

О ВЛИЯНИИ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРУШЕНИЮ ПОЛИМЕРОВ

Н. Н. Песчанская, В. В. Соловьев, В. А. Степанов

Введение пластификатора в полимер существенно изменяет его свойства, в том числе сопротивление разрушению σ_f и долговечность t [1, 2]. Для твердых линейных полимеров прямыми опытами показано, что разрушение осуществляется по основным цепям [3]. Показано также, что пластификация не влияет на энергию активации процесса разрушения [4], но сильно снижает температуру стеклования T_c и сопротивление деформированию [5, 6]. Казалось бы, при пластификации участки основных цепей полимера получают возможность более свободно перемещаться, следовательно, нагрузка между ними может распределяться равномернее, что должно повысить σ_f и t . На опыте же при внутрипачечной пластификации наблюдается обратное [2], и природа этого пока неясна.

Цель данной работы — получение дополнительной информации о причинах влияния пластификации на сопротивление разрушению.

Обычно при исследовании влияния пластификации испытывают в одинаковых условиях образцы из непластифицированного и пластифицированного материала. В зависимости от принятого режима испытания (активное нагружение или ползучесть) сопоставляют диаграммы деформирования и напряжения, отвечающие моменту разрушения, либо разрушающие напряжения при заданной долговечности. Изменение степени ориентации молекулярных цепей при этом не контролировали. Поэтому трудно установить истинную причину влияния пластификатора на σ_f : связано ли это с разницей в числе молекул, воспринимающих нагрузку; с различием в гомологических температурах испытания T_g/T_c , т. е. с разницей в подвижности сегментов в процессе испытания; с различием в межмолекулярном взаимодействии или иными причинами. В данной работе опыты проводили так, чтобы для пластифицированного и непластифицированного полимеров степень ориентации молекул в направлении действия силы была одинаковой и в процессе испытания не изменилась.

Исследовали две партии промышленного ПС разной молекулярной массы без пластификатора и с 25% (по весу) дигидрофталата (ДБФ). Заготовками для образцов служили пленки, отлитые из раствора полимера в бензоле. Пластификатор вводили в раствор.

Значения разрушающего напряжения исходных образцов при температуре испытания -100° приведены в таблице, там же представлены температуры стеклования исследованных полистиролов в исходном и ориентированном состояниях. Как видно из таблицы, пластификация понизила T_c образцов на $40-50^\circ$ и примерно вдвое — сопротивление разрушению. После ориентации различие между T_c исходных и пластифицированных полимеров сохранилось.

В дальнейшем изучали зависимость сопротивления разрушению приведенных в таблице образцов полистирола от степени их предварительной ориентации.

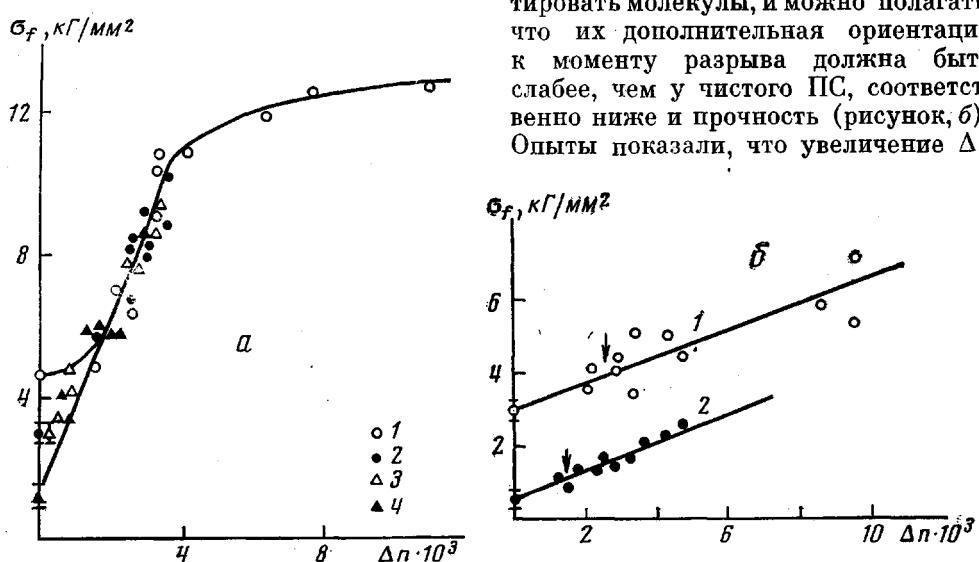
Ориентацию осуществляли одноосным растяжением пленки при температуре стеклования данного полимера с последующим реактивным охлаждением до 20° . За меру ориентации, пропорциональную числу цепей, воспринимающих нагрузку, принимали коэффициент двойного лучепреломления Δn (измеряли при 20°), который связан с фактором ориентации [7]. Методом ИК-спектроскопии было показано, что содержание ДБФ в полимере при ориентации не изменяется. Из ориентированных пленок вырезали образцы с длиной рабочей части 10 мм, шириной 2 мм, толщиной $\sim 100 \mu\text{м}$.

Сопротивление разрушению определяли в условиях растяжения при температурах -30 и -100° и скорости растяжения 0,17 мм/мин (скорость деформирования $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$). В этих условиях диаграмма растяжения вплоть до разрушения оставалась линейной; остаточная деформация в пределах точности измерений ($\sim 0,1\%$)

отсутствовала. Трецины «серебра» не возникали, т. е. разрушение было макроскопически хрупким, ориентация молекул при испытании не изменялась. Для сравнения испытания проводили также при 20° . В этом случае в неориентированных образцах развивались трещины «серебра», а на предварительно ориентированных – появлялась остаточная деформация и наблюдалось изменение Δn .

Результаты опытов при -100 и 20° представлены на рисунке, стрелками отмечено начало заметного изменения Δn . Для -30° результаты аналогичны полученным при -100° . Из данных таблицы и рисунка следует, что в неориентированном состоянии прочность исследованных образцов различалась более чем в 4 раза. Однако, если в процессе испытания предварительно ориентированных образцов молекулярная перегруппировка исключалась ($\Delta n = \text{const}$), то уже после небольшой предварительной ориентации ($\Delta n \geq 1 \cdot 10^{-3} *$) сопротивление разрушению всех образцов для заданной степени ориентации в пределах разброса оказывается одинаковым (рисунок, а). Если же в процессе растяжения возникают неупругие макроскопические деформации (в том числе и трещины «серебра»), то сопротивление разрушению пластифицированного ПС остается ниже прочности непластифицированного (рисунок, б). В последнем случае образцы ПС и ПС с ДБФ, имевшие до испытания одинаковую степень ориентации, в процессе испытания дополнительно ориентируются. Это происходит при одинаковой абсолютной температуре, но гомологическая температура для пластифицированного ПС выше. Поэтому, тепловое движение в нем должно сильнее дезориентировать молекулы, и можно полагать, что их дополнительная ориентация к моменту разрыва должна быть слабее, чем у чистого ПС, соответственно ниже и прочность (рисунок, б).

Опыты показали, что увеличение Δn



Зависимость истинного разрушающего напряжения σ_f от степени предварительной ориентации (коэффициента двойного лучепреломления Δn) при -100 (а) и 20° (б):
 1 – ПС высокомолекулярный; 2 – ПС высокомолекулярный + 25% ДБФ; 3 – ПС низкомолекулярный;
 4 – ПС низкомолекулярный + 25% ДБФ. Скорость растяжения 0,17 мм/мин (2,8 $\cdot 10^{-4}$ сек⁻¹)

вблизи места разрыва у образцов пластифицированного ПС слабее, чем у непластифицированного **. Сильное различие в σ_f при -100° для непластифицированных и пластифицированных образцов в исходном (неориентированном) состоянии (таблица) позволяет предположить, что введение пластификатора изменяет конформацию полимерных молекул [8] таким образом, что уменьшается число связей, воспринимающих нагрузку.

* Из-за трудностей измерения опыты носили качественный характер.

** При скорости деформации 0,14 сек⁻¹ $\Delta n = 1 \cdot 10^{-3}$ соответствует удлинению на 30%.

Из приведенных данных следует, что при отсутствии остаточной деформации сопротивление разрушению σ_f , определяется только степенью ориентации молекул. Присутствие даже относительно больших (25%) количеств пластификатора практически не влияет на σ_f , если ориентация молекул у пластифицированных и непластифицированных образцов одинакова и не

Физико-механические характеристики образцов полистирола

Типы ПС	σ_f , кГ/мм^2	T_c , °C		Степень ориентации, $\Delta n \cdot 10^3$
		неориентированный	ориентированный	
Высокомолекулярный без пластификатора	$4,7 \pm 0,3$	95	102	4,6
То же с 25% ДБФ	$3,0 \pm 0,4$	40	46	4,4
Низкомолекулярный без пластификатора	$3,0 \pm 0,3$	74	80	1,7
То же с 25% ДБФ	$1,2 \pm 0,2$	38	43	1,2

изменяется в процессе испытания. Пластификатор снижает σ_f , уменьшая в полимере число молекулярных связей, воспринимающих нагрузку как в исходном состоянии, так и в процессе испытания, если при этом возникает неупругая деформация.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
15 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964, стр. 244.
- М. А. Нагов, Т. С. Ганчева, Высокомолек. соед., A12, 273, 1970.
- В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
- С. Н. Журков, С. А. Аббасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
- А. А. Таевер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 470.
- В. Р. Регель, Г. В. Бережкова, Сб. Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 375.
- М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин, Высокомолек. соед., A12, 513, 1970.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 205.

УДК 541.64:547.39:541.12

КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАМИДА И МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ

Т. Г. Басова, Е. Н. Зильберман, Г. Н. Шварева,
Н. А. Чеснокова, А. И. Калинин

Среди продуктов сополимеризации метакриламида (МАА) и метакриловой кислоты наибольшее практическое значение имеют сополимеры, у которых тенденция к чередованию элементарных звеньев наиболее высокая [1]. Недавно было показано, что резкое увеличение степени чередования звеньев (уменьшение значения произведения $r_1 r_2$) достигается при использовании для сополимеризации с МАА метакрилата натрия (МАН) вместо