

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД И КАУЧУКОВОГО  
НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*А. Л. Волынский, А. Г. Алексеров, Т. Б. Заварова,  
А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев*

Исследованы механические свойства поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилхлорида, содержащего каучуковый наполнитель (МПВХ) в ряде адсорбционно-активных сред в широком диапазоне скоростей растяжения. Обнаружено, что предел вынужденной эластичности обоих материалов заметно снижается при их деформации в жидкких средах. Эффективность действия сред уменьшается с ростом скорости растяжения во всех исследованных случаях и есть некоторая критическая скорость  $v_{kp}$ , выше которой каждая данная среда перестает влиять на механическое поведение полимеров. Показано, что  $v_{kp}$  обусловлена вязкостью использованной жидкости. Изучена зависимость напряжения стационарного развития деформации от скорости растяжения и обнаружено, что в присутствии жидкких сред эта величина очень слабо зависит от скорости растяжения, что связывают с локальной пластификацией, ускоряющей скорости релаксационных процессов.

Деформирование стеклообразных полимеров в жидкких средах является предметом многочисленных исследований [1, 2]. Интерес к этому обусловлен в первую очередь тем, что эксплуатация полимерных изделий практически всегда протекает в окружении разного рода сред, из которых некоторые способны резко изменять весь комплекс физико-механических свойств полимера. Несмотря на большое число работ, вопрос о механизме действия жидкких адсорбционно-активных сред на полимеры во многом еще не ясен. Большинство исследователей видят проявление их действия в развитии в материале специфических микротрецииц, что объясняют главным образом локальной пластификацией полимера [3–8] или понижением его поверхностной энергии [9–11]. В то же время все большее применение в практике находят каучуконаполненные пластики [12]. И хотя эти материалы в процессе эксплуатации также испытывают влияние различных окружающих сред, в литературе в настоящее время известны лишь единичные работы в этой области [13, 14], которые не могут составить представления об особенностях деформирования модифицированных каучуками пластиков в активных средах, поскольку они не сопоставляются с соответствующими данными для немодифицированного полимера. В этих работах авторы анализируют критическое напряжение или деформацию, при которых в образцах возникают микротреции и не рассматривают механическое поведение материалов. В данной работе изучено влияние ряда адсорбционно-активных сред на процесс деформирования как самого поливинилхлорида (ПВХ), так и поливинилхлорида, модифицированного каучуком (МПВХ), в широком диапазоне скоростей растяжения.

В работе использовали пленки ПВХ и ПВХ, содержащего 15 вес.% каучукового наполнителя на основе тройного сополимера стирол – бутадиен – метилметакрилат (МПВХ), толщиной 100–110 мкм. Каучуковый наполнитель, представляющий собой

шарики диаметром 0,1 мм, вводили в расплав ПВХ непосредственно перед экструзией. Пленки из ПВХ и МПВХ получали в идентичных условиях. Из сформованных пленок вырубали образцы в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 5×15 мм, которые испытывали в условиях одноосного растяжения с постоянной скоростью в интервале от 0,26 до 4350 мм/мин по методикам, описанным ранее [15, 16]. В работе использовали реактивы марки х.ч. без дополнительной очистки. Все механические испытания были проведены при комнатной температуре. Образцы для электронно-микроскопического исследования готовили методом хрупких сколов.

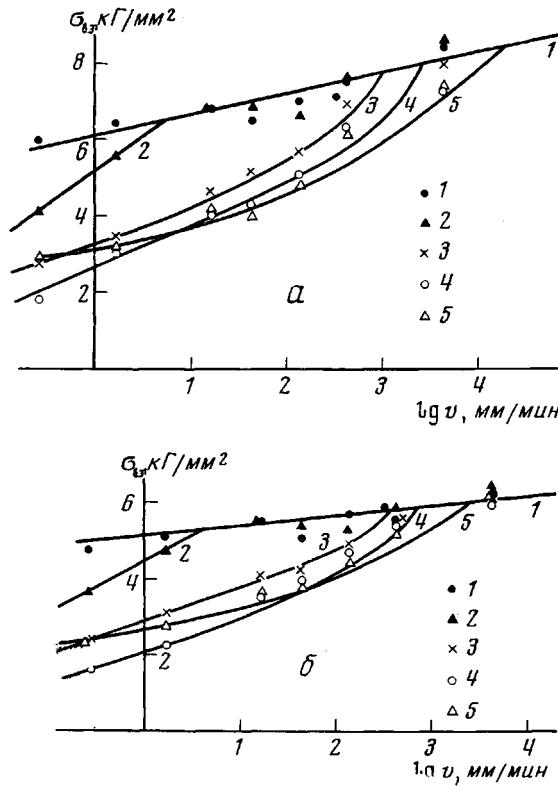


Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности  $\sigma_{y,z}$  от логарифма скорости растяжения  $v$  для ПВХ (а) и МПВХ (б):  
1 — растяжение на воздухе, 2 — в циклогексаноле,  
3 — в *n*-пропаноле, 4 — в циклогексане, 5 — в гептане

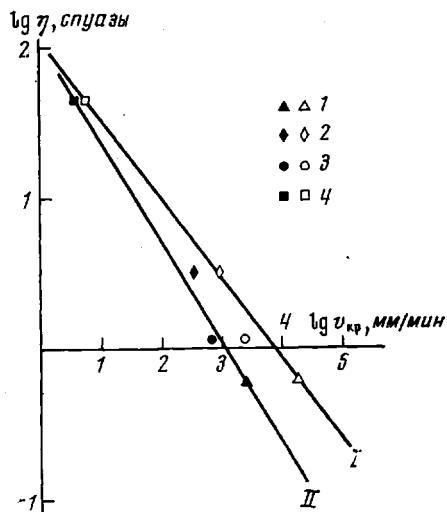
при температуре жидкого азота. Скол осуществляли параллельно оси растяжения. Электронные микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа HSM-2A.

На рис. 1 представлены зависимости предела вынужденной эластичности  $\sigma_{y,z}$  от логарифма скорости растяжения  $\lg v$  для ПВХ (а) и МПВХ (б) на воздухе и в четырех различных жидких адсорбционно-активных средах. Как видно на рисунке (кривые 1),  $\sigma_{y,z}$  ПВХ и МПВХ в случае их деформирования на воздухе линейно зависят от логарифма скорости растяжения, как это обычно имеет место для стеклообразных полимеров. В то же время при деформировании в средах наблюдается значительное снижение  $\sigma_{y,z}$  обоих материалов, особенно сильное в области малых скоростей растяжения. По мере увеличения скорости растяжения эффективность действия жидких сред уменьшается, что выражается в нелинейной зависимости  $\sigma_{y,z}$  от  $\lg v$ , и постепенно присутствие жидкой среды перестает оказывать влияние на механическое поведение материалов. Другими словами, для каждой жидкости имеется некоторая критическая скорость деформирования  $v_{kp}$ , выше которой среда перестает счи-

жать  $\sigma_{\text{в.э.}}$  материала. Из представленных данных также следует, что различные среды перестают оказывать свое действие на материалы в одной и той же последовательности: циклогексанол, *n*-пропанол, циклогексан и гептан. Следует отметить необычное влияние гептана на свойства материалов. При малых скоростях растяжения этот растворитель действует менее эффективно, чем *n*-пропанол и циклогексан, однако по мере увеличения скорости растяжения его действие по сравнению с другими средами оказывается значительно более эффективным, и эта среда имеет наиболее высокие значения  $v_{\text{кр}}$ . Необходимо также отметить, что при скоростях растяжения, больших  $v_{\text{кр}}$ , на образцах не наблюдаются микротрешины,

Рис. 2. Зависимость критической скорости растяжения  $v_{\text{кр}}$ , при которой адсорбционно-активные среды перестают влиять на механическое поведение ПВХ (*I*) и МПВХ (*II*) от ее вязкости  $\eta$ :

1 — гептан, 2 — циклогексан, 3 — *n*-пропанол, 4 — циклогексанол



характерные для деформации стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах, и деформация протекает так же, как и на воздухе, т. е. с развитием однородной шейки.

Введение каучукового наполнителя в ПВХ вносит некоторые различия в его деформацию в средах. Оказывается, что для МПВХ существенно в меньшей степени снижается  $\sigma_{\text{в.э.}}$ , чем для чистого ПВХ, а также  $v_{\text{кр}}$  наступает при значительно меньших скоростях растяжения для всех изученных сред. С точки зрения механического поведения можно сказать, что в присутствии каучукового наполнителя ПВХ делается более устойчивым к действию адсорбционно-активных сред.

Возникает вопрос о природе наблюдавемых явлений. Ранее было показано [17], что в области малых значений скоростей деформирования величина снижения  $\sigma_{\text{в.э.}}$  может охарактеризовать адсорбционное взаимодействие полимер — среда. Эффект снижения  $\sigma_{\text{в.э.}}$  в этом случае обусловлен в значительной степени понижением межфазной поверхностной энергии полимера. Однако характер взаимодействия такого рода не зависит от скорости деформирования полимера, и, следовательно, причину обнаруженного явления не следует прямо связывать с интенсивностью адсорбционного взаимодействия полимер — среда. Можно предположить, что на эффект действия жидких сред может накладывать существенные ограничения ее вязкость [17–19]. Это может быть обусловлено тем, что для облегчения деформирования жидкую среду должна проникать через пористую структуру растущей микротрешины к ее вершине. Поскольку рост микротрешины в полимере при его растяжении в жидких средах обуславливает и развитие деформации в целом, особенности вязкого течения жидкости могут определяющим образом повлиять на механизм деформации полимера, так же как это имеет место при разрушении полимеров в жидких средах [20].

В связи с этим нами была построена зависимость величины  $\lg v_{kp}$  от логарифма вязкости соответствующей жидкости  $\eta$  при температуре опыта для ПВХ и МПВХ (рис. 2). Хорошо видно, что в обоих случаях эти величины связаны друг с другом обратной зависимостью. Полученный результат позволяет полагать, что критическая скорость деформации, при которой среда перестает влиять на  $\sigma_{v.e}$  полимера, определяется в основном вязкостью использованной жидкости. С этой точки зрения легко объяснить отмеченное выше влияние гептана на исследованные материалы. Этот растворитель в меньшей степени снижает поверхностную энергию.

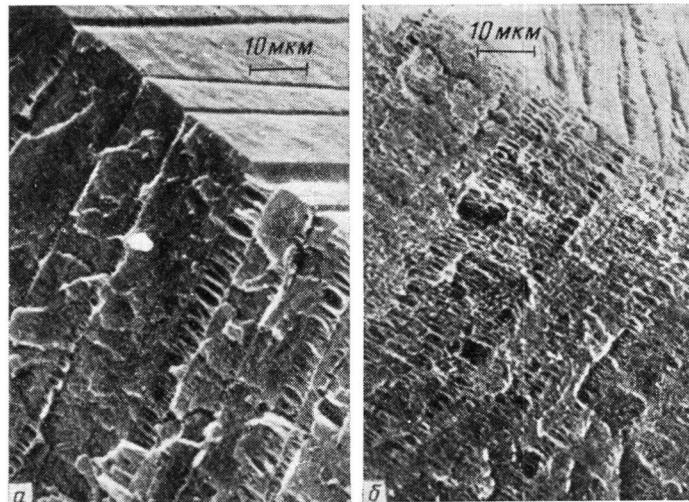


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПВХ (a) и МПВХ (б), деформированных в среде *n*-пропанола на 25% со скоростью 2 мм/мин

ПВХ, чем *n*-пропанол и циклогексан, в связи с чем при малых скоростях растяжения он в меньшей степени снижает  $\sigma_{v.e}$ . По мере увеличения скорости деформирования более высоковязкие среды (*n*-пропанол, циклогексан), несмотря на их лучшее сродство к ПВХ, уменьшают эффективность своего действия, ввиду того что их доступ к вершинам растущих микротрещин затрудняется. В то же время менее вязкий гептан успевает эффективно проникать к вершинам растущих микротрещин и облегчать деформирование полимера. При достаточно высоких скоростях растяжения конечная скорость вязкого течения всех использованных жидких сред становится слишком малой по сравнению со скоростью деформирования. Это приводит к тому, что развития микротрещин, обычно наблюдаемых при деформировании стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах, не происходит, и полимер деформируется таким же образом, как и на воздухе. Естественно, что при этом механическое поведение полимера в жидкостях и на воздухе становится одинаковым.

Из представленных данных также следует, что введение каучукового наполнителя в ПВХ уменьшает эффективность действия всех использованных в данной работе жидкостей. В связи с этим нами было проведено сравнительное электронно-микроскопическое исследование образцов ПВХ и МПВХ, деформированных в одинаковых условиях в *n*-пропаноле. Результаты этих исследований представлены на рис. 3. Из полученных микрофотографий следует, что при деформировании этих материалов в жидкостях в них развиваются микротрещины. Однако характер микрорасщепления этих образцов заметно различен. В самом ПВХ число микротрещин невелико, и они распространяются практически прямоли-

нейно в направлении, перпендикулярном оси растяжения. Введение же каучукового наполнителя в ПВХ приводит к резкому увеличению количества микротрещин, нарушению их ориентации по отношению к направлению оси вытяжки, а также к заметному их ветвлению. Этот результат соответствует развитым ранее теоретическим представлениям, согласно которым введение в пластик частиц каучука не только инициирует зарождение микротрещин, но и способствует их ветвлению [21]. Из представленных данных следует, что в зависимости от количества растущих микротрещин одна и та же величина макроскопической деформации образца будет достигаться при существенно различных размерах их ширины, т. е. их размера в направлении оси приложенного напряжения. Это должно привести к тому, что вязкое течение жидкости в узких микротрещинах, которые развиваются в каучуконаполненном ПВХ, будет затруднено по сравнению с самим ПВХ, имеющим широкие микротрещины, из-за более высокого градиента скорости сдвига. Этому же эффекту будет способствовать также отмеченное выше искривание и ветвление микротрещин в МПВХ. Естественно, что все эти факторы затрудняют доставку жидких сред к вершинам растущих микротрещин, где происходит локализованная деформация полимера и снижают эффективность их действия. Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что  $\sigma_{\text{в.в.}}$  ПВХ и МПВХ обусловлен зарождением и ростом микротрещин и на его величину влияет вязкость жидкости, а также геометрические особенности микротрещин, характерные для данного материала.

Анализ зависимостей  $\sigma_{\text{в.в.}}$  от скорости растяжения позволяет охарактеризовать механическое поведение полимера только в области малых значений деформации. Однако ПВХ и МПВХ в исследованных средах деформируются до весьма больших удлинений, обнаруживая в больших скоростных интервалах способность к развитию деформации при постоянной величине нагрузки (область плато на кривых растяжения). Поэтому исследование зависимостей напряжения развития деформации при постоянной нагрузке ( $\sigma_{\text{ш}}$ ) от скорости растяжения может дать полезную информацию о механизме деформации исследуемых материалов в области больших значений деформации.

В связи с этим рассмотрим некоторые особенности деформации полимера в области высоких значений деформации. На рис. 4 представлены зависимости  $\sigma_{\text{ш}}$  от логарифма скорости растяжения для ПВХ (а) и МПВХ (б) на воздухе и в исследованных средах. Необходимо отметить, что в области высоких скоростей деформации выход кривой растяжения на плато часто не достигался, т. е. в некоторых случаях после достижения  $\sigma_{\text{в.в.}}$  наблюдался спад напряжения, а затем образец разрушался, не достигнув развития деформации при постоянной нагрузке. Эти точки на графиках обозначены символами со стрелками. Из рисунка хорошо видно, что  $\sigma_{\text{ш}}$  для обоих материалов в случае их деформирования на воздухе (кривые 1) растет в области малых скоростей растяжения, а затем уменьшается. Это снижение обусловлено локальным разогревом материала при изменении условий деформации от изотермических при малых скоростях растяжения к адиабатическим — при высоких. Более подробно это явление было рассмотрено ранее [22]. Из данных рис. 4 также следует, что величина  $\sigma_{\text{ш}}$  (как и величина  $\sigma_{\text{в.в.}}$ ) снижается в присутствии жидких сред. Однако действие сред в этих случаях оказывается различным. Например, наиболее вязкая среда — циклогексанол перестает оказывать влияние на  $\sigma_{\text{в.в.}}$  материалов при невысоких значениях скорости растяжения (рис. 1). Однако при рассмотрении величины  $\sigma_{\text{ш}}$  хорошо видно, что эта среда продолжает оказывать сильное влияние на механическое поведение материалов. Это влияние выражается, с одной стороны, в том, что присутствие циклогексанола в заметной степени устраивает падение  $\sigma_{\text{ш}}$  при высоких скоростях деформирования, а в случае чистого ПВХ как бы продлевает область его больших неупругих деформаций в сторону высо-

ких скоростей растяжения. Этот эффект, видимо, обусловлен изменением условий теплоотвода и аналогичен действию воды, подробно рассмотренному в [22]. С другой стороны, низковязкие среды, снижающие  $\sigma_{w,z}$  и  $\sigma_w$  в широком диапазоне скоростей растяжения, показывают очень небольшую зависимость  $\sigma_w$  (в отличие от  $\sigma_{w,z}$ ) от скорости растяжения. Это свидетельствует о высокой скорости релаксационных процессов, сопровождающих деформацию ПВХ и МПВХ в жидких средах. Естественно пред-

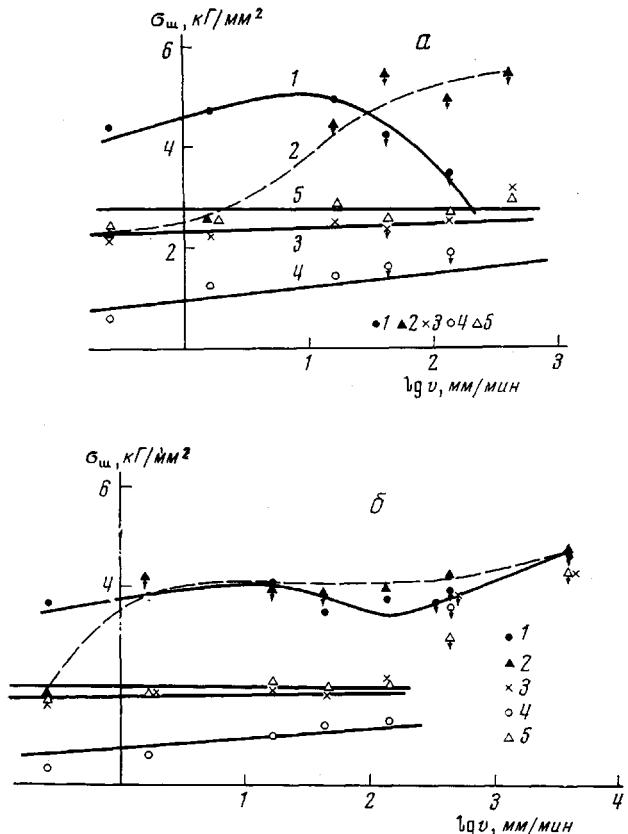


Рис. 4. Зависимость напряжения стационарного развития деформации  $\sigma_w$  от логарифма скорости растяжения  $v$  для ПВХ (а) и МПВХ (б)

1 — растяжение на воздухе, 2 — в циклогексаноле, 3 — в *n*-пропаноле, 4 — в циклогексане, 5 — в гептане

положить, что этот эффект обусловлен локальной пластификацией полимера в зоне его перехода в ориентированное состояние, так как пластификация полимеров обычно приводит к заметному ускорению скоростей релаксационных процессов [23]. Так же, как в случае циклогексанола, в низковязких средах не наблюдается падение  $\sigma_w$  при высоких скоростях деформирования, что, видимо, также обусловлено эффективным теплоотводом. Необходимо отметить, что в отличие от  $\sigma_{w,z}$  зависимость  $\sigma_w$  от скорости растяжения мало изменяется при введении в ПВХ каучукового наполнителя.

Представленные экспериментальные данные позволяют предположить следующую схему для объяснения наблюдавших явлений (рис. 5). Как было показано ранее [24], начальный этап растяжения стеклообразного полимера в жидких средах связан с поперечным ростом микротреции. На этой стадии растяжения ширина микротреции очень мала ( $0,1-0,5 \text{ мкм}$ ) и остается практически постоянной [25, 26]. Величина  $\sigma_{w,z}$

обусловлена в первую очередь такого рода поперечным ростом микротрещины, т. е. локальной вынужденной эластической деформацией полимера в области ее вершины. Как было отмечено выше, ввиду очень малых размеров поперечно прорастающей микротрещины, доступ среды к ее вершине должен быть весьма затруднен. Действительно, как следует из прямых электронно-микроскопических наблюдений, полости в вершине микротрещины, по которым может двигаться жидкость, очень малы ( $\sim 20$  Å) [1], и поэтому процесс деформации на этом этапе (рис. 5, а) должен быть очень чувствителен к соотношению скоростей деформирования и вязкого течения среды. Такая чувствительность  $\sigma_{\text{вн}}$  от  $\lg \nu$  действительно наблюдается в экспериментах (рис. 1).

Дальнейшее деформирование приводит к увеличению ширины микротрещин путем перехода неориентированного материала их стенок в вещество микротрещин [24, 27]. Этой стадии деформирования полимера

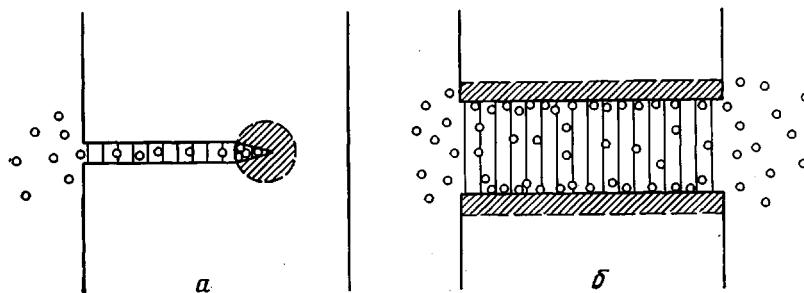


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая процесс деформации стеклообразного полимера в адсорбционно-активной среде:

а — начальный этап растяжения (до выхода кривой растяжения на плото);  
б — развитие деформации при постоянной нагрузке (область плато на кривой растяжения). Заштрихована зона локализованной деформации полимера

соответствует участок кривой растяжения, на котором напряжение остается постоянным. На этом этапе растяжения деформация происходит в довольно широкой зоне (рис. 5, б), в которую доступ жидкой среды облегчен. Видимо, на этой стадии деформирования, когда микротрещины достаточно развиты, миграция жидкости в меньшей степени затруднена из-за геометрических особенностей структуры микротрещин, чем это было на первой стадии растяжения. В связи с этим как в случае ПВХ, так и МВПХ адсорбционно-активная среда достаточно легко проникает в зону деформации и способствует ее развитию.

Таким образом, можно полагать, что действие жидких сред на деформацию стеклообразных полимеров определяется следующими факторами: адсорбционным взаимодействием полимер — среда; вязкостью жидкости, повышенное значение которой ограничивает скорость ее поступления в зону деформации; условиями теплоотвода, которые резко изменяются при деформировании полимера в контакте с жидкой средой; локальной пластификацией полимера в зоне его перехода в ориентированное состояние. Каждый из отмеченных выше факторов наиболее сильно проявляется в характерных для него пределах величин деформации и скоростей деформирования. Для объяснения особенностей деформации полимеров в жидких средах необходимо привлекать представления о росте и структуре специфических микротрещин.

Авторы выражают благодарность А. С. Кечекяну за помощь в проведении механических испытаний.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
8 X 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Kambour, *Macromolec. Rev.*, **7**, 1, 1973.
2. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред, «Наукова думка», 1975.
3. R. P. Kambour, E. E. Romagosa, C. L. Gruner, *Macromolecules*, **5**, 335, 1972.
4. R. P. Kambour, C. L. Gruner, E. E. Romagosa, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **11**, 1879, 1973.
5. P. J. Vincent, *S. Raha*, *Polymer*, **13**, 283, 1972.
6. E. H. Andrews, D. Bevan, *Polymer*, **13**, 337, 1972.
7. I. W. Mai, A. G. Atkins, *J. Mater. Sci.*, **11**, 677, 1976.
8. I. Imai, N. Brown, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **14**, 723, 1976.
9. A. Hilther, J. R. Kastelic, E. Baer, *Advances Polymer Sci. and Eng. Proc. Symp. New York – London*, 1972, 335.
10. S. Fisher, N. Brown, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4322, 1973.
11. M. Parrish, N. Brown, *J. Macromolec. Sci.. B8*, 655, 1973.
12. Дж. Брагау, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 141.
13. K. Iisaka, J. Nishimoto, *Kobunshi ronbunshu*, **32**, 35, 1975.
14. J. W. Mai, *J. Mater. Sci.*, **11**, 303, 1976.
15. А. Л. Волынский, В. Д. Смирнов, Р. Н. Сточес, В. И. Герасимов, А. Г. Алекскеров, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **A18**, 940, 1976.
16. А. С. Кечекьян, Г. П. Андрианова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **A11**, 2424, 1970.
17. А. Г. Алекскеров, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **A18**, 2121, 1976.
18. J. G. Williams, G. P. Marshall, *Proc. Roy. Soc., London*, **A342**, 55, 1975.
19. H. El-Hakeem, G. P. Marshall, E. L. Zichy, L. E. Culver, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 3093, 1975.
20. Б. Д. Сумм, Я. Мухаммед, Н. В. Перцов, Т. П. Малыгина, П. В. Козлов, Физ.-хим. мех. материков, **8**, 33, 1972.
21. C. G. Bragaw, *Polymer Preprints*, **11**, 368, 1970.
22. А. Л. Волынский, А. Г. Алекскеров, А. С. Кечекьян, Т. Б. Заварова, А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **A19**, № 5, 1977.
23. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, 404.
24. А. Г. Алекскеров, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **B19**, № 3, 1977.
25. R. P. Kambour, A. S. Holik, *Polymer Preprints*, **10**, 1182, 1969.
26. P. Bevan, M. Bevis, D. Hull, *Phil. Mag.*, **24**, 1267, 1971.
27. А. Л. Волынский, А. Г. Алекскеров, Т. Е. Гроховская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., **A18**, 2114, 1976.