

УДК 541.64:539.3

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИКРОРАСТРЕСКИВАНИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ЖИДКИХ СРЕДАХ

*Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Бородулина Т. А.,
Заварова Т. Б., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.,
Козлов П. В.*

Изучен процесс возникновения и роста микротреции при деформировании ПВХ и его смесей с ПММА и привитым сополимером метилметакрилатбутадиенстиrola в среде этилового спирта. Исследования проведены при растяжении с постоянной скоростью или под действием постоянной нагрузки. Полученные распределения микротреции по скоростям роста и данные по числу микротреции проанализированы с учетом возникающей в смесях микрогетерогенной структуры.

Абсорбционно-активная среда существенно влияет как на механизм деформирования, так и на физико-механические свойства полимеров, деформированных в таких средах. В настоящее время имеется значительное число работ, посвященных этому вопросу [1–3]. Но процессы деформирования пленочных изделий из смесей полимеров в адсорбционно-активных средах, которые находят в последнее время широкое практическое применение, по-прежнему остаются мало исследованной областью механики полимеров. В имеющихся работах по изучению поведения таких изделий в адсорбционно-активных жидкостях свойства их, как правило, не сопоставляются со свойствами соответствующих гомополимеров, поэтому трудно сделать однозначные выводы о влиянии второго вводимого полимера на поведение полимерной смеси в адсорбционно-активной среде [4–6].

Деформирование полимеров в адсорбционно-активных средах сопровождается возникновением и развитием большого числа специфических микротреций. В настоящее время установлена четкая взаимосвязь между механическими характеристиками полимера в среде и возникновением и скоростью роста микротреции при растяжении в среде с постоянной скоростью [7–11] или при деформировании в условиях ползучести [12, 13]. Как из динамометрической кривой растяжения полимера в адсорбционно-активной среде [9, 10] или из кривой ползучести [12] можно судить о некоторой средней скорости роста микротреции, так и на основании микроскопических исследований по числу и скорости роста микротреции можно предсказать механические характеристики полимера в среде.

Такой подход к изучению процесса микрорастрескивания с одновременным исследованием и сопоставлением числа и скорости роста микротреции с механическими характеристиками полимера в адсорбционно-активной среде и был применен к пленкам из смесей полимеров. В данной работе исследовано возникновение и рост микротреции, а также механические характеристики ПВХ и его смесей с жестким стеклообразным ПММА и с каучуковым модификатором — привитым сополимером метилметакрилатбутадиена со стиролом (МБС) при деформировании в адсорбционно-активных средах. Представляет особый интерес кинетическое исследова-

Рис. 1. Зависимость эффективности действия среды от состава полимерной смеси: 1 — ПВХ + ПММА, 2 — ПВХ + МБС

Рис. 2. Распределение количества микротрещин по линейной скорости роста ПВХ (1) и ПВХ + ПММА (2) и ПВХ + МБС (3)

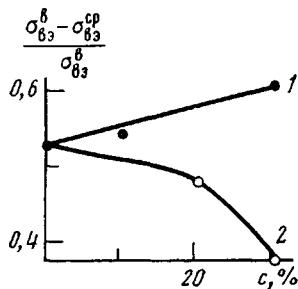


Рис. 1

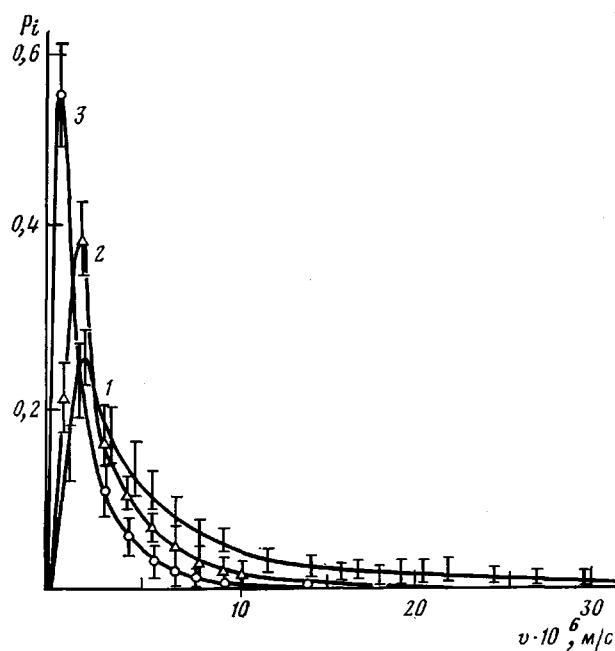


Рис. 2

ние процесса микрорастескивания для смеси ПВХ — МБС, обладающей повышенной ударной вязкостью при испытаниях на воздухе по сравнению с чистым ПВХ [14].

Условия смешения и формования ПВХ и его смеси с 30 вес.% МБС и смеси с 30 вес.% ПММА аналогичны описанным в работе [14]. Механические испытания проводили на образцах, вырубленных в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части 6×22 мм. Толщина пленок 100–120 мкм. Приборы для проведения растяжения с постоянной скоростью ($v=\text{const}$) и деформирования в условиях ползучести при постоянном напряжении ($\sigma=\text{const}$) с одновременным фиксированием длины микротрещин в оптический микроскоп описаны в работах [10, 15]. Растяжение образцов проводили с постоянной скоростью $8,0 \cdot 10^{-6}$ м/с. Величина напряжения в экспериментах по ползучести составляла 23,5 МПа. Растяжение образцов осуществляли до 50%-ной деформации. В качестве адсорбционно-активной среды был выбран абсолютизованный этиловый спирт. Методика построения кривых распределения по скоростям роста микротрещин описана в работе [15].

При деформировании полимеров в адсорбционно-активной среде в области малых скоростей растяжения наблюдается значительное снижение предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$. В связи с этим эффективность действия среды можно приближенно оценивать по изменению $\sigma_{\text{вз}}^{\text{ср}}$ (в среде) по сравнению с $\sigma_{\text{вз}}^{\text{в}}$ (на воздухе): $(\sigma_{\text{вз}}^{\text{в}} - \sigma_{\text{вз}}^{\text{ср}})/\sigma_{\text{вз}}^{\text{в}}$. Из данных, представленных на рис. 1, следует, что для смеси ПВХ с ПММА эффективность действия среды увеличивается, введение же сополимера МБС приводит к снижению эффективности действия среды. Аналогичное влияние каучукового наполнителя на эффективность действия адсорбционно-активной среды по снижению предела вынужденной эластичности и по уменьшению критической скорости деформирования, выше которой среда перестает уменьшать $\sigma_{\text{вз}}$ полимера, наблюдали в работе [16].

Механические характеристики полимера при его деформировании в среде связаны с числом и скоростью роста возникающих микротрещин [7–12]. Поэтому данные по эффективности действия адсорбционно-активных сред необходимо сопоставить с числом возникающих микротрещин и их скоростью роста.

При исследовании процесса микрорастескивания таких полимеров, как поликарбонат [17] и ПЭТФ [10], было установлено, что возникающие при деформировании полимеров в жидких средах микротрешины имеют различные скорости роста. В работах [10, 12] проанализировано распределение

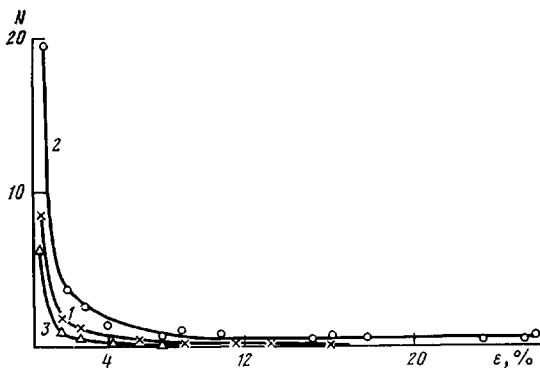


Рис. 3

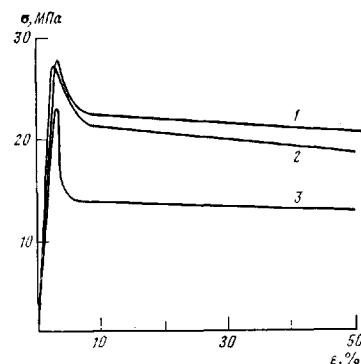


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость количества возникающих микротрещин (на 1 мм длины образца) от величины деформации для ПВХ (1), ПВХ+ПММА (2) и ПВХ+МБС (3)

Рис. 4. Динамометрические кривые ПВХ (1), ПВХ+ПММА (2) и ПВХ+МБС (3)

ние микротрещин по их скоростям роста в зависимости от условий деформирования. Наличие распределения по скоростям роста связано с микродефектностью и микронеоднородностью полимеров. При использовании смесей полимеров изменяется исходная структура, что создает дополнительную концентрацию внутренних напряжений на границе раздела фаз. Для смесей ПВХ с МБС четко установлена двухфазная структура этой смеси, причем ПВХ образует матрицу, а МБС находится в виде дисперсной фазы [14, 18]. Смеси ПВХ с ПММА хоть и относятся к классу частично совместимых полимеров, однако при данной концентрации ПММА также являются двухфазными с преобладанием концентрацией ПММА в дисперсной фазе [19, 20].

Рассмотрим распределения микротрещин по скоростям роста (рис. 2) для ПВХ (кривая 1) и его смесей с ПММА (кривая 2) и с каучуковым модификатором МБС (кривая 3), полученные при растяжении с постоянной скоростью в среде этилового спирта. Прежде всего следует отметить, что вид распределения совпадает с распределением, приведенным в работе [10] для ПЭТФ. Распределение микротрещин по скоростям роста асимметрично по форме, сильно вытянуто в область больших скоростей и имеет четко выраженный максимум, соответствующий наиболее вероятной скорости роста микротрещин. Так же как и для ПЭТФ, наибольшая часть микротрещин в ПВХ и его смесях возникает в первый момент растяжения при малых деформациях, и при дальнейшем растяжении число микротрещин резко уменьшается (рис. 3).

Сравнивая процесс микрорастескивания при растяжении ПВХ и его смеси с ПММА в среде с постоянной скоростью, можно видеть, что введение ПММА приводит к увеличению количества микротрещин N , рассчитанного на 1 мм длины образца (рис. 3, кривая 2, таблица). Распределение микротрещин по скоростям роста для смеси ПВХ с ПММА затрагивает больший интервал скоростей, что указывает на расширение области дефектности и неоднородности материала. Значения наиболее вероятной линейной скорости роста микротрещин v_n почти не изменяются при введе-

Зависимость количества микротрещин и скорости их роста от природы полимерной смеси и условий деформирования

Полимер	N	$v_n \cdot 10^4, \text{ м/с}$	Полимер	N	$v_n \cdot 10^4, \text{ м/с}$
ПВХ	23,3/16,3	1,5/0,005	ПВХ + МБС	15,8/19,2	0,625/1,255
ПВХ + ПММА	35,2/18,2	1,5/0,045			

Примечание. В числителе — при $v = \text{const}$, в знаменателе — при $\sigma = \text{const}$.

нии ПММА в ПВХ. Таким образом, увеличение эффективности действия среды для смеси ПВХ с ПММА по сравнению с чистым ПВХ сопровождается увеличением числа возникающих микротрецин и расширением кривой распределения в сторону больших скоростей роста.

Теперь сравним поведение ПВХ и его смеси с каучуковым модификатором МБС. Число микротрецин уменьшается при введении МБС в ПВХ (рис. 3, кривая 3, таблица), несмотря на увеличение неоднородности из-за формирования двухфазной структуры смеси [14, 18]. Распределение микротрецин по скоростям роста сужается, а наиболее вероятная линейная скорость v_n роста микротрецин уменьшается при введении МБС.

Таким образом, для смеси, эффективность действия среды которой уменьшается по сравнению с чистым ПВХ, характерны меньшее число микротрецин и более низкая скорость их роста. Следовательно, эффективность действия среды является некоторой суммарной характеристикой числа возникающих при растяжении микротрецин и их скоростей роста.

Анализируя процесс микрорастескивания смесей ПВХ с МБС и ПММА при растяжении с постоянной скоростью необходимо учитывать тот факт, что растяжение осуществляется при разном уровне напряжения. На рис. 4 приведены динамометрические кривые растяжения ПВХ и его смесей с ПММА и с МБС. Значения $\sigma_{\text{вз}}$ и напряжение стационарного деформирования $\sigma_{\text{ш}}$ для ПВХ и его смеси с ПММА имеют близкие значения, в то время как динамометрическая кривая для смеси ПВХ с МБС лежит в области более низких напряжений. Вместе с тем, как это было неоднократно показано при исследовании скоростей роста единичных микротрецин [21–25] и наиболее вероятной скорости роста большого числа микротрецин, скорость роста микротрецин и общее число микротрецин являются чрезвычайно чувствительными параметрами к величине напряжения, при котором происходит деформирование полимера.

Чтобы исключить влияние напряжения на микрорастескивание при сравнении поведения ПВХ и его смесей в средах, деформирование осуществляли при $\sigma = \text{const}$. На рис. 5 приведены распределения микротрецин по скоростям роста при деформировании в среде в условиях ползучести под действием постоянного напряжения 23,5 МПа, лежащего между $\sigma_{\text{вз}}$ и напряжением стационарного деформирования для ПВХ при растяжении его с $v = \text{const}$. Так же как и при деформировании в среде при $v = \text{const}$ скорости роста отдельных микротрецин различны и форма кривой распределения микротрецин по скоростям роста не меняется.

Из распределений микротрецин по скоростям роста были определены наиболее вероятные линейные скорости роста микротрецин; кроме того, оценивали общее число возникающих микротрецин для ПВХ и его смесей (таблица). Число возникающих микротрецин и их скорости роста уменьшаются и при деформировании в среде под действием постоянного напряжения. Это можно объяснить тем, что в начальный момент деформации напряжение, возникающее в ПВХ при деформировании в среде с постоянной скоростью, выше, чем напряжение в условиях ползучести, а большая часть микротрецин возникает в ПВХ и в смесях именно в этот момент (рис. 3). Более высокое напряжение приводит к большему числу микротрецин и к более высокой наиболее вероятной линейной скорости роста микротрецин.

Рассмотрим, как оказывается на процесс микрорастескивания в режиме постоянной нагрузки введение в ПВХ второго полимера – стеклообразного ПММА. Из рис. 5 и таблицы следует, что при введении ПММА в ПВХ происходит увеличение v_n и N . Так же как при растяжении в среде с постоянной скоростью, увеличение N , вероятно, связано с большей по сравнению с ПВХ микронеоднородностью двухфазной смеси ПВХ с ПММА. Соотношение между результатами, полученными по числу микротрецин и их наиболее вероятными линейными скоростями роста, для смеси ПВХ с ПММА в двух различных режимах нагружения примерно такое же, как для ПВХ, поскольку выбранное значение постоянного напряжения (23,5 МПа) также лежит между $\sigma_{\text{вз}}$ для смеси ПВХ с ПММА (27,2 МПа) и $\sigma_{\text{ш}}$ (19 МПа).

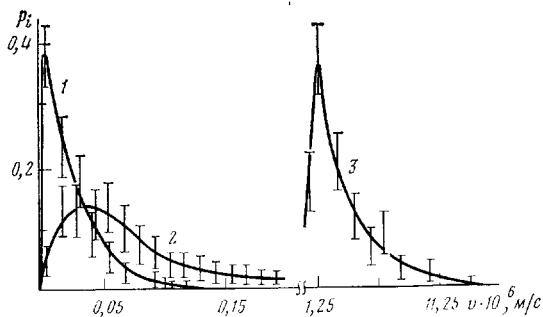


Рис. 5. Распределение микротрещин по линейным скоростям роста для ПВХ (1), ПВХ+ПММА (2) и ПВХ+МБС (3) при приложении постоянного напряжения $\sigma=23,5$ МПа

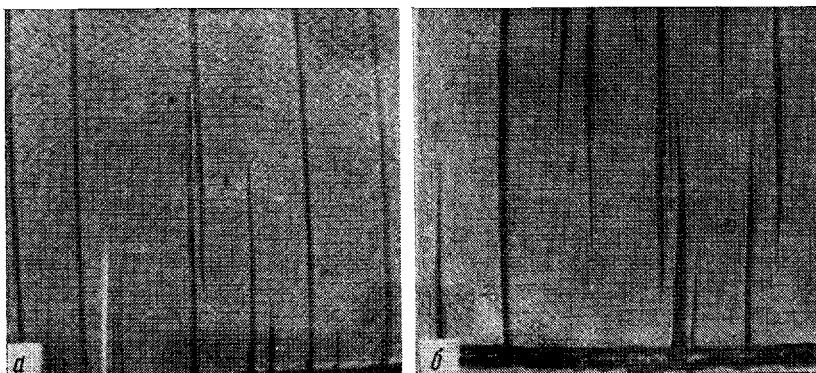
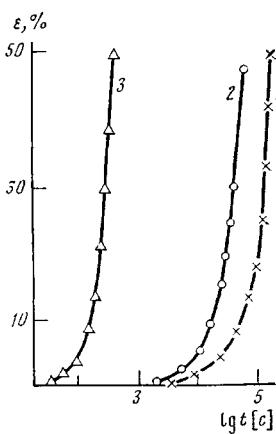


Рис. 6. Микрофотографии микротрещин, возникающих в ПВХ+МБС при растяжении с постоянной скоростью $v=8,0 \cdot 10^{-6}$ м/с (а) и при деформировании под действием постоянного напряжения $\sigma=23,5$ МПа (б)

Сравнение распределения по скоростям роста для ПВХ и его смеси с каучуковым модификатором МБС при растяжении под действием постоянного напряжения в спирте показывает, что имеет место поведение, противоположное наблюдаемому при растяжении с постоянной скоростью (рис. 2, кривые 1, 3 и рис. 5, кривые 1, 3). Увеличивается количество возникающих микротрещин при введении МБС в ПВХ (таблица), что не противоречит предположению об увеличении неоднородности полимера при формировании двухфазной структуры в смеси, хотя, исходя из литературных данных, можно было ожидать более резкого увеличения количества микротрещин, поскольку введение каучуковых частиц в стеклообразные полимеры приводит к образованию большого числа микротрещин при деформировании на воздухе [26]. Наибольшие изменения претерпевают значения v_n : они становятся на несколько порядков выше для смеси ПВХ с МБС. Микротрещины, возникающие в ПВХ и в смеси ПВХ с МБС, имеют разную форму (рис. 6). Если микротрещины для ПВХ являются тонкими и прямыми, то микротрещины для смеси ПВХ с МБС имеют большую ширину в основании или большее раскрытие и выглядят клинообразно. Края микротрещин, возникающих в смеси ПВХ с МБС, неровные, а распространение вершины микротрещины часто отклоняется от прямолинейного пути. Кроме того, увеличение числа микротрещин для смеси ПВХ с МБС приводит к часто наблюдаемому слиянию микротрещин друг с другом.

Механические характеристики ПВХ и его смесей при деформировании в среде при $\sigma=\text{const}$ полностью согласуются с наблюдаемым процессом микрорастягивания. Чем больше количество микротрещин и чем выше скорости их роста, тем больше скорость развития деформации в исследуемых полимерах. На рис. 7 приведена зависимость деформации от времени

Рис. 7. Зависимость величины деформации от длительности приложения напряжения (23,5 МПа) в этиловом спирте для ПВХ (1), ПВХ+ПММА (2) и ПВХ+МБС (3)



приложения нагрузки для ПВХ и его смесей. Время, за которое образец деформируется на 100%, увеличивается в ряду ПВХ+МБС, ПВХ+ПММА, ПВХ в соответствии с наблюдаемым уменьшением скорости роста микротрещин и их количества (таблица).

Итак, проведенные в режиме $\sigma=\text{const}$ исследования позволили выявить вклад вводимого в ПВХ второго полимера в процесс микрорастескивания. По сравнению с ПВХ в смесях ПВХ с ПММА и ПВХ с МБС при деформировании возникает большее количество микротрещин, происходит резкое увеличение (особенно для смеси ПВХ с МБС) скорости их роста и вследствие этого увеличение скорости развития деформации.

Сравнение результатов, полученных при деформировании в среде при $v=\text{const}$ и при $\sigma=\text{const}$, показало, что введение каучуковых частиц может приводить как к уменьшению, так и к увеличению скорости роста и количества микротрещин. Все зависит от уровня реализуемых в полимере напряжений, и в зависимости от условий деформирования можно получить различные результаты по скоростям роста микротрещин, их количеству и степени раскрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. P. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
2. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975.
3. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980.
4. Mai Y. W. J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 2, p. 303.
5. Mai Y. W., Atkins A. J. J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 3, p. 677.
6. Iisaka K., Shibayama K. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, p. 2113.
7. Brown N., Fisher S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 7, p. 1315.
8. Brown N. Phil. Mag., 1975, v. 32, № 5, p. 1041.
9. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 213.
10. Волынский А. Л., Смирнов В. Д., Сточес Р. Н., Герасимов В. И., Алекскеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 940.
11. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2357.
12. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 388.
13. Brown N., Metzger B. D., Imai Y. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 6, p. 1085.
14. Заварова Т. Б., Вишневская И. Н., Батуева Л. И., Потепалова С. Н., Савельев А. П., Малинский Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 3, с. 234.
15. Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Сточес Р. Н., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1785.
16. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Заварова Т. Б., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед., А, 1977, т. 19, № 4, с. 945.
17. Kitagawa M., Motomura K. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 10, p. 1979.
18. Haaf F., Breuer H., Stabenow J. Angew. Makromolek. Chem., 1977, B. 58/59, S. 95.
19. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Батуева Л. И., Тывес Б. С., Шлыкова М. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1860.

20. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1664.
21. Williams J. G., Marshall G. P., Graham J. D., Zichy E. L. Pure Appl. Chem., 1974, v. 39, № 2, p. 275.
22. Graham J. D., Wolliams J. G., Zichy E. L. Polymer, 1976, v. 17, № 5, p. 439.
23. Kramer E. J., Bubeck R. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1195.
24. Kramer E. J. Develop. Polymer Fract. London, 1979, v. 1, p. 55.
25. Marshall G. P., Culver L. E., Williams J. G. Proc. Roy. Soc. A, 1970, v. 319, p. 165.
26. Бакиев К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, т. 178.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3.VI.1983

KINETIC STUDY OF CRAZING DURING DEFORMATION OF BLENDS ON THE BASIS OF POLYVINYL CHLORIDE IN LIQUID MEDIA

*Yarysheva L. M., Pazukhina L. Yu., Borodulina T. A.,
Zavarova T. B., Volynskii A. L., Bakeev N. F., Kozlov P. V.*

Summary

The process of formation and growth of crazes during deformation of PVC and its blends with PMMA and graft methyl methacrylate – butadiene – styrene copolymer in ethanol medium has been studied. The studies were performed for stretching with the constant rate and strain under the action of constant load. The obtained distributions of crazes according rates of growth and data on the number of crazes were analysed taking into account the microheterogeneous structure arising in blends.