

4. *Spiewak L. L., Iwanschev S. S., Iwanscheva N. I., Chajkin S. J., Grigorev W. A.* Plast und Kautchuk, 1982, № 1, S. 12.
5. Дубинина Л. М., Америк В. В., Кренцель Б. А., Петрова В. В., Кошевник А. Ю. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 12, с. 2667.
6. Дубинина Л. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1981, 147 с.
7. Пасынкович С. Успехи химии, 1972, т. 16, № 7, с. 1208.
8. Cheellini Emo, Nocci Roberto, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 2, p. 493.
9. Помогайло А. Д., Байшиганов Е., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1981, 23, № 1, с. 220.
10. Matsumura K., Fukumoto O. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 2, p. 471.
11. Конн Е. П., Михайловичева О. С., Миловская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2653.
12. Харламова Е. Н., Гурьянова Е. Н., Словохотова Н. А. Ж. общ. химии, 1967, № 37, с. 303.
13. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. 615 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27.IV.1983

УДК 541.64 : 539.3

ОБ ОРИЕНТАЦИОННОМ УПРОЧНЕНИИ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Зуев Ю. С.

Роль молекулярной ориентации в изменении прочности подробно исследована для жестких полимеров [1, 2]. Возможность применения общих представлений о молекулярной ориентации к эластомерам подтверждается качественным различием их сопротивления разрушению при предельном растяжении (т. е. при сильном развитии молекулярной ориентации) и при ограниченных или малых деформациях, когда молекулярная ориентация практически отсутствует [3]. Вместе с тем исследование анизотропных с закрепленной ориентированной структурой резин, а также исследование прочностных свойств изотропных резин при разной степени растяжения позволило обнаружить новое явление — их всестороннее упрочнение при одноосном растяжении [3, 4]. Оно заключается в том, что во многих случаях у ряда одноосноориентированных резин прочностные свойства возрастают как параллельно, так и перпендикулярно направлению ориентации.

Этот эффект наблюдался при определении сопротивления разрезанию одноосно-растянутых резин (до 30–200%) из СКЭП, СКБ, фторкаучука, бутил-каучука (увеличение времени до разрезания τ при постоянной нагрузке P по сравнению с нерастянутым образцом до 10 раз) [4]; резиновых смесей из нитрильного каучука СКН-40М (увеличение в 3–4 раза) [5]; сопротивления многократным деформациям резин из СКН-26 (в 1,5–2 раза) [6]; разрывной прочности резин из НК и бутадиен-стирольного каучука (в 1,5–2 раза) [7]; сопротивления истиранию по сетке резин из наирита + СКН-18, из СКН-40 (в 10 раз) [6]. Рост сопротивления разрезанию резин вдоль направления ориентации сопровождался увеличением усилий поперечного сжатия растянутого образца [8]. Кроме того, наблюдалось изменение других свойств, связанных с прочностью: снижение температуры хрупкости анизотропной резины из ДСТ-30 на 10–40° [3], возрастание вязкости однооснорастянутых смесей из СКН-40М (в 2–3 раза) [5] и замедление релаксационных процессов в резинах из этого каучука [9].

У жестких полимеров, в соответствии с теорией [1], прочность вдоль направления ориентации возрастает, а прочность перпендикулярно направлению ориентации уменьшается. Возможной причиной такого различия между эластичными и жесткими полимерами может быть возрастание

межчастичных взаимодействий в эластомерах при растяжении и отсутствие такого возрастания в жестких полимерах. Об этом свидетельствует разное изменение объема при растяжении эластомеров и жестких полимеров. Известно, что даже малые его изменения существенно влияют на прочность [10]. Для большинства эластомеров принимают неизменность объема. В этом случае растяжение, сопровождающее уменьшением поперечного сечения и сближением молекулярных цепей, должно приводить к увеличению межчастичных взаимодействий [2]. У жестких полимеров объем при растяжении увеличивается [11], и эффект упрочнения наблюдаться не будет, что подтверждается применимостью модели невзаимодействующих элементов для описания экспериментальной зависимости их прочности от степени вытяжки [1].

Рассмотрим, удовлетворяет ли кривая зависимости прочности P эластомеров от удлинения λ описанию с помощью модели, в которой не учитываются межчастичные взаимодействия и их возрастание с растяжением. Прямым путем кривая $P=f(\lambda)$ в высокоэластическом состоянии при одной температуре и заданной скорости растяжения получена быть не может, ибо этим условиям соответствует только одно значение P при определенном λ . Кривая $P=f(\lambda)$ может быть, однако, получена косвенным путем. Смит [12] установил возможность температурно-временной суперпозиции прочности резин, являющейся следствием связи между прочностными и релаксационными свойствами эластичных материалов [13, 14]. Использование температурно-временной суперпозиции позволяет по результатам испытаний при различных удлинениях, приведенных к одной температуре, получить зависимость прочности от удлинения — «огибающую разрывов» (ОР) ¹ в широком диапазоне удлинений. Оценим, насколько удовлетворяет ОР описанию упрочнения в зависимости от степени ориентации аналогично тому, как это делалось для жестких полимеров. С этой целью кривую ОР сопоставляли с зависимостью

$$N_\lambda = 2,5\lambda(\lambda - \frac{3}{2})/(\lambda - 1) \quad (1)$$

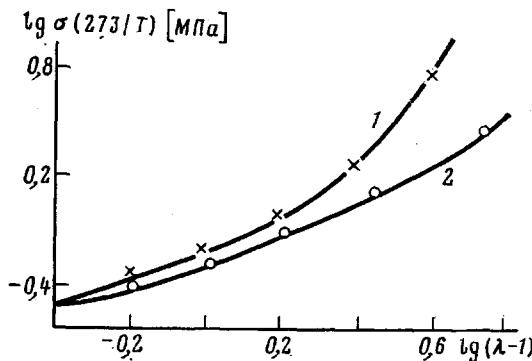
(N_λ — упрочнение при λ -кратном растяжении), выведенной для упрочнения резин, происходящего в результате ориентации при растяжении, исходя из модели невзаимодействующих пружин [3]. В отличие от модели, использованной для описания процесса упрочнения в твердом полимере [1], когда в качестве первичных элементов модели использовали стержни, для описания этого процесса в высокоэластическом материале в качестве модели были взяты пружины, меняющие по мере растяжения не только свою ориентацию, но и длину и плотность упаковки, что приводило к более сильной зависимости прочности от степени вытяжки, чем в случае стержней.

Применимость выбранной модели подтверждается тем, что использование выражения (1), введенного в экспоненциальную зависимость долговечности от напряжения для учета изменения структуры резины при действии на нее разных напряжений, позволило качественно правильно описать временную зависимость прочности резин, одной из причин сложного экстремального характера которой является их ориентационное упрочнение [3]. Однако количественное сопоставление кривой ОР [10] с зависимостью (1) (рисунок) для резины из фторкаучука, на которой наблюдалось всестороннее упрочнение, показывает, что ОР с ростом λ меняется сильнее, чем следует из уравнения (1). Это свидетельствует о том, что для правильного описания ориентационного упрочнения эластомера при модельном подходе необходимо учитывать взаимодействия между элементами структуры и их увеличение с ростом деформации. Это подтверждается и экспериментальными данными, показывающими, что при растяжении этого вулканизата происходит уменьшение свободной энергии [15]. Это свидетельствует о росте межчастичных взаимодействий [3].

¹ Речь идет о части кривой, для построения которой используют температуры, удаленные от I_c .

Следствие роста межчастичных взаимодействий при растяжении эластомеров и отсутствие его у жестких полимеров — разная форма кривых зависимости прочности этих полимеров от степени вытяжки. У жестких полимеров рост прочности с увеличением степени вытяжки замедляется [1, 2], у эластичных ускоряется [12]. Это различие не может быть приписано только пластической деформации линейных жестких полимеров, развивающейся при их вытяжке, так как такую же форму кривой имеют резины в застеклованном состоянии, предварительно растянутые до разной степени в высокоэластическом состоянии [16], а в этом случае пластическая деформация не происходит.

Возрастание межчастичных взаимодействий при ориентации эластомеров должно в первую очередь увеличивать прочность, определяемую этими.



Огибающая разрывов для вулканизата Viton A [10], наблюдаемая экспериментально (1) и рассчитанная теоретически (2)

взаимодействиями, т. е. при их растяжении перпендикулярно направлению ориентации. Это может приводить к всестороннему упрочнению при одноосной ориентации. Всестороннее упрочнение наблюдается однако не на всех эластомерах. Для его проявления, по-видимому, нужен определенный уровень возрастания межчастичных взаимодействий при растяжении. Это, например, наблюдается у вулканизатов СКЭП, для которых доля энергетической силы от общей больше, чем $-0,5$ [10].

Наличие глобулярной структуры в эластомерах способствует проявлению всестороннего упрочнения. Рассмотрение моделей полимера даже с невзаимодействующими между собой элементами структуры (линейными и глобулярными) показывает, что при растяжении в случае глобулярной структуры должно быть значительно меньшее разупрочнение вдоль направления ориентации, чем для линейных элементов [17]. Аномальная температурная зависимость модуля упругости резин из глобулярных каучуков [18] (его уменьшение с ростом температуры), устойчивость глобул при деформации резин вплоть до разрушения [19] позволяет понять сравнительно большой вклад энергетической силы (до 0,4–0,6) в общую силу сопротивления растяжению таких резин и уменьшение внутренней энергии [15] при растяжении.

Прямые данные о наличии глобулярной структуры имеются для фторкаучука [20], для которого характерно всестороннее упрочнение. Наличие глобул, остающихся в разной степени после механической переработки, можно предполагать у каучуков, полученных методом эмульсионной полимеризации (СКС, СКН) и НК, для которых не во всех случаях наблюдается всестороннее упрочнение. Наконец, прямая проверка этих представлений на вулканизатах бутилкаучука показала [4], что в пленках с преобладающей глобулярной структурой (полученных из раствора в бензоле) наблюдается всестороннее упрочнение при разрезании (более того, время

до разрезания τ вдоль направления ориентации в 5 раз больше, чем при разрезании поперек направления ориентации, и в 10 раз больше, чем для изотропного образца). В пленках с преобладающей фибрillярной структурой (полученных из раствора в четыреххлористом углероде) всестороннее упрочнение отсутствует: при разрезании пленки, растянутой на 30% в направлении, перпендикулярном ориентации, τ возрастает в 3 раза по сравнению с изотропным образцом, при разрезании в направлении, параллельном ориентации, τ уменьшается в 5 раз.

Таким образом, особенности деформационного поведения сплошных эластомеров, соответствующие возрастанию межчастичных взаимодействий по мере их удлинения, приводят к возможности появления всестороннего упрочнения при их одноосной ориентации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hsiao C. C. J. Polymer Sci.*, 1960, v. 44, № 143, p. 71.
2. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров.* Л.: Химия, 1976, с. 288.
3. *Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации.* М.: Химия, 1980, с. 288.
4. *Зуев Ю. С., Комоликова А. П. Высокомолек. соед. А.* 1976, т. 18, № 7, с. 1503.
5. *Зуев Ю. С., Синичкина Ю. А. Каучук и резина,* 1977, № 5, с. 33.
6. *Зуев Ю. С., Борщевская А. З., Каменская Г. Г., Хотимский М. Н. Каучук и резина,* 1980, № 3, с. 24.
7. *Пат. 981877 (Англия).*
8. *Комоликова А. П., Зуев Ю. С. Высокомолек. соед. Б.* 1978, т. 20, № 2, с. 149.
9. *Evrard G., Leveque V., Notten J. Rev. Gen. Caout. Plast.*, 1971, v. 48, № 4, p. 407.
10. *Эйрих Ф. Р., Смит Т. Л. В кн.: Разрушение / Пер. с англ.* М.: Мир, 1976, т. 7, ч. 2, с. 104.
11. *Рысюк Б. Д., Носов М. П. Механическая анизотропия полимеров.* Киев: Наукова Думка, 1978, с. 229.
12. *Smit T. L. J. Polymer Sci. A.* 1963, v. 1, № 12, p. 3597.
13. *Гуль В. Е. Докл. АН СССР,* 1954, т. 96, № 5, с. 953.
14. *Бартенев Г. М. В кн.: Тр. Междунар. конф. по каучуку и резине.* М.: Химия, 1969, с. 13.
15. *Kriegbaum W. B., Roe R. I. Rubber Chem. and Technol.*, 1965, v. 38, № 5, p. 1039.
16. *Зуев Ю. С., Комоликова А. П. Производство шин РТИ и АТИ,* 1974, № 7, с. 34.
17. *Roe R. I., Kriegbaum W. B. J. Appl. Phys.*, 1964, v. 35, № 10, p. 2215.
18. *Левин В. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук,* М.: ИНЭОС АН СССР, 1967.
19. *Аскадский А. А. Деформация полимеров.* М.: Химия, 1973, с. 448.
20. *Литвинова Т. В., Иванова Р. П., Титов Б. Г. Каучук и резина,* 1974, № 12, с. 10.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
27.IV.1983

УДК 541.64 : 539.3

ДОЛГОВРЕМЕННАЯ ПРОЧНОСТЬ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Тагер А. А., Иканина Т. В., Суворова А. И.,
Ключко О. М.*

Основное назначение пластификации состоит в понижении температуры стеклования полимера с целью получения морозостойких материалов. Именно поэтому эффективность пластификаторов принято оценивать величиной ΔT_c — разности T_c пластифицированного и непластифицированного полимера. С этой точки зрения термин «антипластификация», предложенный в работе [1], является неудачным, так как повышение прочности полимера, которое составляет сущность антипластификации, также сопровождается понижением T_c и в этом смысле не может быть противопоставлено обычной пластификации.

Нам представляется, что одной из причин повышения прочности при введении в полимеры пластификаторов является возрастание межмолекулярного взаимодействия [2] и образование прочной структуры в пласти-