

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Егоркин, М. А. Мамедов, О. Д. Рогваргер, Формальдегидное дубление, Гизлэгпром, 1957.
2. А. Н. Михайлов, Коллаген кожного покрова и основы его переработки, «Легкая индустрия», 1971.
3. К. Н. Gustavson, The Chemistry of Tanning Processes, London — New York, 1956.
4. Э. Меллон, Химия и технология кожи, т. 2, под ред. Ф. О'Флаэрти, Гизлэгпром, 1962.
5. М. С. Остриков, А. Н. Михайлов, В. И. Обухов, В. А. Пшеменская, Кожевенно-обувная промышленность, 1970, № 2, стр. 21.
6. А. Н. Михайлов, С. М. Когенман, Сб. Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления, Гизлэгпром, 1941, стр. 183.
7. П. И. Зубов, З. Н. Журкин, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 9, 367, 1947.
8. В. А. Пчелин, Н. В. Григорьева, В. Н. Измайлова, Докл. АН СССР, 151, 134, 1963.
9. Е. М. Белавцева, Е. Ф. Титова, Е. Е. Брауде, В. Б. Толстогузов, Биофизика, 19, 19, 1974.
10. H. Bungenberg de Jong, Proc. Konikl. Nederland. Acad. Wet., Amsterdam., 41, 646, 1938.
11. Ж. Леб, Белки и теория коллоидных явлений, Гизлэгпром, 1933, стр. 52.
12. Е. В. Минкин, И. С. Шестакова, Научн. труды МТИЛП, 1962, вып. 25, стр. 52.
13. А. А. Тустановский, В. Н. Орехович, Докл. АН СССР, 60, 837, 1948.
14. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, В. П. Мерзлов, Высокомолек. соед., 5, 9, 1963.
15. W. Ostwald, H. Maiss, Kolloid-Z., 63, 61, 1933.
16. Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 10, 223, 1948.
17. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
18. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., AII, 3, 1969.
19. J. Highberger, A. C. Retzsch, J. Amer. Leath. Chem. Assotiation, 33, 341, 1938.
20. В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Структурообразование в белковых системах, «Наука», 1974.

УДК 541.64:539.3

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СКОРОСТЕЙ РАСТЯЖЕНИЯ

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

Многие полимерные стекла, такие, как, например, весьма распространенные в практике ПММА, ПС и ПВХ, представляют собой в области комнатных температур хрупкие материалы. В данном случае под хрупкостью мы понимаем их способность разрушаться при малых (3–5%) значениях деформации. Однако распространение трещины в таких материалах требует затрат энергии  $3 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>2</sup> в расчете на поверхность новой трещины, что на 2–3 десятичных порядка больше значения энергии, получаемого теоретически из предположения о разрыве цепей макромолекул, ориентированных перпендикулярно направлению растущей трещины [1]. Это явление объясняют развитием пластических деформаций в тонких слоях у поверхности разрушения [2]. Тем не менее характер кривых растяжения у вышеупомянутых полимеров напоминает кривые растяжения низкомолекулярных хрупких тел. Заметное увеличение пластичности полимерных стекол наблюдается при введении в них тонких дисперсий (~0,1–1 мкм) каучуков. В этом случае резко возрастает стойкость к ударным нагрузкам соответствующих пластиков, хотя напрерыв-

ной фазой в этом случае остается стеклообразный полимер. Несмотря на большое число исследований, посвященных вопросам прочности и разрушения стеклообразных полимеров и влиянию на их механическое поведение каучукового наполнителя, многие детали этих процессов до настоящего времени не выяснены. В данной работе проведено структурно-механическое исследование чистого ПВХ и УПВХ, содержащего каучуковый наполнитель, и сделаны предположения о механизме их разрушения в области высоких скоростей нагружения.

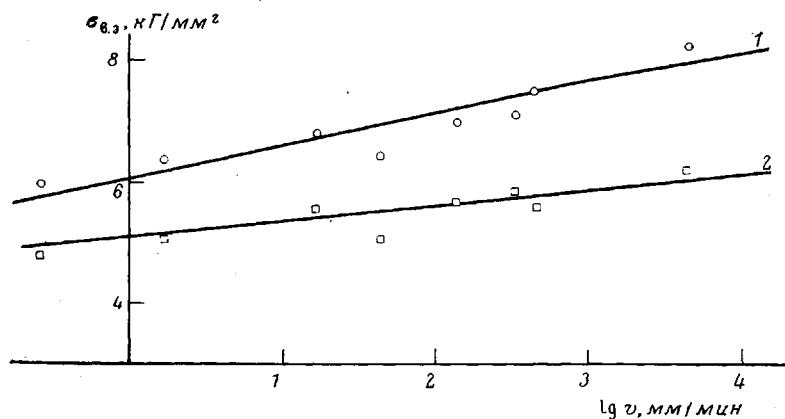


Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности  $\sigma_{y,0}$  для ПВХ (1) и УПВХ (2) от логарифма скорости растяжения  $\lg v$

В работе использовали пленки ПВХ и ПВХ, содержащего 15 вес.% каучукового наполнителя на основе тройного сополимера стирол — бутадиен — метилметакрилат (УПВХ) толщиной 100–110 мкм. Каучуковый наполнитель, представляющий собой шарики диаметром 0,1 мкм, вводили в расплав ПВХ непосредственно перед экструзией. Из полученных пленок выбирали образцы в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 5×15 мм, которые испытывали в условиях растяжения с постоянной скоростью в интервале от 0,26 до 4350 мм/мин по методикам, описанным ранее [3, 4]. Все механические испытания были проведены при комнатной температуре. Электронно-микроскопические исследования были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа HSM-2A.

На рис. 1 представлены зависимости предела вынужденной эластичности  $\sigma_{y,0}$  от логарифма скорости растяжения ПВХ (кривая 1) и ПВХ, содержащего каучуковый наполнитель УПВХ (кривая 2). Хорошо видно, что в обоих случаях имеется линейная зависимость  $\sigma_{y,0}=f(\lg v)$ , как это неоднократно наблюдали ранее для различных полимеров. Тем не менее введение каучукового наполнителя существенно изменяет механическое поведение ПВХ. Первое, что следует отметить, это слабая зависимость  $\sigma_{y,0}$  УПВХ от скорости деформации по сравнению с чистым ПВХ. Этот факт свидетельствует об увеличении скоростей релаксационных процессов в материале, содержащем каучуковый наполнитель. На рис. 2, а и б показаны характерные изменения кривых растяжения ПВХ и УПВХ при изменении скорости растяжения. Следует отметить способность УПВХ к заметным неупругим деформациям при высоких скоростях растяжения. Чистый ПВХ разрушается при малых величинах деформации (5–7%), начиная со скорости растяжения 342 мм/мин ( $\lg v=2,15$ ), что обычно объясняют переходом полимера к хрупкому поведению. В то же время УПВХ обнаруживает заметную пластическую деформацию (до 20%) даже при максимальной из исследованных скоростей растяжения – 4350 мм/мин.

Как видно из представленных данных, способность полимера к больши́м неупругим деформациям характеризует в первую очередь величина напряжения развития деформации при постоянной нагрузке или напря-

жение развития шейки  $\sigma_{sh}$ . На рис. 3 представлены зависимости  $\sigma_{sh}$  от  $\lg v$  для ПВХ (кривая 1) и УПВХ (кривая 2). При невысоких скоростях растяжения  $\sigma_{sh}$  линейно возрастает с ростом  $\lg v$ . Однако, начиная примерно со скорости растяжения 16,5 мм/мин ( $\lg v=1,2$ ),  $\sigma_{sh}$  заметно падает в обоих случаях. Для чистого ПВХ, начиная со скорости 140 мм/мин ( $\lg v=2,14$ ), выход кривой растяжения на плато не наблюдается, в то время как для УПВХ наблюдается переход кривой растяжения через  $\sigma_{sh}$ ; однако область стационарного развития деформации не достигается, по-

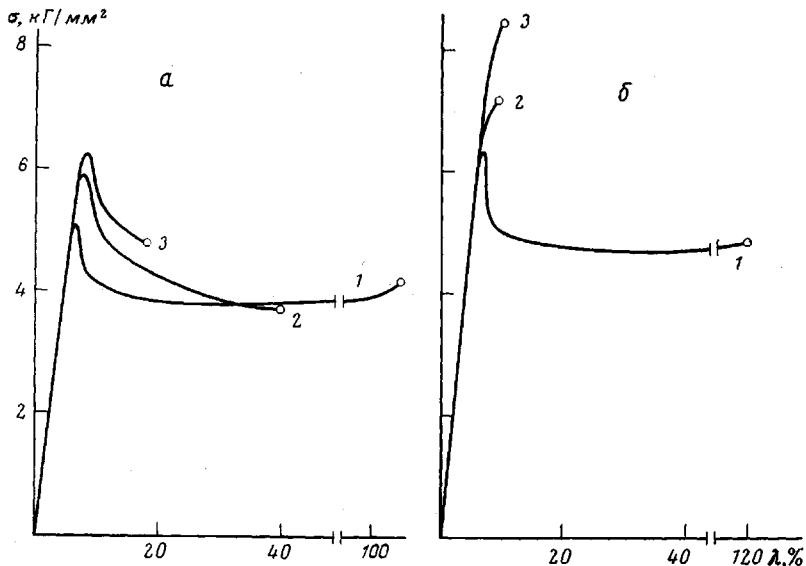


Рис. 2. Кривые растяжения УПВХ (а) и ПВХ (б), полученные при скоростях растяжения 1,67 (1), 342 (2) и 4350 мм/мин (3)

скольку раньше наступает разрушение образца. Эти точки на кривой зависимости  $\sigma_{sh}$  от  $\lg v$  отмечены символами со стрелками.

Полученные результаты аналогичны данным работ [4, 5], в которых на примере стеклообразного ПЭТФ было предложено объяснение, что снижение  $\sigma_{sh}$  в области высоких скоростей деформации обусловлено локальным повышением температуры материала в зоне его перехода в ориентированное состояние. Это повышение температуры связано с тем, что по мере увеличения скорости растяжения наблюдается постепенный переход от изотермических к адиабатическим условиям деформации. Естественно, что в последнем случае должен наблюдаться локальный разогрев материала и снижение  $\sigma_{sh}$ , поскольку эта величина очень чувствительна к изменению температуры.

Для проверки возможности этого объяснения в случае ПВХ нами были проведены механические испытания исследуемых материалов в среде воды. При малых скоростях деформации вода не оказывает заметного влияния на ПВХ (рис. 3). При высоких скоростях растяжения присутствие воды устраниет падение  $\sigma_{sh}$ . Очевидно, что этот эффект можно объяснить изменением условий теплоотвода в процессе деформации полимера. Хорошо видно, что значения  $\sigma_{sh}$ , полученные при деформировании материалов в присутствии воды, позволяют значительно продолжить прямолинейную зависимость  $\sigma_{sh}$  от  $\lg v$  в область высоких скоростей растяжения. С другой стороны, присутствие воды позволяет для случая чистого ПВХ значительно увеличить скоростные пределы развития в нем больших неупругих деформаций. Действительно, если на воздухе максимальная скорость растяжения, при которой наблюдается переход кривой растяжения через

$\sigma_{\text{в.з}}$  для ПВХ была 140 мм/мин, причем разрывное удлинение в этом случае не превышало 50%, то в случае деформации в воде даже при скорости 435 мм/мин полимер показывал кривую растяжения с отчетливо выраженным плато и его разрывная деформация достигала 90%. Другими словами, присутствие воды уменьшает область «хрупкого» поведения полимера, которая достигается при увеличении скорости деформации. Аналогичное влияние вода оказывает и на УПВХ (рис. 3). Действие воды на ПВХ невозможно объяснить как пластифицирующее, поскольку при этом не снижаются значения  $\sigma_{\text{в.з}}$  и  $\sigma_{\text{ш}}$ , величина которых характеризует эффективность пластификатора [6].

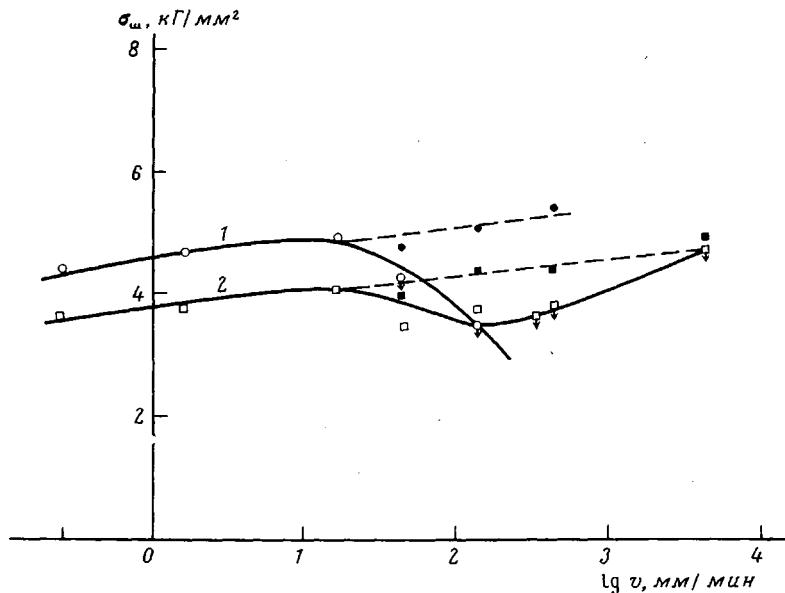


Рис. 3. Зависимость напряжения развития шейки  $\sigma_{\text{ш}}$  для ПВХ (1) и УПВХ (2) от логарифма скорости растяжения. Чёрные символы — соответствующие значения  $\sigma_{\text{ш}}$ , полученные при растяжении в контакте с водой

Возникает вопрос о природе обнаруженного явления. С этой целью было проведено электронно-микроскопическое исследование поверхностей разрушения ПВХ и УПВХ, полученных при высокой скорости разрушения (4350 мм/мин). Необходимо отметить, что образцы ПВХ и УПВХ, подвергнутые разрушению при высоких скоростях деформации, имели существенные внешние различия. Чистый ПВХ разрушался в узкой зоне без вовлечения в заметную деформацию остальной рабочей части образца. Образцы УПВХ, разрушенные в тех же условиях, имели белые непрозрачные области, занимающие значительную часть площади их поверхности. Поскольку материал, перешедший в шейку при невысоких скоростях растяжения (как для случая чистого ПВХ, так и для УПВХ), становится совершенно белым и непрозрачным, то можно полагать, что такого рода «побеление» обусловлено заметным развитием пластических деформаций в УПВХ, подвергнутом высокоскоростному нагружению. Это явление по-мутнения (stress whitening) деформированных каучукосодержащих пластиков обычно связывают с появлением большого числа микротреции или мелких истинных трещин [7–11]. Однако, как показало проведенное электронно-микроскопическое исследование, в наблюдаемом нами случае развития пластической деформации происходит без существенного нарушения сплошности материала, характерного для развития микротреции, и обусловлено, видимо, развитием полос негомогенного сдвига [12, 13].

Другой важной особенностью полученных электронно-микроскопических данных является характер поверхностей разрушения. Как видно на рис. 4, поверхности разрушения, полученные при высоких скоростях, для обоих материалов носят ярко выраженный нехрупкий характер. Такого рода поверхности разрушения характерны скорее для типично пластических тел. Для сравнения были изучены поверхности разрушения тех же материалов, полученные путем излома образцов, предварительно охлажденных до температуры жидкого азота (рис. 4, в, г). Хорошо видно, что в этом случае рельеф поверхностей разрушения весьма близок по характеру поверхностям разрушения, наблюдаемым при истинно хрупком разрушении твердых тел. В то же время, как было отмечено выше, для чистого ПВХ кривые растяжения при высоких скоростях похожи на кривые растяжения, наблюдавшиеся при деформации истинно хрупких тел (см. вклейку к стр. 273).

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют рассматривать переход от пластичного к «хрупкому» поведению при повышении скорости деформации следующим образом. При невысоких скоростях деформация происходит в условиях, близких к изотермическим в связи с хорошими условиями теплоотвода, и выделяющееся при этом тепло не может оказать существенного влияния на процесс деформации [14]. По мере увеличения скорости растяжения условия деформации изменяются от изотермических к адиабатическим, в связи с чем наблюдается значительное падение  $\dot{\epsilon}$ . Наконец, при высоких скоростях растяжения температурный скачок делается столь высоким, что происходят резкое размягчение и разрушение полимера при невысоких значениях деформации, в связи с чем его кривая растяжения приобретает вид, характерный для хрупкого тела. Этот процесс происходит в очень узкой области полимерного образца, поскольку пластическая деформация стеклообразного полимера из-за особенностей его структуры [15] в принципе неоднородна и носит исключительно локальный характер. Локальному разогреву образца способствует также и невысокая теплопроводность полимеров. Скачок температуры в такой зоне может быть весьма высок. Так, в работе [16] прямыми измерениями было показано, что при быстром распространении трещины разрушения в таких «хрупких» материалах, как ПС и ПММА, в ее вершине температура достигает 400–500° К. Иными словами, увеличение скорости растяжения приводит не к охрупчиванию полимера, а скорее, наоборот, — к эффективному проявлению его пластичности и текучести. Из полученных данных следует, что вид кривой растяжения не всегда может охарактеризовать тип разрушения полимера [17].

Действие каучукового наполнителя в условиях растяжения ПВХ сводится к вовлечению в процесс деформации значительно большего количества полимера, что приводит к значительному поглощению энергии деформации, причем, как это следует из представленных данных, этот процесс не обязательно должен быть обусловлен возникновением и развитием микротрещин.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
8 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Berry, J. Polymer Sci., 50, 107, 1961.
2. Дж. Брагау, Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 142.
3. А. Л. Волынский, В. Д. Смирнов, Р. Н. Сточес, В. И. Герасимов, А. Г. Александров, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 940, 1976.
4. А. С. Кечекян, Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 2424, 1970.
5. S. W. Alison, I. M. Ward, Brit. J. Appl. Phys., 18, 1151, 1967.
6. А. В. Ефимов, Диссертация, 1975.
7. C. B. Bucknall, R. R. Smith, Polymer, 6, 437, 1965.
8. M. Matsuo, Polymer, 7, 421, 1966.
9. K. Kato, Polymer Letters, 4, 35, 1966.
10. K. Takahashi, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1697, 1974.

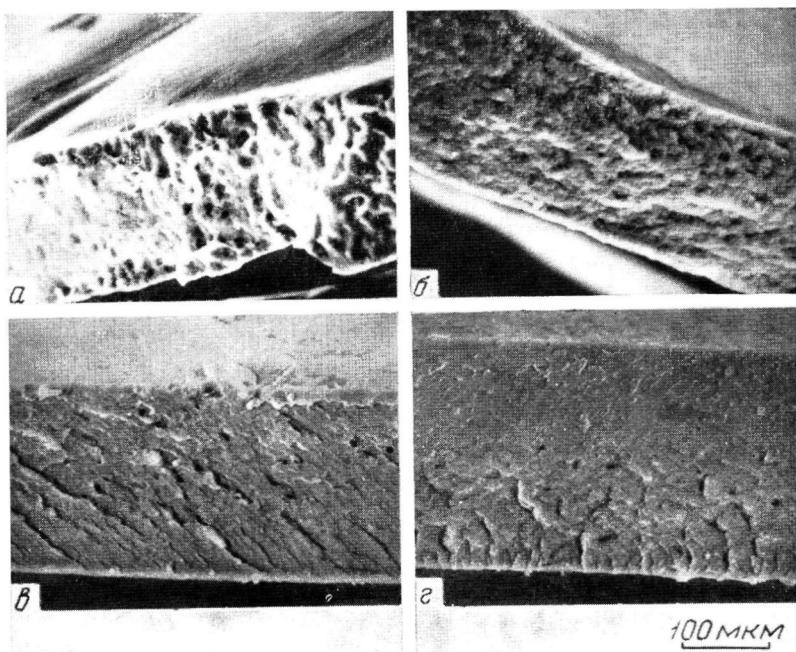


Рис. 4. Поверхности разрушения ПВХ (а, в) и УПВХ (б и г), полученные при растяжении при комнатной температуре со скоростью 4350 мм/мин (а, б) и путем излома при температуре жидкого азота (в, г)

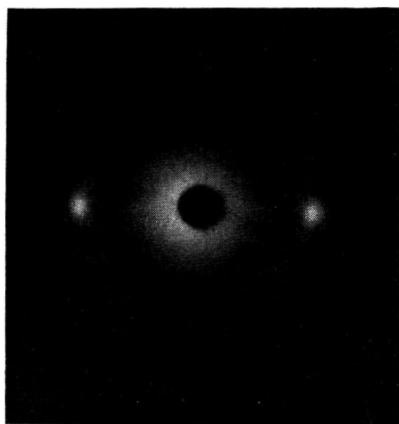


Рис. 2. Рентгенограмма ориентированного образца ХПЭ, содержащего 27% Cl

11. R. J. Oxborough, P. B. Bowden, Phil. Mag., 30, 171, 1974.  
 12. E. J. Kramer, J. Macromol. Sci., B10, 191, 1974.  
 13. R. P. Kambour, Macromol. Rev., 7, 1, 1973.  
 14. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.  
 15. A. S. Argon, Pure Appl. Chem., 43, 247, 1975.  
 16. K. N. G. Fuller, P. G. Fox, I. E. Field, Proc. Roy. Soc., London, A341, 537, 1975.  
 17. K. Matsushige, S. V. Radcliffe, E. Baer, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1853, 1976.

УДК 539.2 : 532.77 : 541.64

## ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ В ТУРБУЛЕНТНЫХ УСЛОВИЯХ

*Воронин Н. И., Шаховская Л. И., Кряжев Ю. Г.*

В настоящее время значительно возрос интерес к выявлению различий в свойствах растворов макромолекул разной микроструктуры. При этом наиболее установленным является различие их невозмущенных размеров [1]. Методом светорассеяния и измерением вязкости разбавленных растворов ПММА в хороших растворителях не обнаружены какие-либо различия в свойствах макромолекул неодинаковой микроструктуры [2]. Эти данные показывают, что большинство свойств растворов полимеров нечувствительны к различиям в их микроструктуре. Принимая во внимание различие конформаций атактического (АПММА) и изотактического полиметилметакрилата (ИПММА) в разбавленных растворах [3] и соображения

### Характеристики исследованных образцов

Образец	$M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	[η], ε/дл	Содержание триад по данным ЯМР		
			I	S	H
ИПММА	525	1,25	0,91	0,06	0,03
АПММА	934	1,95	0,142	0,318	0,54

ряда исследователей о влиянии конформации макромолекул на их поведение в турбулентном потоке [4], следовало ожидать различия в поведении макромолекул неодинаковой микроструктуры в турбулентном потоке. С этой целью мы провели сопоставление свойств разбавленных растворов ПММА атактического и изотактического строения при турбулентных условиях в ряде растворителей.

В качестве объекта исследования были использованы образцы ПММА, отличающиеся микротактичностью (таблица).

АПММА получали блочной полимеризацией в присутствии 0,2% перекиси бензоила при 60°; ИПММА — по методике [5], используя в качестве инициатора магнийфенилбромид. Микротактичность цепи определяли методом ЯМР на приборе фирмы «Тесла BS-487C» по методике [6]. Молекулярные массы образцов определяли (независимо от микротактичности [6]) в бензole при 25° на вискозиметре Уббелоде и рассчитывали по формуле  $[\eta] = 0,38 \cdot 10^{-4} M^{0,79}$  [7]. В качестве растворителей для исследуемых образцов ПММА использовали бензол, диметилформамид и ацетон,