в атмосфере воздуха в диапазоне температур 20—400° со скоростью нагревания 5 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленную окись алюминия.

На рис. 1, *a* обращает на себя внимание четко выраженное экстремальное значение τ в области высоких температур (кривая 1); при этом понижение мутности после ее максимального значения практически одного порядка с величиной $\Delta\tau = \tau_{\max} - \tau_{\text{исх}}$. Последнее свидетельствует о том, что пластифицированный ПВХ при достижении высоких температур вновь приобретает почти первоначальную прозрачность.

Наличие высокотемпературного максимума светопоглощения является несколько неожиданным, так как пластифицированный ПВХ в данном диапазоне температур находится в состоянии вязкого течения и, казалось бы, нет причин, обусловливающих резкое ухудшение прозрачности данного полимера (кристаллизация, образование трещин). Специально проведенное исследование образцов, выдержанных при температурах, соответствующих области максимума, методом рентгеноструктурного анализа не выявило сколько-нибудь заметных изменений в кристаллической структуре материала.

Наблюдаемый эффект изменения светопрозрачности пластифицированного ПВХ при высоких температурах связан с процессами образования микро- и макродефектов, что достаточно наглядно иллюстрируют микрографии поверхности исследуемых образцов, полученные до начала развития дефектов, в момент их максимального проявления и после залечивания соответственно (рис. 2).

С целью подтверждения факта образования дефектов были проведены измерения плотности образцов, выдержанных при различных температурах. При этом варьировали как температуру, так и время термообработки. Для более наглядной интерпретации полученных результатов на рис. 3 представлена разность плотностей $\Delta d = d_d - d_{\text{исх}}$ термообработанных и исходных образцов в зависимости от времени термообработки. Как видно, можно выделить две области температур, в которых характер изменения плотности различный. В диапазоне температур 60—120° плотность образцов сначала уменьшается (что можно объяснить только образованием дефектов), а затем, достигнув постоянного значения, остается примерно на одном уровне, т. е. дефектность образцов в процессе термообработки не исчезает. В указанном интервале температур пластифицированный ПВХ находится в высокоэластическом состоянии (температура стеклования ПВХ, пластифицированного 50 вес.% ди-2-этилгексилфталата, равна —40°).

При более высоких температурах, соответствующих вязкотекучему состоянию системы ($T_f = 140^\circ$), с увеличением времени выдержки плотность образцов сначала уменьшается, а затем, достигнув минимума, вновь начинает увеличиваться, почти достигая своего первоначального значения. Такой характер изменения плотности свидетельствует об образовании и последующем залечивании дефектов.

Таким образом, длительная выдержка образцов пластифицированного

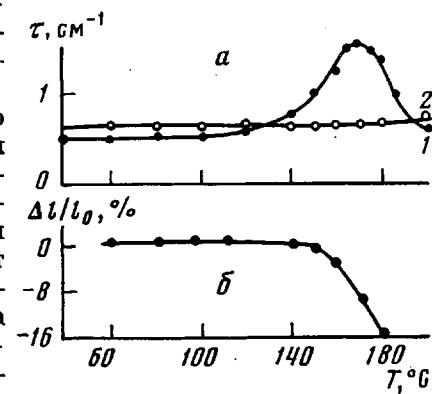


Рис. 1. Температурная зависимость оптической мутности (*a*) и усадки (*б*) образцов ПВХ, пластифицированного 50% ди-2-этилгексилфталата; образцы охлаждены после изготовления со скоростью 30 (1) и 1 град/мин (2)

ПВХ при температурах, соответствующих температурам вязкого течения полимера, практически полностью нивелирует различие в плотности исходных и термообработанных образцов и приводит к исчезновению высокотемпературного максимума светопоглощения. Специальные измерения спектров ЭПР во время процесса образования дефектов не обнаружили сколько-нибудь заметного наличия радикалов в изучаемых образцах. Отмеченный факт является свидетельством того, что образование дефектов в пластифицированном ПВХ в области высоких температур не сопровождается разрушением химических связей макромолекул.

Наиболее известными причинами растрескивания твердых полимеров являются остаточные напряжения, образующиеся при технологических

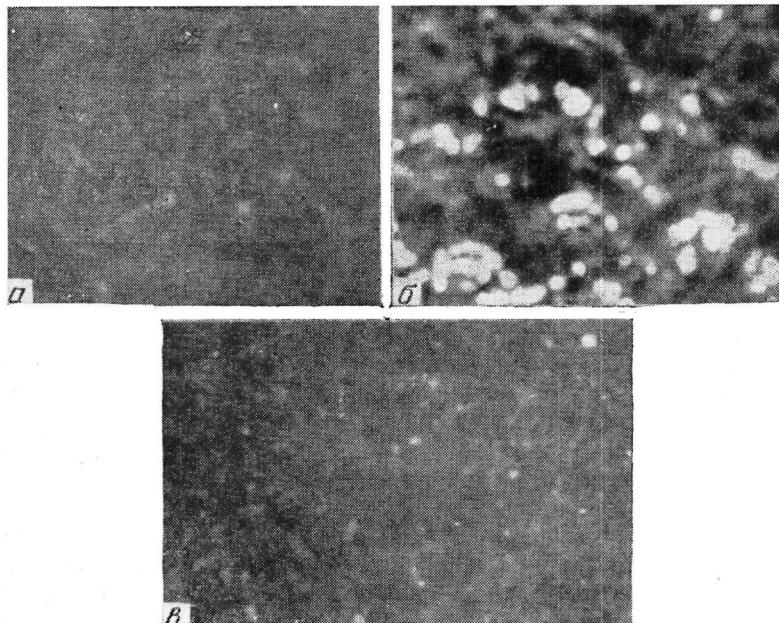


Рис. 2. Микрофотографии ($\times 10$) поверхности образцов ПВХ, пластифицированного 50% ди-2-этилгексилфталата:
а — исходный образец после изготовления; б, в — образцы, выдержанные при 180° в течение 10 (б) и 20 мин. (в)

операциях в процессе формования изделий и снижающие прочность и долговечность материала [8, 9].

Одной из особенностей пластифицированного ПВХ является хорошая «память» своей предыстории. Наглядным примером указанного эффекта может служить большая величина задержанной высокоэластической деформации [10], сохраняющейся в пластифицированном полимере после снятия внешних напряжений даже при температурах, существенно превышающих температуру стеклования. Из этого следует, что явление задержки упругой деформации пластифицированного ПВХ нельзя объяснить только замедлением релаксационных процессов. Можно предположить, что устойчивость ориентации достигается за счет образования кристаллитов [11] или других структурных образований, которые, являясь узлами пространственной сетки, фиксируют ориентированное состояние полимера. На возможность образования кристаллитов в пластифицированном ПВХ впервые указывалось в работах [12] и подтверждено в [13]. По-видимому, даже небольшого количества таких относительно прочных узлов физической сетки вполне достаточно для сохранения задержанной упругой деформации и внутренних напряжений.

В нашем случае причинами появления микро- и макродефектов являются указанные деформации и напряжения, сохранившиеся после изготовления образцов. При достижении высоких температур, когда происходит плавление (разрушение) структур, фиксирующих ориентированное состояние полимерного материала, в последнем начинают крайне быстро развиваться процессы релаксации многоосной задержанной деформации, следствием которых являются быстро протекающие усадочные явления и изменение геометрических размеров исследуемого образца, что, собственно, и вызывает начало разрушения (образование дефектов) полимерного материала. Напряжения, существующие в образце, ускоряют и вместе с тем углубляют развитие этого процесса. Характер кривой терморелаксации, приведенной на рис. 1, б, по нашему мнению, является одним из до-

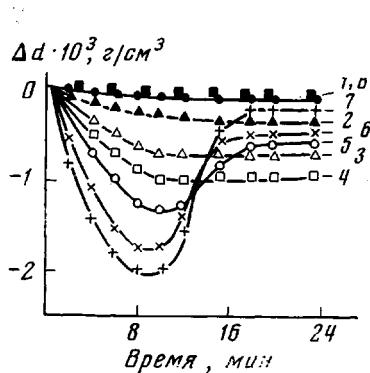


Рис. 3

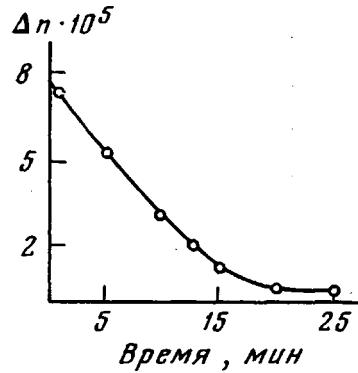


Рис. 4

Рис. 3. Изменение плотности ПВХ, пластифицированного 50% ди-2-этилгексилфталата в зависимости от времени термообработки образцов

Температура термообработки: 1 - 60, 2 - 80, 3 - 100, 4 - 120, 5 - 140, 6 - 160, 7 - 180°,
— образец, охлажденный после изготовления со скоростью 1 град/мин

Рис. 4. Зависимость двойного лучепреломления ПВХ, пластифицированного 50% ди-2-этилгексилфталата, от времени термообработки образцов при 180°

казательств высказанной точки зрения. Резкая усадка (как следствие быстрого уменьшения задержанной упругой деформации) при выбранном методе эксперимента происходит в той же области температур, в которой наблюдаются рассмотренные выше эффекты.

Как следует из рис. 1 и 3, образование дефектов в образцах пластифицированного ПВХ начинается с определенных температур и далее ускоряется при повышении температуры до известных пределов, затем расщескивание замедляется и начинается «заличивание» дефектов. Это становится понятным, если учесть, что разрушение «прочных» узлов сетки и достаточно высокая подвижность полимерных цепей приводят к полной релаксации задержанной деформации и рассасыванию внутренних напряжений, а большая подвижность макромолекул в состоянии вязкого течения обеспечивает залишивание возникших дефектов. Анализ интерференционных картин с помощью поляризационно-оптического метода подтверждает наличие напряжений в исходных и почти полное их отсутствие в образцах, выдержанных при 180° в течение 20 мин. (рис. 4).

Повторение цикла измерений светопропускание — температура и плотность — время термообработки на образцах, предварительно выдержаных при 180° в течение 20 мин. или охлажденных с очень медленной скоростью (1 град/мин), в которых задержанная упругая деформация и внутренние напряжения почти отсутствуют, совершиенно не выявляет каких-либо экстремальных значений измеряемых характеристик.

Правда, одной из возможных причин появления микродефектов, и соответственно помутнения исследуемого материала, могло быть испаре-

ние летучих продуктов, содержащихся в исходном образце, а также образующихся при нагревании пластифицированного ПВХ в измеряемом интервале температур. Для проверки этого предположения были проведены термогравиметрические измерения трех образцов — исходного и двух образцов, выдержаных при 180° в течение 10 и 20 мин. Как видно из рис. 5, термограммы всех объектов по существу идентичны. Более того, заметная потеря в весе начинается при 200° , т. е. при температуре, значительно превышающей температуру начала помутнения, терморелаксации (усадки) и изменения плотности ($\sim 140^\circ$). В дополнение к сказанному следует учесть и такое очевидное обстоятельство: если бы появление де-

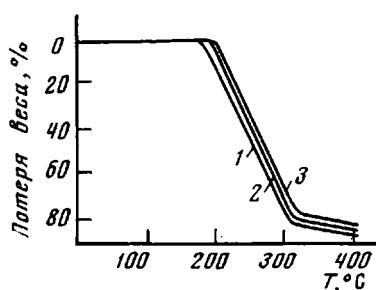


Рис. 5

Рис. 5. Термогравиметрические кривые ПВХ, пластифицированного 50% ди-2-этилгексилфталата:

1 — исходный образец после изготовления; 2, 3 — образцы, выдержаны при 180° в течение 10 (2) и 20 мин. (3)

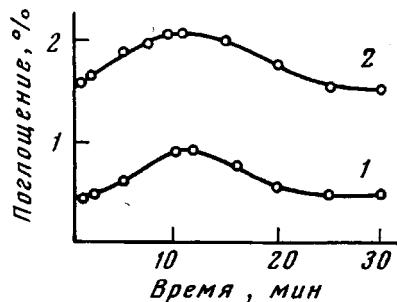


Рис. 6

Рис. 6. Поглощение органических жидкостей ПВХ в зависимости от времени термообработки образцов в бензине (1) и ди-2-этилгексилфталате (2) при 180°

фектов было вызвано образованием летучих продуктов, то в этом случае мы наблюдали бы непрерывное увеличение τ и Δd или по крайней мере зафиксировали бы их насыщение.

На основании всего сказанного можно констатировать, что образование дефектов в пластифицированном ПВХ является следствием физико-химических явлений, присущих данному полимеру.

Можно было полагать, что образование дефектов в пластифицированном ПВХ в той или иной степени должно сказаться на ряде свойств, зависящих от пористости материала. Из рис. 6, на котором в качестве примера приведены данные, иллюстрирующие поглощение исследуемыми образцами органических жидкостей, видно, что количество жидкости, поглощаемой полимером, по сути дела отражает картину развития и исчезновения дефектов при термообработке полимерного материала.

Итак, если в изготовленных образцах пластифицированного ПВХ сохранились задержанные высокоэластические деформации и напряжения, то в области температур, значительно превышающих температуру стекловидования полимера, происходит процесс образования дефектов даже в отсутствие активных сред и внешних деформирующих напряжений.

Авторы выражают благодарность Н. Ф. Бакееву и Н. А. Платэ за участие в обсуждении результатов данной работы.

Поступила в редакцию
4 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
- С. Н. Журков, В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 1, 1159, 1959.

3. Ю. С. Зуев, Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, «Химия», 1972.
 4. М. И. Бессонов, Успехи физ. наук, 88, 107, 1964.
 5. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 251.
 6. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., А13, 2809, 1971.
 7. С. С. Баранов, Поляроидные полярископы в исследовании напряжений, ОГИЗ, 1946, стр. 22.
 8. Г. М. Керч, Л. А. Ирген, Механика полимеров, 1974, 387.
 9. Ю. А. Колеватов, Физ.-химич. мех. материалов, 5, 64, 1974.
 10. Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б10, 239, 1968.
 11. К. Хосода, Когё кагаку дзасси, 64, 935, 1961.
 12. W. Aiken, T. Alfrey, A. Jausen, H. Mark, J. Polymer Sci., 2, 198, 1947.
 13. Menčík Zdenek, Chem. Prumysl, 11, 41, 1961.
-