

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 10

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЕГО СМЕСИ С КАУЧУКОВЫМ МОДИФИКАТОРОМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СКОРОСТЕЙ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Сточес Р. Н.,
Заварова Т. Б., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В.

Исследовано влияние тепловыделения при деформировании в широком диапазоне скоростей растяжения на механические характеристики поливинилхлорида и его смесей с каучуковым модификатором. При высоких скоростях растяжения наблюдали значительное повышение температуры в локальной области деформирования, вызывавшее резкое размягчение полимера в результате теплового воздействия и разрушение при малых деформациях. Для смеси поливинилхлорида с каучуковым модификатором тепловое разрушение наступает при более высоких скоростях растяжения, чем для поливинилхлорида. Установлена область условий деформирования для смеси поливинилхлорида с каучуковым модификатором, отвечающая возникновению автоколебаний.

Известно, что деформирование стеклообразных полимеров связано с рассеянием в виде теплоты части затраченной на деформацию механической работы [1]. Учитывая локальный характер деформации стеклообразных полимеров и их низкую теплопроводность, затрудняющую отвод тепла из локальных зон, можно полагать, что при определенных условиях деформирования тепловыделение может существенно изменить поведение полимеров. Указание на необходимость учитывать роль тепловыделения при растяжении ПВХ содержится в работах [2–5].

Ниже приводятся данные по исследованию изменений физико-механических свойств ПВХ и смесей ПВХ с каучуковым модификатором — сополимером метилметакрилат — бутадиен — стирола (МБС) в широком диапазоне скоростей в целях оценки влияния тепловыделений на процесс деформирования.

Условия формования и деформирования образцов ПВХ и смесей ПВХ с МБС описаны в работе [3]. Для измерения температуры на поверхности полимерных пленок в процессе деформирования использовали высокочувствительную термопару медь — константан с диаметром проволоки 0,07 мм. Температуру регистрировали на шлейфовом осциллографе Н-105. Термопару

Рис. 1. Общий вид изменения температуры T на поверхности пленки ПВХ в зависимости от времени деформирования

через усилитель постоянного тока располагали на расстоянии 3–5 мм от области начала образования шейки и изменили наиболее высокую температуру, реализуемую в момент прохождения шейки через область расположения термопары. Общий вид регистрируемого сигнала представлен на рис. 1.

При исследовании деформирования ПВХ и смесей ПВХ с МБС в широком диапазоне скоростей было установлено, что с увеличением скорости деформирования происходит отклонение от линейной зависимости предела стационарного развития шейки σ_{sh} от логарифма скорости растяжения (рис. 2, а). При изменении условий деформирования (при деформировании в воде как теплоотводящей среде) такого отклонения не наблюдали.

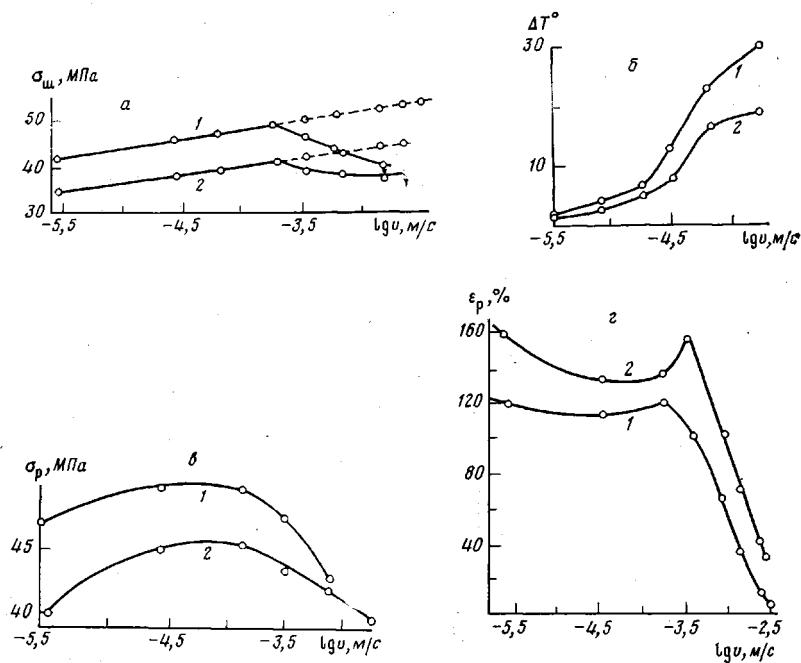


Рис. 2. Зависимость напряжения стационарного развития шейки $\sigma_{\text{ш}}$ (а), повышения температуры ΔT на поверхности пленки в процессе растяжения (б), разрывного напряжения σ_p (в) и разрывного удлинения ε_p (г) от логарифма скорости деформирования $\lg v$ для ПВХ (1) и смеси ПВХ с МБС (2)

На рис. 2, а изменение $\sigma_{\text{ш}}$ от логарифма скорости растяжения в воде отмечено штриховыми линиями. Зависимость $\sigma_{\text{ш}}=f(\lg v)$ становится прямо пропорциональной и при улучшении условий теплоотвода другим способом, например при обдувании образцов в процессе деформирования струей холодного воздуха.

Для объяснения наблюдаемой зависимости $\sigma_{\text{ш}}=f(\lg v)$ было высказано предположение, что деформирование на воздухе с низкими скоростями растяжения происходит в условиях, близких к изотермическим, так как выделяющееся тепло успевает отводиться из области образования шейки ($\sigma_{\text{ш}}$ линейно возрастает с увеличением логарифма скорости растяжения). Однако начиная примерно со скорости растяжения $1,58 \cdot 10^{-5}$ м/с ($\lg v = -4,80$), условия деформирования меняются от изотермических к адиабатическим (падение $\sigma_{\text{ш}}$ на воздухе с увеличением логарифма скорости растяжения) и эффективная температура, при которой происходит образование шейки, возрастает.

На основании экспериментально наблюданной зависимости $\sigma_{\text{ш}}$ от скорости растяжения и от температуры, при которой осуществляли деформирование, была дана приближенная оценка изменений температуры образцов, вызываемых выделением тепла при растяжении с различными скоростями по методу, предложенному в работе [6] для ПЭТФ. Вначале были определены изменения в величинах $\sigma_{\text{ш}}$ при нагревании ПВХ и смеси ПВХ с МБС на 10, 20, 40°, затем полученные значения $\sigma_{\text{ш}}$ сопостав-

Зависимость повышения температуры ΔT , вызванного выделением тепла при деформировании ПВХ и смеси ПВХ с МБС, от логарифма скорости растяжения $\lg v$

Полимер	ΔT при $\lg v$		
	-4,51	-4,19	-3,80
ПВХ	13,3	25,3	35,0
ПВХ с МБС	6,7	16,7	16,0

ляли с падением σ_{sh} в адиабатических условиях деформирования при комнатной температуре. Полученные данные представлены в таблице, из которой следует, что с увеличением скорости растяжения температура повышается как для ПВХ, так и для смеси ПВХ с МБС. Это, по-видимому, связано с возрастанием интенсивности тепловыделения в образцах, растягиваемых с большими скоростями, однако условия теплоотвода при этом остаются прежними, и в результате существенно увеличивается температура. В то же время увеличение температуры для ПВХ больше, чем для механической смеси ПВХ с МБС.

Нами было проведено и непосредственное определение температуры на поверхности деформируемой пленки в момент образования шейки.

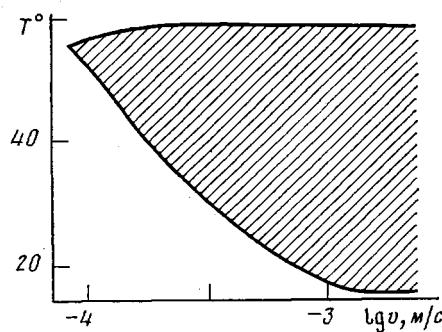


Рис. 3. Область условий деформирования, отвечающая возникновению автоколебаний в ПВХ с МБС (заштрихована)

теплового излучения с поверхности пленок при деформировании ПВХ, близки к теоретически рассчитанным значениям, представленным в работе [5]. В цитированной работе расчет проводили в предположении, что вся механическая работа переходит в тепло с учетом теплопроводности полимера и пленки, находящейся в контакте с воздухом. Несмотря на приближенность такого расчета, повышение температуры для отожженного ПВХ при деформировании совпадает с измеренными нами значениями.

Из рис. 2, б видно, что с возрастанием скорости деформирования величина ΔT увеличивается. Интенсивное выделение тепла в процессе деформирования при высоких скоростях может привести к значительному повышению температуры в локальной области деформирования, что вызывает резкое размягчение полимера в результате теплового воздействия и последующее разрушение полимера при малых значениях деформации. Следовательно, увеличение скорости деформирования приводит не к увеличению хрупкости полимера, а к эффективному проявлению пластичности и текучести.

Переход к адиабатическим условиям деформирования проявляется также на зависимостях разрывных напряжений σ_p и разрывных удлинений ε_p от логарифма скорости растяжения для ПВХ и смеси ПВХ с МБС (рис. 2, в, г). При переходе к адиабатическим условиям деформирования наблюдали резкое падение σ_p и ε_p .

В соответствии с меньшим повышением температуры при деформировании смеси ПВХ с МБС для этой системы характерна большая деформируемость при высоких скоростях растяжения, чем для ПВХ. Тепловой характер разрушения подтверждается, согласно работе [3], электронномикроскопическими исследованиями поверхностей разрушения ПВХ и смесей ПВХ с МБС при высоких скоростях деформирования, на основании которых был сделан вывод о пластическом характере разрушения.

Интенсивное выделение тепла при высоких скоростях деформирования и затрудненный теплоотвод приводят к автоколебательному механизму развития больших деформаций в смеси ПВХ с МБС. Это явление подробно было описано для ПЭТФ [7, 8]. Так же как и для ПЭТФ критическими параметрами для возникновения автоколебаний являются скорость деформирования, податливость материала и условия теплоотвода. На рис. 3 представлена область условий деформирования, отвечающая возникновению автоколебательного механизма деформации. К осуществлению авто-

Полученные значения повышения температуры в зависимости от логарифма скорости деформирования для ПВХ и смеси ПВХ с МБС приведены на рис. 2, б. Повышение температуры удовлетворительно совпадает с ранее вычисленным из зависимости σ_{sh} от температуры и логарифма скорости деформирования.

Повышения температуры, измеряемые на поверхности пленок при деформировании ПВХ, близки к теоретически рассчитанным значениям, представленным в работе [5]. В цитированной работе расчет проводили в предположении, что вся механическая работа переходит в тепло с учетом теплопроводности полимера и пленки, находящейся в контакте с воздухом. Несмотря на приближенность такого расчета, повышение температуры для отожженного ПВХ при деформировании совпадает с измеренными нами значениями.

Из рис. 2, б видно, что с возрастанием скорости деформирования величина ΔT увеличивается. Интенсивное выделение тепла в процессе деформирования при высоких скоростях может привести к значительному повышению температуры в локальной области деформирования, что вызывает резкое размягчение полимера в результате теплового воздействия и последующее разрушение полимера при малых значениях деформации. Следовательно, увеличение скорости деформирования приводит не к увеличению хрупкости полимера, а к эффективному проявлению пластичности и текучести.

Переход к адиабатическим условиям деформирования проявляется также на зависимостях разрывных напряжений σ_p и разрывных удлинений ε_p от логарифма скорости растяжения для ПВХ и смеси ПВХ с МБС (рис. 2, в, г). При переходе к адиабатическим условиям деформирования наблюдали резкое падение σ_p и ε_p .

В соответствии с меньшим повышением температуры при деформировании смеси ПВХ с МБС для этой системы характерна большая деформируемость при высоких скоростях растяжения, чем для ПВХ. Тепловой характер разрушения подтверждается, согласно работе [3], электронномикроскопическими исследованиями поверхностей разрушения ПВХ и смесей ПВХ с МБС при высоких скоростях деформирования, на основании которых был сделан вывод о пластическом характере разрушения.

Интенсивное выделение тепла при высоких скоростях деформирования и затрудненный теплоотвод приводят к автоколебательному механизму развития больших деформаций в смеси ПВХ с МБС. Это явление подробно было описано для ПЭТФ [7, 8]. Так же как и для ПЭТФ критическими параметрами для возникновения автоколебаний являются скорость деформирования, податливость материала и условия теплоотвода. На рис. 3 представлена область условий деформирования, отвечающая возникновению автоколебательного механизма деформации. К осуществлению авто-

колебаний приводит увеличение скорости деформирования и повышение температуры.

Таким образом, нами была изучена и количественно определена температура на поверхности пленок ПВХ и смесей ПВХ с МБС в процессе их деформирования. При увеличении скорости растяжения наблюдали переход от изотермических условий деформирования к адиабатическим, что приводило к тепловому характеру разрушения. В случае смеси ПВХ с МБС повышение температуры меньше, чем для ПВХ, и тепловое разрушение наступает при более высоких скоростях деформирования.

Литература

1. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 191.
2. Vincent P. I. Polymer, 1960, v. 1, № 1, p. 7.
3. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Кечекьян А. С., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 4, с. 301.
4. Gross A., Haward R. N., Mills N. J. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 288.
5. Cross A., Hall M., Haward R. N. Nature, 1975, v. 253, № 5490, p. 340.
6. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975, с. 267.
7. Кечекьян А. С., Андрианова Г. П., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 11, с. 2424.
8. Андрианова Г. П., Попов Ю. В., Арутюнов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2311.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.VI.1981

MECHANICAL BEHAVIOUR OF POLYVINYL CHLORIDE AND ITS BLEND WITH RUBBER MODIFIER IN THE WIDE RANGE OF THE DEFORMATION RATES

Yarysheva L. M., Pazukhina L. Yu., Stoches R. N., Zavarova T. B.,
Bakeev N. F., Kozlov P. V.

Summary

The influence of the heat release during deformation in the wide range of stretching rates on mechanical characteristics of PVC and its blends with the rubber modifier has been studied. At high stretching rates the essential enhancing of temperature in local region of deformation was observed resulting in sharp softening of the polymer because of the heat action and in the fracture at small deformations. For the blend of PVC with the rubber modifier the heat fracture takes place at higher rates of stretching comparing with PVC. The region of the deformation conditions corresponding to the appearance of autovibrations was found for the blend of PVC with the rubber modifier.