

УДК 541.64:539.3

## ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ

*Пичугина С. В., Лебедев В. П., Самарская Н. И.,  
Батуева Л. И., Разинская И. Н., Слуцкер А. И.*

Исследованы процессы ползучести и образования шейки ПВХ с использованием прямых структурных методов: двойного лучепреломления, рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии. Показано, что процесс ползучести связан с разрушением надмолекулярной организации полимера. Предложена структурная картина процессов, развивающихся на различных стадиях ползучести ПВХ. Показано, что в основе структурных превращений при ползучести ПВХ лежит процесс локальной ориентационной перестройки с образованием своеобразных микрошееек, при достижении некоторой критической концентрации которых начинается формирование макроскопической шейки. При этом надмолекулярная организация полимера вплоть до кристаллитов в области шейки оказывается разрушенной.

Ползучесть, т. е. деформирование под действием постоянного приложенного напряжения, в полимерах часто завершается образованием шейки [1, 2]. Известно, что образование шейки связано с сильными структурно-ориентационными эффектами, которые вызываются термофлуктуационными процессами молекулярных и надмолекулярных перегруппировок [2, 3]. Несмотря на большое количество исследований, детальный механизм шейкообразования, особенно для аморфных полимеров, остается до конца не выясненным.

В настоящей работе предпринята попытка детализировать процесс ползучести и шейкообразования на примере ПВХ. Известно, что технические марки ПВХ являются преимущественно аморфными, однако небольшой процент кристаллической фазы (до 10%) с высокой температурой плавления (473–493 К) [4] дает возможность использовать дифракционные методы для наблюдения за его структурными изменениями.

Объектом исследования служил ПВХ марки С-70 с молекулярной массой 140 000<sup>1</sup>. Материал для испытаний в виде пластин получали вальцево-прессовым методом при 443 К с добавлением 2% смеси стеаратов бария и кадмия в качестве термостабилизатора. Плотность материала 1,41·10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup>, температура стеклования  $T_c$ , определенная термомеханическим методом при скорости подъема температуры 1,66·10<sup>-2</sup> град/с, составляла 353 К, степень кристалличности, определенная рентгенографически [5], 8%.

Образцы для снятия кривых ползучести представляли собой двусторонние лопатки длиной 6·10<sup>-2</sup> м и сечением (2×2)·10<sup>-3</sup> м, которые изготавливали на фрезерном станке. Перед испытанием образцы для стандартизации подвергали отжигу при  $T_c$  в течение 12 ч. Эффект стандартизации каждого образца контролировали равномерностью окраски в поляризованном свете на полярископе ПНС-500.

Кривые ползучести снимали на модифицированной установке С. Н. Журкова [1] при одновременном растяжении образца в интервале температур 178–293 К.

Для изучения характера деформируемости образца в разных участках по его длине на рабочую часть лопатки наносили специальные метки через (2–5)·10<sup>-3</sup> м и в течение процесса ползучести (при комнатной температуре) через определенные промежутки времени производили фотографирование образца.

Величину деформации измеряли на негативных фотоснимках образца с помощью компаратора ИЗА-2 с точностью до 0,01·10<sup>-3</sup> м. Двойное лучепреломление и съемку рентгенограммы в условиях ползучести измеряли при комнатной температуре с использованием полярископа ПНС-125 и рентгеновского аппарата УРС-1,0.

Для того чтобы попытаться раздельно проследить за ориентацией макромолекул в аморфной и кристаллической частях образца, использовали метод внутренней метки. С этой целью в полимер вводили кристаллический трехосновной сульфат

<sup>1</sup> Молекулярную массу определяли вискозиметрически в растворе циклогексана по формуле  $[\eta]=4,622 \cdot 10^{-5} M^{0.9}$ .

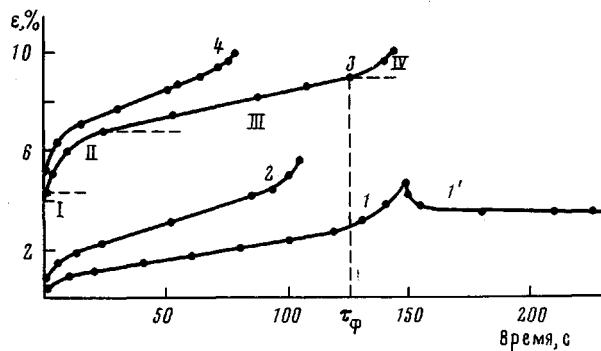


Рис. 1. Кривые ползучести ПВХ при 293 (1), 263 (2), 233 (3) и 193 К (4) и релаксации деформации (1').  $\sigma=54$  (1), 74 (2), 97 (3) и 138 МПа (4)

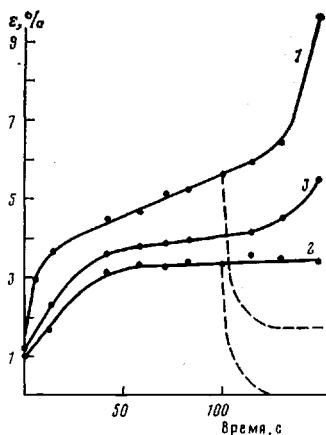


Рис. 2

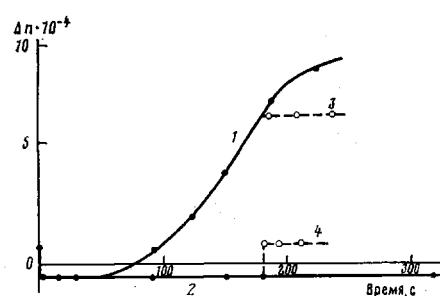


Рис. 3

Рис. 2. Кривые ползучести отдельных участков образца ПВХ при 293 К и  $\sigma=54$  МПа. 1 – область мутного пятна (зона 1); 2 – оставшаяся область образца (зона 2); 3 – для всего образца в целом; пунктирные линии – релаксация деформации

Рис. 3. Изменение двойного лучепреломления при ползучести образца ПВХ при 293 К и  $\sigma=50$  МПа (1 – зона 1, 2 – зона 2); 3, 4 – значение двойного лучепреломления после разгрузки образца

свинца (ТСС). Анизодиметрические кристаллы ТСС должны ориентироваться в образце в соответствии с ориентацией окружающей их полимерной матрицы, а так как ПВХ на 90% аморфен, то ориентация кристаллов ТСС должна характеризовать ориентацию аморфной фазы ПВХ.

О морфологической структуре образцов на разных участках кривой ползучести судили по электронно-микроскопическим снимкам реплик с поверхностей хрупкого скола. Образцы раскалывали при температуре жидкого азота вдоль направления растяжения. Изучение реплик (платино-угольных) проводили на микроскопе ЭМВ-100Л.

Кривые ползучести в исследованном интервале температур и напряжений достаточно единообразны. На рис. 1 приведены некоторые кривые ползучести, на одной из которых (кривая 3) указаны четыре выделяемые нами стадии ползучести и время образования шейки  $\tau_0$ : I – стадия упругого деформирования, II – упругого последействия, III – стационарной ползучести, IV – шейкообразования.

После снятия нагрузки часть деформации релаксирует, а другая часть сохраняется в виде задержанной деформации (рис. 1, кривая 1'), для полной релаксации которой необходим нагрев выше  $T_c$ . С помощью фотосъемки удалось проследить за ходом ползучести отдельных участков образца и обнаружить наличие неравномерности деформируемости. В процессе ползучести на рабочей части образца визуально обнаруживается

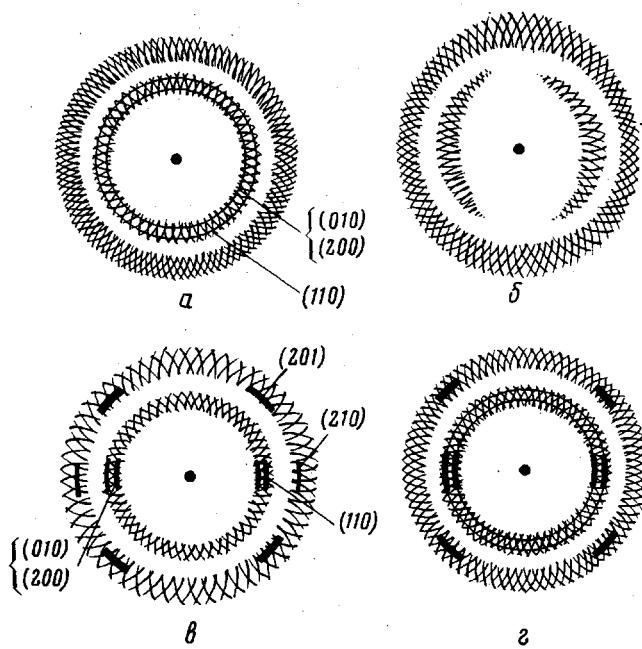


Рис. 4. Схемы рентгенограмм ПВХ, снятые на различных стадиях ползучести образца (*a*, *b*, *c*), и ориентированного при  $T > T_c$  (*e*); *a* – исходный образец и деформированный до  $\tau_f$ ; *b* – область шейки; *c* – ориентированный при 373 К на 250%; *e* – шейка, отожженная при 383 К в фиксированном состоянии

появление одного или нескольких замутненных пятен размером  $(1-2) \cdot 10^{-3}$  м, которые являются местом образования шейки.

Характер ползучести в области мутного пятна (зона 1) существенно отличается от деформируемости оставшейся части образца (зона 2). На рис. 2 представлены кривые ползучести отдельно для зоны 1 (кривая 1), зоны 2 (2) и для образца в целом (кривая 3). Характер ползучести зоны 1 такой же, как для всего образца, но отличается большей скоростью стационарной ползучести и большими величинами деформаций. Для зоны 2 характерно практическое отсутствие роста деформации на участке III кривой ползучести. Снятие нагрузки при временах до  $\tau_f$  приводит к полной релаксации деформации в зоне 2, а в зоне 1 остается задержанной та ее часть, которая была набрана на участке стационарной ползучести (пунктирные линии на рис. 2).

Исходные образцы до нагружения обычно обнаруживают небольшое положительное двойное лучепреломление  $(0,5-1,0) \cdot 10^{-4}$ , не снимаемое термообработкой при 353 К, лишь повышение температуры до 443 К и выше приводит к его исчезновению. Это начальное двойное лучепреломление обусловлено небольшой остаточной ориентацией, создаваемой при переработке материала, и в наших спытах не влияло на качественный характер изучаемых зависимостей.

После приложения нагрузки в образце сразу появляется отрицательное двойное лучепреломление; оно сохраняется на постоянном уровне в течение всего эксперимента в той части образца, которая не затронута явлением образования шейки (зона 2) (рис. 3, прямая 2). В зоне 1 двойное лучепреломление меняет знак на противоположный и значительно увеличивается по абсолютному значению (рис. 3, кривая 1).

В самой шейке измерение двойного лучепреломления выполнить не удается из-за полной ее непрозрачности. После снятия нагрузки в зоне 2 мгновенно устанавливается исходное значение двойного лучепреломления, а в зоне 1 и, по-видимому, в самой шейке сохраняется достигнутое положительное значение двойного лучепреломления (пунктирные линии на рис. 3).

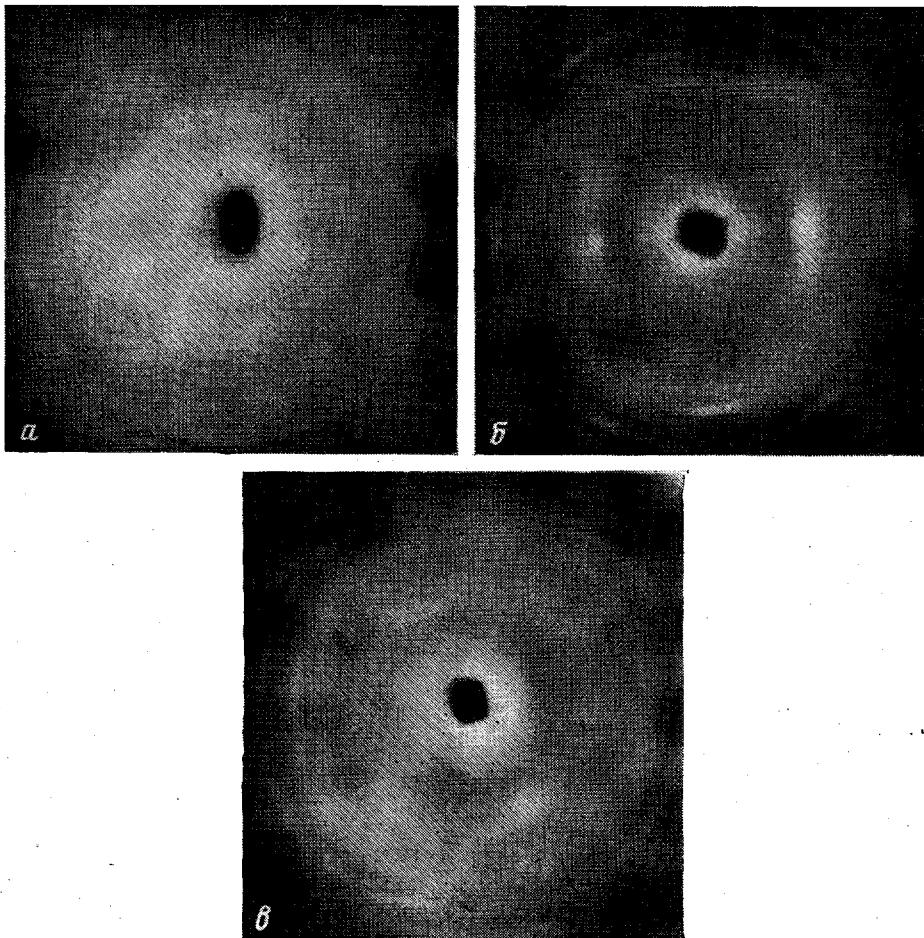


Рис. 5. Рентгенограммы образцов ПВХ, содержащих кристаллическую метку (ТСС); *a* – исходный и деформированный до  $\tau_{\phi}$ , *b* – область шейки, *c* – отжиг шейки при  $T > T_c$  в свободном состоянии

Отрицательное двойное лучепреломление, возникающее в образце одновременно с приложением напряжения, вызвано, по-видимому, упругим смещением атомов путем искажения длии и углов химических связей и носит название «искаженного» двойного лучепреломления [6, 7].

Ввиду того что поляризуемость макромолекул ПВХ больше вдоль оси цепи [7], смена знака двойного лучепреломления на положительный в зоне 1 образца может означать начало работы ориентационного механизма двойного лучепреломления.

Дополнительную информацию по ориентационным явлениям при ползучести может дать рентгенографический метод. На рис. 4 приведены схемы рентгенограмм<sup>2</sup>, снятые на различных стадиях процесса ползучести образца ПВХ. Исходный образец изотропен (рис. 4, *a*) – на фоне аморфного гало прослеживаются два кольца рефлексов (200) и (110) кристаллической решетки ПВХ. Рентгенограммы нагруженного образца на стадиях I–III ползучести не обнаруживают в нем явных качественных изменений. Такой же результат следует из анализа рентгенограмм образцов, содержащих кристаллическую «метку»: кристаллы ТСС в исходном и деформированном образцах до образования шейки не ориентированы (рис. 5, *a*).

При переходе к области шейки на рентгенограммах собственно ПВХ (рис. 4, *b*) и композиции с ТСС (рис. 5, *b*) четко выявляются ориентаци-

<sup>2</sup> Рентгенограммы не приводятся, так как различие между ними теряется при фотопрорецировании из-за низкой кристалличности ПВХ.

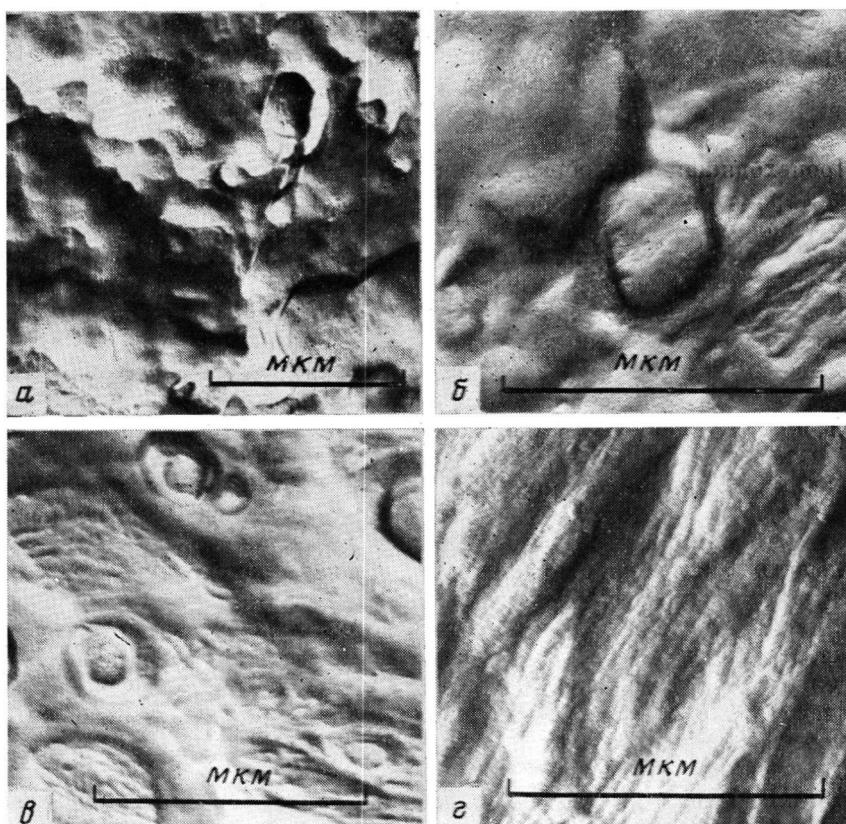


Рис. 6. Электронные микрофотографии реплик со сколов образцов на разных стадиях ползучести. *а* – исходный образец; *б*, *в* – образцы, деформированные до  $\tau_{\phi}$  (зоны 2 и 1 соответственно); *г* – область шейки

онные эффекты — внутреннее «межмолекулярное» диффузионное кольцо (0,54 нм) ПВХ стянуто в дугу близ экватора рентгенограммы, а кристаллы ТСС образовали аксиальную текстуру вдоль направления приложенного напряжения. Это означает, что в области шейки имеется преимущественная ориентация сегментов цепей вдоль направления приложенного напряжения. Отжиг шейки выше  $T_c$  в свободном состоянии привел к разрушению текстуры кристаллов ТСС (рис. 5, *в*), а значит, и к разориентации ПВХ-матрицы.

Обращает на себя внимание аморфный характер рентгенограммы ПВХ в шейке (рис. 4, *б*). Сравнение ее с рентгенограммой образца, вытянутого выше  $T_c$  (при 373 К) (рис. 4, *в*), указывает, что в процессе образования шейки произошла аморфизация первоначально частично-кристаллического образца ПВХ. (Ранее аналогичное влияние внешнего механического воздействия — растирания в ступке и прессования — на кристалличность было обнаружено методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и ДТА для ПВХ в порошкообразном состоянии [8].)

Дифрактометрическое изучение образцов, разгруженных на разных стадиях ползучести, подтвердило качественные наблюдения изменения кристалличности ПВХ при ползучести: степень кристалличности исходного образца  $7 \pm 1,5\%$ , в зонах 1 и 2 образца до образования шейки  $5 \pm 1\%$  и  $5 \pm 1,5\%$  соответственно, в шейке —  $0\%$ . Таким образом, механическое плавление кристаллитов имеет место лишь тогда, когда в материале под действием механического поля напряжений начинается перестройка структуры от изотропной в ориентированную анизотропную структуру. Из-за отсутствия тепловой сегментальной подвижности макромолекул в рассматриваемых опытах ( $T_{исп} < T_c$ ) процессы рекристаллизации в сформированной шейке не смогли реализоваться. Если далее произвести тер-

мообработку шейки при 373 К при фиксированной длине образца, рентгенограмма обнаруживает появление кристаллической фазы (рис. 4, г), причем часть кристаллитов оказывается хорошо ориентированной вдоль оси вытяжки, а другие расположены относительно этого направления хаотически.

Происходящая при образовании шейки перестройка структуры материала хорошо прослеживается и на электронных микрофотографиях реплик со сколов образцов на разных стадиях ползучести. Морфология сколов исходного материала (рис. 6, а) изотропная и характеризуется размытым рельефом с неровностями микронного масштаба, чего и следовало ожидать, так как основной морфологической структурой переработанного ПВХ являются глобулы микронных размеров [9].

Реплики со сколов образцов, деформированных и затем разгруженных до образования шейки, в целом также показывают изотропную структуру, но среди глобулоподобных образований на ряде снимков встречаются участки размерами  $(0,5-1,6) \cdot 10^{-6}$  м, состоящие приблизительно из параллельно уложенных тяжей (рис. 6, б). В зоне I таких образований больше (рис. 6, в). Такие же образования заметно реже, но все же встречаются на снимках исходных образцов. Можно предположить, что они являются результатом микроориентированных явлений, происходящих как в процессе переработки, что обуславливает положительный знак двойного лучепреломления исходного образца, так и при ползучести до образования шейки, что обнаруживается по росту положительного двойного лучепреломления в зоне I образца.

Снимки реплик скола материала в шейке обнаруживают фибрillлярную морфологию с фибрillами диаметром  $0,02 \cdot 10^{-6}$  м, ориентированными вдоль оси растяжения (рис. 6, г).

Таким образом, прежняя надмолекулярная организация полимера (вплоть до кристаллитов) в области шейки оказывается разрушенной, а новая несет в себе лишь один элемент порядка — преимущественное расположение осей сегментов по направлению действующей силы.

На основе изложенных результатов исследования можно попытаться представить структурную картину процессов, развивающихся на различных стадиях ползучести ПВХ. При приложении нагрузки к образцу ПВХ в нем в первую очередь реализуются быстропротекающие процессы деформации, не связанные с перестройкой надмолекулярной структуры материала, для которой требуется большее время. Кроме чисто гуковской составляющей в эту деформацию, по-видимому, входит смещение каких-то элементов надмолекулярной структуры без их разрушения. Несомненно, что для каждого условий испытаний существует определенный предел величины такого смещения, что, вероятно, обуславливает постепенное замедление скорости ползучести на участке II (рис. 1).

Так как реальные образцы не являются идеально однородными по распределению компонентов композиции, степени проработанности материала при переработке, наличию примесей и, наконец, по геометрии, то распределение напряжения по объему образца также будет неоднородным. В местах перенапряжений предельная величина смещения структур будет достигнута раньше и в них начнется процесс локальной ориентационной перестройки с образованием своеобразных микрощеек, возможно таких, которые обнаруживаются на снимках реплик со сколов (рис. 6, б). В такой зоне образца концентрация микрощеек начнет расти, что обнаруживается по росту положительного двойного лучепреломления и не обратимости части набранной деформации. При достижении некоторой критической концентрации микрощеек в этой зоне образца начинается формирование макроскопической шейки, характеризующейся полной перестройкой структуры материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
2. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 448.
3. Абдианова Г. П. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1977, с. 887.
4. Штаркман Б. П., Лебедев В. П. В сб.: Получение и свойства ПВХ / Под ред. Зильбермана Е. Н. М.: Химия, 1968, с. 199.
5. Лебедев В. П., Окладнов Н. А., Шлыкова М. Н. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 495.
6. Цветков В. Н. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1977, с. 670.
7. Utsuo A., Stein R. S. J. Polymer Sci., A-2, 1967, v. 5, № 3, p. 583.
8. Глазковский Ю. В., Завьялов А. Н., Лебедев В. П., Окладнов Н. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 910.
9. Гузев В. В., Борт Д. М., Передереева С. И. Колloidн. ж., 1971, т. 33, № 3, с. 349.

Поступила в редакцию  
12.X.1980

## STRAIN CAPACITY OF POLYVINYL CHLORIDE IN CREEP CONDITIONS

*Pitchugina S. V., Lebedev V. P., Samarskaya N. I.,  
Batueva L. I., Razinskaya I. N., Slutsker A. I.*

### S u m m a r y

The creep and necking processes of PVC have been studied using the direct structural methods: birefringence, X-ray analysis, electronic microscopy. The relation of creep process with the fracture of supermolecular structure of a polymer is shown. The structural description of processes developing on various stages of PVC creep is proposed. It is shown that the structural transformations during PVC creep are based on the process of local orientational rearrangement accompanied by the formation of some micronecks. When some critical concentration of these micronecks is attained, the formation of macroneck begins accompanied by the fracture of supermolecular structure of the polymer including crystallites in the neck region.