

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ ПОТЕРЬ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

*Смирнова К. Н., Овчинников Ю. В., Лебедев В. П.,
Теплов Б. Ф.*

Для материалов на основе пластифицированного ПВХ в области высокоэластического состояния важное значение приобретают вопросы гистерезисных потерь в условиях многократных деформаций. Явления гистерезиса, достаточно широко изученные для резин, остаются почти вне поля зрения применительно к пластифицированному ПВХ.

Исследовали пленки из ПВХ (марки С-70), пластифицированного ди-2-этилгексифталатом (ДОФ) и стабилизированного смесью стеаратов бария и кадмия (по 0,5 вес.%) с эпоксидной смолой (ЭД-16, 1 вес.%). Пленки получали вальцево-прессовыми методом при температурах вальцевания и прессования соответственно 150 и 170°. Гистерезисные потери определяли при растяжении с постоянной скоростью до удлинения 10–200% при комнатной температуре на разрывной машине марки ЗТ-4. Скорость растяжения и сокращения составляла 30 мм/мин. Показателем потерь служили относительные гистерезисные потери, определяемые из отношения работы рассеянной к полной работе растяжения [1].

Исследуемые образцы (размером 65×5×0,5 мм) подвергали тренировке в течение семи циклов растяжения – сокращения, после чего потери не изменялись. В качестве характеристики брали эти установившиеся потери седьмого цикла деформации Π_7 . В момент достижения нулевой нагрузки при завершении седьмого цикла деформирования по шкале машины определяли остаточную деформацию образцов ($\Delta L_{\text{ост. о}}$). При установлении практически постоянных величин остаточных деформаций (через 24 часа после испытания) также определяли их значения ($\Delta L_{\text{ост. к}}$). Соответствующие значения относительных остаточных деформаций ($\varepsilon_{\text{ост. о}}, \varepsilon_{\text{ост. к}}$), рассчитываемые на единицу длины растяжения образцов, определяли по формулам

$$\varepsilon_{\text{ост. о}} = \frac{\Delta L_{\text{ост. о}}}{L_{\text{макс}} - L_0} \cdot 100\%; \quad \varepsilon_{\text{ост. к}} = \frac{\Delta L_{\text{ост. к}}}{L_{\text{макс}} - L_0} \cdot 100\%,$$

где L_0 – начальная длина образца, равная 50 мм, $L_{\text{макс}}$ – максимальная длина образца при растяжении. Значения остаточных деформаций определяли с точностью до 1 мм.

Как видно из рис. 1, а, с увеличением степени растяжения значения потерь увеличиваются, что, по-видимому, обусловлено изменениями структурного состояния пластифицированного ПВХ за счет деформационных процессов при растяжении. О связи последних с потерями свидетельствует симбатность хода деформационных зависимостей потерь и кривых растяжения*.

С увеличением содержания ДОФ значения потерь снижаются, что соответствует представлениям о снижении гистерезисных потерь, развитым для резин [2], выше температуры стеклования T_c при увеличении интервала между температурой испытания и T_c материала. Пластифицированный ПВХ с содержанием ДОФ 32, 40, 49, 59 вес.% имеет соответственно следующие значения T_c : -5, -26, -49, -75°C [3]. Следовательно, при температуре 20° все образцы находятся в области высокоэластического состояния.

Наличие гистерезисных потерь предполагает и наличие остаточных деформаций в момент достижения нулевых напряжений при сокращении образцов (в условиях эксперимента). На рис. 1, б даны зависимости относительных остаточных деформаций образцов от относительных удлинений при растяжении. Область левее границы АВ соответствует области пре-небрежимо малых остаточных деформаций (менее 1 мм, что по отношению к $L_0=50$ мм соответствует величине ниже 2%).

* Кривые растяжения не приводятся вследствие общезвестности их характера.

Деформационные зависимости остаточных удлинений имеют 2 участка. В области малых удлинений (рис. 1, б от АВ до СД) значения остаточных деформаций $\varepsilon_{\text{ост.о}}$ не изменяются или мало изменяются с ростом удлинений, а затем (правее границы СД) начинают заметно расти. Деформации в области от АВ до СД почти полностью обратимы ($\varepsilon_{\text{ост.к}} \approx 2-3\%$), т. е.

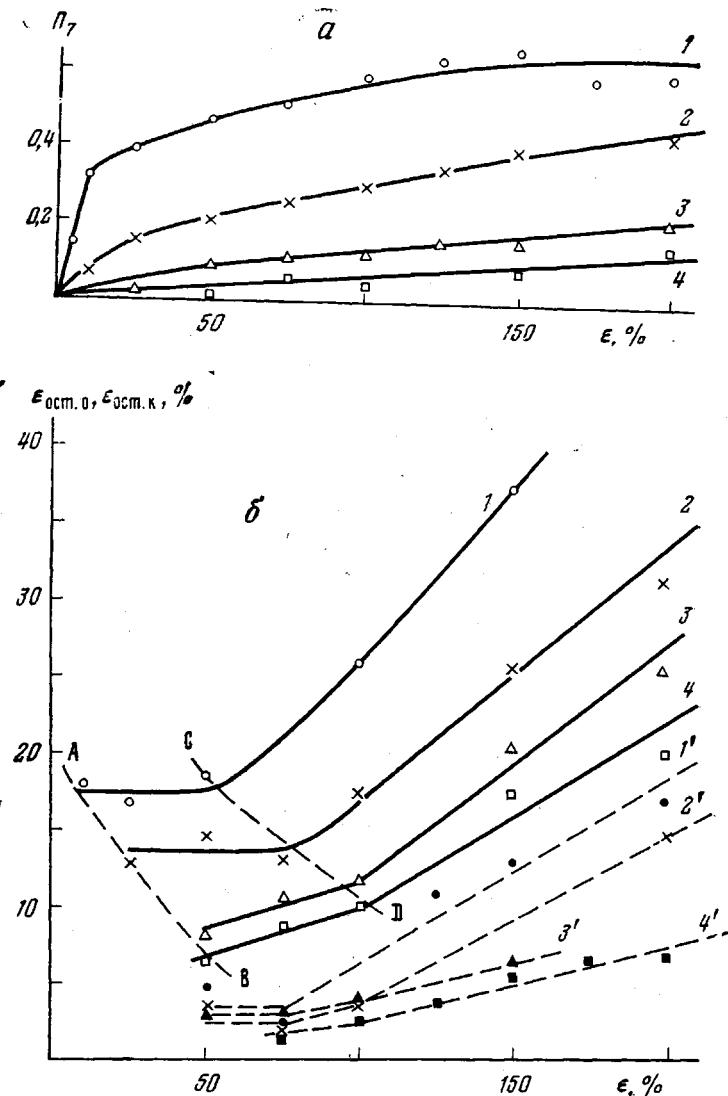


Рис. 1. Зависимость относительных гистерезисных потерь P_7 (а) и остаточных деформаций $\varepsilon_{\text{ост.о}}$ (1-4) и $\varepsilon_{\text{ост.к}}$ ($1'-4'$) (б) от относительного удлинения при растяжении ϵ , % пластифицированного ПВХ при содержании ДОФ 32 (1), 40 (2), 49 (3) и 59 вес.% (4)

являются задержанными высокоэластическими деформациями. Остаточные деформации в области больших растяжений также являются задержанными высокоэластическими деформациями, но они исчезают полностью лишь после прогрева при 120° (низшая температура исчезновения задержанной деформации). Полная обратимость деформаций свидетельствует об отсутствии вязкого течения в пластифицированном ПВХ в условиях нашего эксперимента.

Наличие задержанных высокоэластических деформаций, исчезающих лишь после прогрева, свидетельствует о специфических процессах струк-

турообразования, проходящих при растяжении пластифицированного ПВХ. По-видимому, эти процессы связаны с разрушением при растяжении и образованием в новых условиях сетки физических связей ПВХ, существование которой обсуждается в ряде работ [4–8].

На основании работ [9, 10] можно предположить, что на первом этапе растяжение осуществляется за счет конформационных изменений участков макромолекул между узлами физической сетки, сама же сетка при этом не разрушается. При более высоких степенях вытяжки происходит разрушение исходной сетки физических связей и образование ее в новых условиях деформированного состояния. В связи с этим на первом

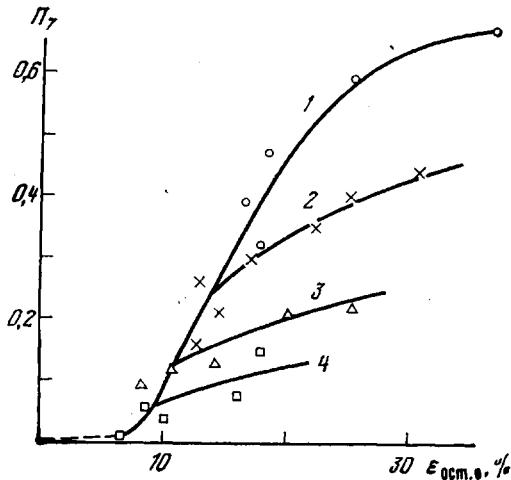


Рис. 2. Зависимость относительных гистерезисных потерь Π , от остаточных деформаций $\varepsilon_{\text{ост.о}}$, % пластифицированного ПВХ при содержании ДОФ 32 (1), 40 (2), 49 (3) и 59 вес.% (4)

этапе растяжения (до 50–100%) мы не наблюдаем резкого увеличения $\varepsilon_{\text{ост.о}}$ ввиду преимущественно энтропийного характера деформационных процессов. На втором этапе, когда заметную роль начинают играть структурные изменения системы ПВХ – ДОФ, наблюдается резкий рост задержанных деформаций с увеличением степени вытяжки.

Поскольку эффективное расстояние между соседними узлами сетки увеличивается с увеличением содержания пластификатора [10], то максимальная деформация, обратимая без прогрева, также должна возрастать, что мы и наблюдаем в действительности (рис. 1, б, кривая СД).

На рис. 2 представлены зависимости гистерезисных потерь от величины задержанных деформаций. Видно, что левые участки кривых совпадают, а правые расходятся. Левые ветви соответствуют обратимым без прогрева задержанным деформациям, а правые – обратимым лишь после прогрева. Последние отражают картину структурообразования в системе ПВХ – пластификатор. Задержанные деформации в точке пересечения правых ветвей с общей огибающей соответствуют предельным значениям $\varepsilon_{\text{ост.о}}$, обратимым без прогрева. До значений $\varepsilon_{\text{ост.о}} \sim 6\%$ величины гистерезисных потерь пренебрежимо малы, что отвечает практически полной обратимости деформаций в условиях эксперимента.

Таким образом, отмеченным выше трем областям деформаций растяжения соответствуют и три области гистерезисных потерь: область близкого к идеальному каучукоподобному поведению пластифицированного ПВХ в пределах удлинений до 50% при содержании ДОФ выше 59 вес.-%, в которой гистерезисные потери практически отсутствуют, область потерь

при сохранении образцами способности к восстановлению начальных размеров без прогрева; область гистерезисных потерь при сохранении образцами задержанных деформаций, необратимых без прогрева, но полностью исчезающих при термообработке.

Поступила в редакцию
27 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Коллоидн. ж., 32, 171, 1970.
2. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, 634.
3. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, 201.
4. А. Т. Walter, J. Polymer Sci., 13, 207, 1954.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Коллоидн. ж., 19, 142, 1957.
6. К. Хосода, Когэ кагаку дзасси, 64, 935, 1961.
7. Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B10, 239, 1968.
8. Б. П. Штаркман, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1964.
9. В. В. Гузеев, Ж. И. Шкаленко, Ю. М. Малинский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B13, 958, 1971.
10. В. В. Гузеев, Ю. М. Малинский, Ж. И. Шкаленко, Высокомолек. соед., A17, 1843, 1975.

УДК 541.64:532.78

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛА

Двояшкин Н. Е., Маклаков А. И., Смирнов В. С.

Одна из основных особенностей кристаллизации полимеров из растворов — неодинаковое действие различных растворителей на скорость фазового перехода [1–3]. Подобные результаты были получены и при исследовании кристаллизации олигоэтиленгликоля (ОЭГ) в присутствии низкомолекулярных жидкостей [4, 5].

Цель данной работы — нахождение молекулярного параметра, изменение которого коррелировало бы с изменением скорости кристаллизации ОЭГ в различных растворителях. Метод исследований — импульсный ПМР.

Используемый ОЭГ описан в работе [4]. Низкомолекулярными компонентами были взяты дейтерированные бензол, ацетон, хлороформ и вода (содержание изотопа в изотопзамещенном положении $99.6 \pm 0.2\%$), полученные от Всесоюзного объединения «Изотоп», а также CCl_4 марки х.ч. Объемная доля олигомера φ_2 во всех образцах была взята равной 0,63.

Методика приготовления образцов, проведения эксперимента по изотермической кристаллизации, измерению коэффициентов самодиффузии D и определению $T_{\text{пл}}$ каждой из систем описаны ранее [4–7]. Интервал температур T кристаллизации изученных систем составил 0 – 41° . За скорость валовой кристаллизации, как и ранее [5], была взята величина, обратная времени $\tau_{0,2}^{-1}$, соответствующему достижению степени завершенности фазового перехода в системе, равной 20%.

На рис. 1 изображены зависимости валовой скорости кристаллизации ОЭГ от степени переохлаждения $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$ в образцах, содержащих различные растворители. Здесь же для сравнения приведена зависимость $\ln(\tau_{0,2}^{-1}) = f(\Delta T)$ (кривая 6), соответствующая кристаллизации из чистого ($\varphi_2 = 1,0$) расплава.

Если сравнения $\tau_{0,2}^{-1}$ проводить при температурах, равноудаленных от $T_{\text{пл}}$, то результаты экспериментальных исследований позволяют, во-первых, все используемые растворители расположить в последовательности возрастания или уменьшения скорости кристаллизации соответствующих систем ОЭГ — растворитель, а, во-вторых, с учетом кривой 6 (рис. 1)