

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-

фицированной системе, что должно сказаться на прочностном параметре, ответственном за структуру системы, т. е. на структурно-чувствительном параметре γ в уравнении Журкова [3, 4].

В этой связи основная задача данной работы состояла в выяснении влияния количества и природы введенного пластификатора в ПВХ на величину γ , для чего была изучена долговременная прочность ПВХ, пластифицированного дигидрофталатом (ДБФ), трикрезилфосфатом (ТКФ) и 3,3'-диметилбензидином (*o*-толидином). Выбор пластификаторов связан с тем, что в ряду ДБФ — ТКФ — *o*-толидин возрастает эффект антипластификации [5, 6].

Поскольку известно, что этот эффект проявляется ниже T_c полимера [7, 8], нами были определены T_c пластифицированных систем. Кроме того, представляло интерес выяснить роль термодинамического средства пластификатора к ПВХ, для чего были изучены фазовые диаграммы полимер — пластификатор.

Объектом исследования служил сuspензионный ПВХ марки С-70 с $M=5,2 \cdot 10^4$. ДБФ и ТКФ перегоняли в вакууме, *o*-толидин перекристаллизовывали из хлороформа (т. пл. 402 К).

Температуры фазового разделения растворов ПВХ в ДБФ и ТКФ определяли рефрактометрически [9]. Разбавленные растворы готовили в запаянных ампулах. Более концентрированные растворы использовали в виде пленок.

Значения T_c для ПВХ и пластифицированных систем определяли термомеханическим методом на приборе Александрова — Гаева при частоте $1,7 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹. Скорость изменения температуры составляла $2 \cdot 10^{-2}$ град/с. Образцы для испытаний готовили смешением заданных количеств ПВХ и пластификаторов в этиловом эфире. После испарения последнего образцы таблетировали при 383—403 К и давлении $1,5 \cdot 10^7$ Па.

Долговечность τ определяли на рычажной машине; постоянное напряжение поддерживали с помощью фигурного рычага (улитки Журкова). Образцы в виде двусторонних лопаток с параметрами рабочего участка $20 \cdot 10^{-3} \times 3 \cdot 10^{-3}$ м² вырезали из пленок, которые готовили из 1%-ных растворов ПВХ или ПВХ — пластификатор в ТГФ путем отлива на зеркальную поверхность стеклянных кювет при 293 К. Толщина пленок составляла $25 \pm 0,5$ мкм. Напряжение σ варьировали в пределах $(30 \sim 120) \cdot 10^6$ Н/м², что позволяло изменять τ на пять десятичных порядков.

Фазовые диаграммы и концентрационные зависимости T_c для двух систем приведены на рис. 1. Для системы ПВХ — *o*-толидин фазовая диаграмма не получена, так как интенсивная красно-коричневая окраска растворов и пленок делает невозможным определение фазового разделения методом, использованным в работе.

Как видно из рис. 1, системы ПВХ — ДБФ и ПВХ — ТКФ обладают бинодальми с верхней критической температурой растворения, которая для системы ПВХ — ДБФ ниже, чем для системы ПВХ — ТКФ. Область гомогенного смешения по концентрации у первой системы больше, чем у второй. Все это свидетельствует о том, что ДБФ является более хорошим растворителем ПВХ, чем ТКФ, что согласуется со значениями параметра χ_1 для этих систем, которые равны соответственно $-0,04$ и $+0,38$ [10].

Концентрационная зависимость T_c для всех систем имеет вид, характерный для внутриструктурной пластификации. Наиболее сильно понижает T_c ДБФ, менее всего — *o*-толидин.

Представленные на рис. 1 результаты говорят о том, что изученные нами системы при 293 К и $\varphi_2 > 0,3$ находятся в стеклообразном состоянии и гомогенны, т. е. компоненты взаимно растворимы. О гомогенности системы ПВХ — *o*-толидин в этой же области составов и температур свидетельствует отсутствие рефлексов пластификатора на рентгенограммах пленок.

На рис. 2 представлены зависимости $\lg \tau = (\sigma)$. Во всех случаях они выражаются прямыми линиями без изломов, которые для таких же систем наблюдали в работе [11]. Каждая точка на прямых является средним результатом 10—15 параллельных измерений. Для системы ПВХ — ДБФ наклон прямых практически не зависит от содержания пластификатора..

Рис. 1. Фазовые диаграммы ПВХ, пластифицированного ДБФ (1) и ТКФ (2), а также концентрационные зависимости T_c систем ПВХ — ДБФ (1'), ПВХ — ТКФ (2'), ПВХ — *o*-толидин (3')

Рис. 2. Зависимости долговечности от разрушающего напряжения для систем ПВХ — ДБФ (а), ПВХ — ТКФ (б), ПВХ — *o*-толидин (в) при содержании пластификатора 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 вес. % (6)

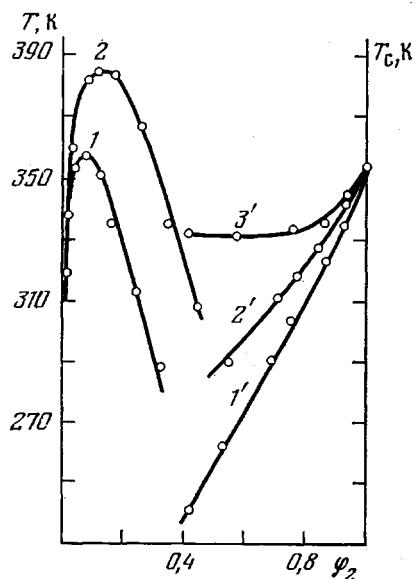


Рис. 1

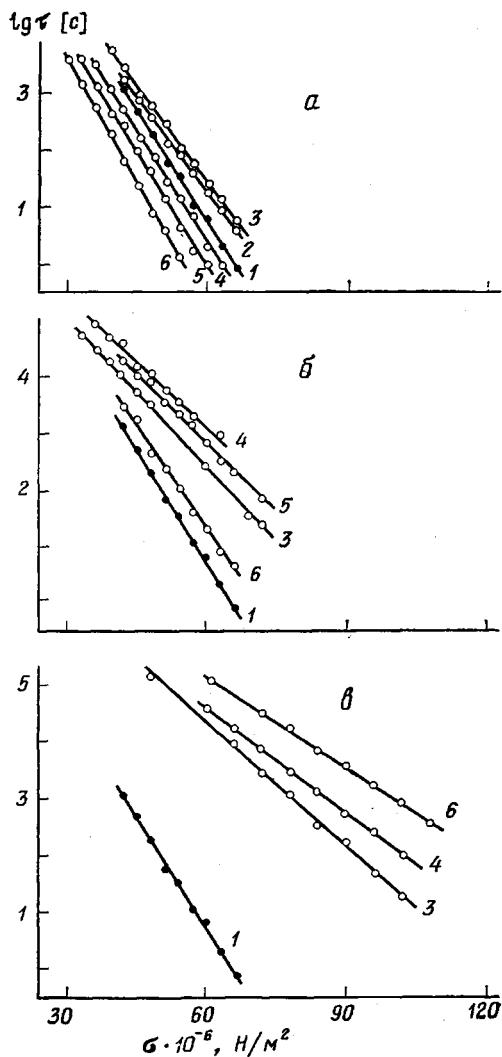


Рис. 2

Для остальных систем он изменяется при пластификации. С увеличением количества пластификатора расположение прямых для систем ПВХ — ДБФ и ПВХ — ТКФ изменяется немонотонно, а для системы ПВХ — *o*-толидин — монотонно. На основании данных рис. 2 по уравнению Журкова были рассчитаны значения энергии активации U_0 и параметра γ . При этом принимали $\tau_0 = 10^{-13}$ с. Для всех систем начальное значение энергии активации $U_0 = 120$ кДж/моль; оно не зависит ни от количества, ни от природы пластификатора. Влияние природы пластификатора и его количества отражается на величинах $lg \tau$, γ и разрушающем напряжении σ (рис. 3). Для систем ПВХ — ДБФ и ПВХ — ТКФ наблюдается экстремальная зависимость всех трех параметров от объемной доли φ_1 пластификатора. Для системы ПВХ — *o*-толидин с увеличением φ_1 значение γ уменьшается, а τ и σ возрастают. Эти данные свидетельствуют о том, что для любой системы полимер — пластификатор существует область «антипластификации», т. е. область составов, в которой γ понижается, а σ возрастает. Эта область увеличивается при переходе от ДБФ к ТКФ и *o*-толидину (максимум смещается). Можно ожидать, что для системы ПВХ — *o*-толидин максимум на кривой появится при больших значениях φ_1 . Следова-

тельно, при увеличении содержания пластификатора происходит непрерывный переход от «антипластификации» к обычной пластификации. При этом наблюдается полная корреляция между величинами σ и γ : чем меньше γ , тем больше σ .

Представленные данные свидетельствуют о том, что увеличение прочности при «антипластификации» обусловлено изменением структурно-чувствительного коэффициента γ . Такая корреляция между эффектом антипластификации и структурным параметром γ показана впервые.

Различие в структуре пластифицированных систем может быть связано с двумя причинами: с различием во взаимодействии ПВХ с пластифи-

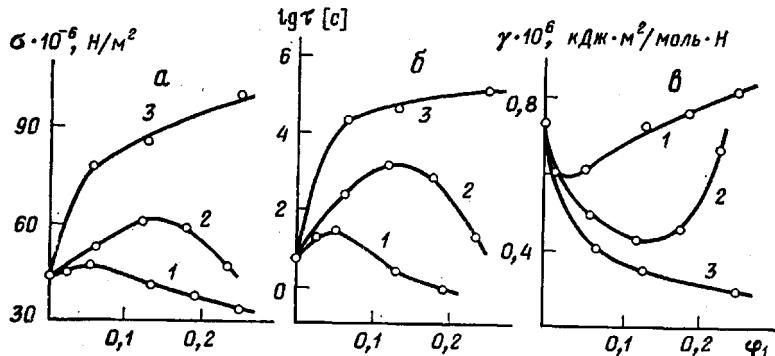


Рис. 3. Концентрационные зависимости разрушающего напряжения при $\tau=10^3$ с (а), долговечности при $\sigma=6 \cdot 10^7$ Н/м² (б) и структурно-чувствительного коэффициента (в) ПВХ, пластифицированного ДБФ (1), ТКФ (2) и о-толидином (3)

торами и с разной степенью удаленности системы от ее температуры стеклования T_c . Рассмотрим влияние каждого из этих факторов.

Все три пластификатора в составе своих молекул содержат полярные

группы $P \rightarrow O$, $-C=O-$, $-NH_2$, а также ароматические ядра. При их контакте с макромолекулами ПВХ кроме дисперсионного может проявляться диполь-дипольное взаимодействие, могут образовываться слабые водородные связи между группами $-NH_2$ и атомами Cl цепи ПВХ [5]. Ароматические кольца являются π-донорами; между ними и свободными орбиталями атома Cl могут возникать электронодонорно-акцепторные связи. Следовательно, все три пластификатора должны сильно энергетически взаимодействовать с ПВХ, что проявляется в больших экзотермических эффектах набухания ПВХ в ДБФ и ТКФ, измеренных при 333 К [12]. Но, как следует из рис. 4, для обоих пластификаторов величины ΔH близки, а γ и σ для систем, содержащих ДБФ и ТКФ, отличаются (рис. 3, а и б).

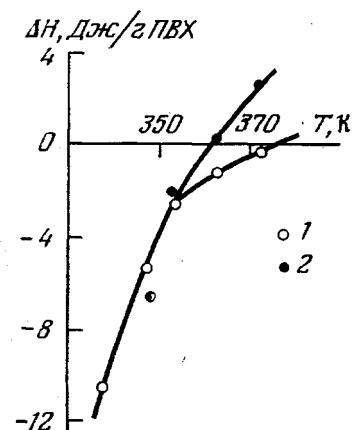


Рис. 4. Температурные зависимости энталпий набухания ПВХ в ДБФ (1) и ТКФ (2)

тврорения и набухания от температуры является характерным для всех полимеров в любых растворителях [13]. Он свидетельствует о том, что

энергия взаимодействия полимеров с растворителями и пластификаторами зависит не только от их природы, но и от удаленности системы от ее T_c .

Из рис. 1 видно, что при $\Phi_1=0,2$ и 293 К система ПВХ — ДБФ близка к своей T_c , т. е. к переходу в высокоэластическое состояние, а система ПВХ — о-толидин значительно удалена от T_c . Во втором случае структура пластифицированной системы должна быть прочнее и стабильнее, чем в первом.

Полученные данные подтверждают положения, высказанные в работах [7, 8], о том, что «антипластификационный» эффект, т. е. эффект упрочнения при введении пластификатора в ПВХ, проявляется в стеклообразном состоянии. Можно полагать, что причины этого явления связаны с образованием прочных ориентированных сольватных слоев пластификаторов в фазе стеклообразного полимера. Последнее всегда сопровождается большими экзотермическими эффектами, т. е. уменьшением энталпии ($\Delta H < 0$) и энтропии ($\Delta S < 0$) [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Jackson W. L., Coldwell J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211, 227.
2. Makaruk L. Prace naukowe Politechniki Warszawskiej. Chemia, 1974, № 14, S. 1.
3. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 450.
4. Регель В. Р., Случкер А. И., Томашевский Э. В. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 566 с.
5. Воскресенский В. А., Шакирзянова С. С. Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, № 5, с. 1445.
6. Brous S. L., Seton W. L. Industr. Engng Chem., 1935, v. 27, № 6, p. 667.
7. Maski L. Рокутер, 1978, v. 19, № 3, p. 325.
8. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
9. Тагер А. А., Вшивков С. А., Поляк О. Э. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 661.
10. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
11. Натов М. А., Ганчева Т. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 273.
12. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Иканина Т. В., Родионова Т. А., Суворова А. И., Эльбей С. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1444.
13. Подлесняк А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1969. 130 с.
14. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
28.IV.1983

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОД НАГРУЗКОЙ. РОЛЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е.

Ранее методом ЭПР-спектроскопии с использованием радикала-зонда исследовали воздействие растягивающих нагрузок на молекулярную подвижность цепей в аморфной фазе одноосноориентированных образцов ПЭ и ПП [1–3]. Развитием этих работ является изучение влияния температуры на ранее обнаруженные зависимости. Важность данных исследований несомненна, так как воздействие внешних факторов (химического, механического, теплового) в процессе эксплуатации полимерных материалов вызывает изменения структурных параметров, что, в свою очередь, влияет на их физико-механические и окислительно-деструктивные свойства. Имеются данные [4–6] о существовании температур выше T_c , при которых резко меняются структурные параметры полиолефинов. Так, в работе [4] методом ЯМР обнаружен эффект увеличения подвиж-