

7. Danusso F., Moraglio G. Macromol. Chem., 1958, v. 28, № 2, p. 250.
8. Бялыницкая О. И., Тихомиров В. С., Серенков В. И. Производство и переработка пластических масс и синтетических смол, 1973, № 6, с. 38.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
28.IX.1981

УДК 541.64:539.3:547.458.82

О КРИТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПЛЕНОК ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А.,
Топтыгин Д. Я.

Изучение закономерностей ползучести и разрушения неориентированных пленок триацетатцеллюзы (ТАЦ) при инициировании процесса деструкции макромолекул перекисью бензоила (в области температур 378–393 К) показало [1], что, как и в случае капроновых волокон, деструктируемых УФ- и жесткой радиацией [2–4], общая деформация суммируется из упругой, включающей в себя мгновенную и запаздывающую составляющие ($\varepsilon_1 = \varepsilon_m + \varepsilon_s$), и необратимой деформации ε_2 , связанной с процессом разрушения.

Постоянная критическая величина $\varepsilon_{2 kp}$ равна произведению скорости необратимой ползучести $\dot{\varepsilon}_2$ на долговечность τ и составляет для капроновых волокон ($1,6 \pm 0,3$) % [2], а для пленок ТАЦ ($1,7 \pm 0,2$) % [1]. Значение скорости деформации $\dot{\varepsilon}_2$, как и долговечности, не зависит от величины вязкоупругой деформации ε_1 и соответствует процессу накопления поврежденности в полимере.

Цель настоящей работы – определение величины $\varepsilon_{2 kp}$ для неориентированных пленок ТАЦ, испытывающих химико-механическое разрушение в условиях непрерывной деструкции макромолекул под действием прямого фотолиза (нефильтрованный УФ-свет лампы ДРШ-500) и при фотосенсибилизации деструкции добавками перекиси бензоила и нафталина (УФ-свет с $\lambda > 300$ нм). Ранее для этих условий разрушения была установлена независимость кинетики деструкции ТАЦ от величины механического напряжения [5].

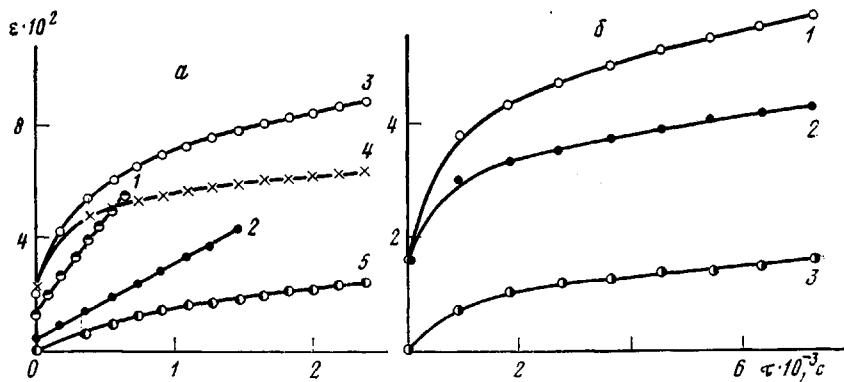
Методы очистки полимера ($M_v = 3,3 \cdot 10^5$, ацетатное число 62,5), добавок, приготовления образцов, измерения их долговечности и кривых ползучести приведены в работах [1, 5].

Типичные кривые ползучести $\varepsilon(t)$ для изученных условий химико-механического разрушения приведены на рисунке, а значения τ , $\dot{\varepsilon}_2$ и $\varepsilon_{2 kp}$ в таблице.

При комнатной температуре (295 К) после приложения нагрузки и мгновенного упругого деформирования пленок ТАЦ, не содержащих добавок, в условиях УФ-облучения практически сразу устанавливается постоянная скорость фотоиндуцированной необратимой ползучести $\dot{\varepsilon}_2$. Произведение $\dot{\varepsilon}_2$ на соответствующие значения τ не зависит от величины напряжения σ и составляет ($4,2 \pm 0,3$) % (таблица). В отсутствие УФ-облучения при действующих нагрузках процесс деформирования чистых пленок быстро останавливается по достижении полной величины ε_1 , составляющей не более $0,2\varepsilon_{2 kp}$. Вклад величины ε_s в ε_1 невелик в отсутствие УФ-воздействия и при УФ-облучении. Необратимая ползучесть, развивающаяся за время τ , процесса термофлуктуационного разрушения (для $\sigma < 9 \cdot 10^7$ Па), пренебрежимо мала по сравнению с величиной ε_2 . Опыты с задержкой момента подачи УФ-света на образец относительно момента

нагружения образца в пределах временного интервала $t \approx \tau$ не обнаружили существенного влияния этого фактора на величины τ и ε_2 .

В присутствии добавок перекиси бензоила и нафталина у пленок ТАЦ наблюдается наряду с мгновенной значительная вязкоупругая деформация, характеризующаяся длительным периодом релаксации скорости (рисунок, а, кривая 4; рисунок, б, кривая 2). При этом суммарная величина ε_1 существенно превышает значение ε_1 , наблюдаемое для чистых пленок ТАЦ, так что скорость ползучести складывается из уменьшающейся во времени $\dot{\varepsilon}_3$ и скорости термофлуктуационного разрушения, которая, как известно [2], постоянна вплоть до момента термофлуктуационного разрушения.



Кривые ползучести пленок ТАЦ на воздухе при 295 К. а: 1, 2 – при облучении нефильтрованным светом, $\sigma \cdot 10^{-7} = 6,8$ (1) и $3,5$ Па (2); 3 – при облучении фильтрованным светом с $\lambda > 300$ нм, концентрация перекиси бензоила 0,38 моль/кг, $\sigma \cdot 10^{-7} = 8,8$ Па; 4 – без облучения при той же концентрации перекиси бензоила и напряжении; 5 – результат вычитания кривой 4 из кривой 3; б: 1 – при облучении фильтрованным светом с $\lambda > 300$ нм, 2 – без облучения, 3 – результат вычитания кривой 2 из кривой 1; концентрация нафталина 0,08 моль/кг, $\sigma \cdot 10^{-7} = 7,3$ Па

Обнаруженное влияние добавок сенсибилизаторов на характер кривых ползучести пленок ТАЦ в отсутствие УФ-облучения свидетельствует об их структурно-модифицирующей активности, увеличивающей подвижность матрицы ТАЦ.

При возбуждении УФ-светом добавок перекиси бензоила и нафталина увеличивается скорость ползучести пленок (рисунок, а, кривая 3; рисунок, б, кривая 1) и период ее релаксации, свидетельствующие о дополнительном увеличении подвижности матрицы нагруженного полимера вследствие сенсибилизации деструкции макромолекул. Возрастание суммарной скорости ползучести пленок в условиях фотосенсибилизированной деструкции макромолекул в общем случае связано с ускорением необратимого процесса повреждения полимера [2] и с изменением параметров вязкоупругой деформации – податливости и скорости структурной релаксации [6]. Полная релаксирующая деформация связана, таким образом, с процессами разрушения и вязкоупругого деформирования структурных элементов стеклообразного полимера (еще не поврежденных, повреждающихся и уже поврежденных).

Структурно-физическое влияние сенсибилизаторов, как уже отмечалось, увеличивает долю вязкоупругой деформации, затрудняя выделение необратимой ползучести ε_2 . Однако при комнатной температуре разностные кривые, полученные вычитанием (рисунок, а, кривая 5; рисунок, б, кривая 3), свидетельствуют о достижении периода стабилизации скорости ползучести. Расчет показал, что произведение стабилизированной скорости ползучести на величину долговечности соответствующего образца в системе

ме с нафталином равно $(1,0 \pm 0,2)\%$, а с перекисью бензоила $(1,7 \pm 0,2)\%$. В области температур выше комнатной вклад деформации с релаксирующей скоростью значительно возрастает, не давая возможности определить величину $\dot{\varepsilon}_2$. Существенно, однако, что определяемые значения τ соответствуют при фиксированной температуре единим изотермам разрушения независимо от степени завершенности вязкоупругой деформации. Этот факт наглядно свидетельствует о независимости процессов вязкоупругого деформирования и разрушения полимера.

Характерно, что величина $\varepsilon_{2\text{kp}}(1,7 \pm 0,2)\%$, полученная при комнатной температуре для пленок с перекисью бензоила, совпадает с величиной, определенной ранее при 378–393 К [1], т. е. она характерна для данной системы в широком интервале температур.

Величины критической деформации пленок ТАЦ в условиях химико-механического разрушения

Добавка	Метод инициирования разрушения	Концентрация добавки, моль/кг	T, K	$\sigma \cdot 10^{-7}$, Па	$\tau \cdot 10^{-3}$, с	$\dot{\varepsilon}_2 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$\varepsilon_{2\text{kp}} \cdot 10^2$	$\bar{\varepsilon}_{\text{kp}}^{**}$, %
–	$h\nu$	–	295	2,9	1,7	24	4,0	$(4,2 \pm 0,3)$
				3,5	1,55	26	4,1	
				4,1	1,21	37	4,4	
				6,8	0,65	60	3,9	
				8,4	0,43	98	4,2	
Перекись бензоила	$h\nu$ $\lambda > 300$ нм	0,38	295	4,5	10,1	1,65	1,7	$(1,7 \pm 0,2)$
				5,3	8,2	2,1	1,7	
				7,5	5,0	3,0	1,5	
				7,8	3,3	4,9	1,6	
				8,6	2,2	6,5	1,4	
				8,8	2,4	6,5	1,5	
				6,3	11,1	0,8	0,9	
				7,1	7,9	1,0	0,8	
				7,2	6,6	1,1	0,7	
Нафталин	$h\nu^*$ $\lambda > 300$ нм	0,078	306	7,3	7,8	1,0	0,8	$(1,0 \pm 0,2)$
				9,3	4,2	2,8	1,2	
				7,5	7,8	1,2	0,9	
				8,4	6,3	1,4	0,9	
				9,5	3,8	1,7	0,6	
			295	7,8	5,0	2,5	1,25	
				8,6	3,1	3,1	1,0	
				8,8	2,6	3,7	1,0	
				9,0	4,3	2,2	1,0	

* Опыты проводили с разными лампами ДРШ-500.

** Среднее значение.

Надо отметить, что долговечность пленок с добавками сенсибилизаторов в условиях УФ-облучения заметно увеличивается в том случае, если УФ-облучение подается на образец не сразу с нагрузением, а после протекания вязкоупругой деформации. Этим пленки с добавками существенно отличаются от пленок чистого ТАЦ, для которых, как отмечалось, время выдержки под нагрузкой не влияет существенно на долговечность при последующем облучении. Обнаруженное различие обусловлено, по-видимому, ориентационным упрочнением структуры, практически отсутствующим в чистом полимере.

Существенно, что критический характер деформации разрушения в наблюдаемых случаях не вытекает из физических и химических свойств макромолекул, их связей и кинетики деструкции. Он обусловлен, следовательно, особенностями строения стеклообразной полимерной матрицы, ха-

рактеризующейся, как известно, большим разнообразием структурных уровней [7].

Критическая степень повреждения матричного каркаса достигается не простым суммированием непрерывно сенсибилизируемых разрывов химических связей, а путем протекания сложной цепочки структурно-физических актов, охватывающей множество структурных единиц от химической связи до макроскопической магистральной трещины.

Существование структурно обусловленного критического параметра $\varepsilon_{2\text{кр}}$ в определенном смысле возвращает нас к давним представлениям Мергетройда о двухфазности стеклообразных систем. Эти системы [8] должны включать в себя вязкие структурные элементы, сопротивляющиеся в течение некоторого времени внешней нагрузке, и упругие элементы структуры, разрушающиеся хрупко при нагружении их до предела прочности в ходе структурной релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михеев Ю. А., Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1041.
2. Регель В. Р., Черный Н. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 6, с. 925.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
4. Степанов В. Ф., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. Физ.-хим. механика материалов, 1969, т. 5, № 3, с. 305.
5. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Рогова Л. С., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 386.
6. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Слонимский Г. Л. В кн.: Тез. кратких сообщений Международного симпозиума по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978, т. 4, с. 5.
7. Белоконь З. С., Скоробогатова А. Е., Грибкова Н. Я., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Козлов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2772.
8. Murgatroyd J. B. Natur, 1944, v. 154, p. 51.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1981