

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII

1985

№ 1

УДК 541.64:539.3

## ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЛОПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Овчинников Ю. В., Голуб И. Г., Теплов Б. Ф., Горшенков Ю. М.*

Изучены температурно-временные изменения физико-механических свойств (предел вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{вз}}$ , прочность при разрыве  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$ ) закаленных малопластифицированных полимеров. Термообработка закаленных образцов при температуре на 10–15° ниже их  $T_c$  приводит к монотонному изменению  $\sigma_{\text{вз}}$  во времени и более сложному характеру изменения  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  в зависимости от температуры. Особенности изменения свойств объяснены двумя релаксационными процессами установления равновесного структурного состояния закаленных систем при термообработке.

Ранее нами [1] был установлен сложный характер температурно-временных изменений свойств закаленных малопластифицированных аморфных и аморфно-кристаллических полимеров в зависимости от температуры и продолжительности термообработки. Экспериментальный материал, изложенный в данной работе, является результатом дальнейших исследований в этом направлении. Расширение масштаба времени проведения эксперимента и круга изученных объектов, а также привлечение новых методов исследования позволили углубить представления о температурно-временных изменениях свойств закаленных малопластифицированных аморфных полимеров при их термообработке.

Мы обратили внимание на малопластифицированные полимеры по той причине, что до сих пор предпринимаются попытки улучшить конструкционные характеристики полимерных материалов за счет введения в полимер небольших количеств низкомолекулярных соединений, используя эффект «антiplастификации» как один из путей улучшения свойств [2, 3].

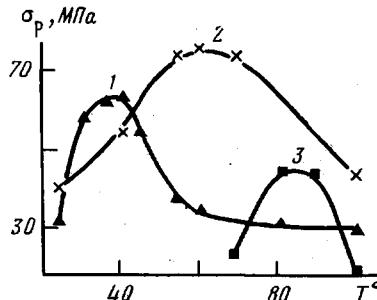
Исследовали ПММА с  $M=3 \cdot 10^6$ , пластифицированный 6 вес.% дибутилфталата (ДБФ), хлорированный ПВХ (ХПВХ) (содержание хлора 65%, константа Фикентчера  $63 \pm 1$ ), сополимер винилхлорида (80%) с винилацетатом (ВХ–ВА) (константа Фикентчера  $65 \pm 2$ ), ПВХ (константа Фикентчера  $70 \pm 1$ ), пластифицированные 6,8 вес.% ди-2-этилгексилфталатом (ДОФ). Исследуемые образцы (ХПВХ, сополимер ВХ–ВА, ПВХ) изготавливали вальцевальным методом при 180°, охлаждали до температуры на 50° ниже  $T_c$  пластифицированного полимера (скорость охлаждения 30°/мин) и затем подвергали термообработке. Образцы ПММА были получены методом радикальной полимеризации ММА, содержащего 6% ДБФ, при 60°. Дополимеризацию остаточного мономера проводили при 110° в течение 5 ч, после чего образцы охлаждали до комнатной температуры (закалка).

Термообработку закаленных образцов проводили в изотермических условиях при температурах ниже и выше  $T_c$  исследуемых систем. Физико-механические свойства (прочность при разрыве  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$ , предел вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{вз}}$ ) определяли из кривых растяжения, которые получали при комнатной температуре для ХПВХ, сополимера ВХ–ВА, ПВХ (скорость растяжения 20 мм/мин) и при 70° для ПММА (скорость растяжения 2,5 мм/мин).

Высоту эндотермических пиков  $h$ , фиксируемых на термограммах отожженных образцов, определяли по методике, изложенной в работе [4].

На рис. 1 представлена зависимость  $\sigma_p$  от температуры термообработки закаленных образцов исследуемых систем. Для всех полимеров наблюдается экстремальный характер зависимости прочностных свойств от

Рис. 1. Изменение прочности при разрыве  $\sigma_p$  полимеров от температуры термообработки: 1 – сополимер ВХ с ВА – ДОФ (6,8 вес. %); 2 – ХПВХ – ДОФ (6,8 вес. %); 3 – ПММА – ДБФ (6,0 вес. %). Время термообработки 30 сут



температуры выдержки, причем максимальное изменение свойств – вблизи температуры стеклования данных систем.

Для интерпретации причин, обусловливающих изменение физико-механических свойств при термообработке, мы воспользовались представлениями о процессах стеклования жидкостей и высокоэластических тел и процессах стабилизации структуры стекла, протекающих при длительной выдержке низкомолекулярных и полимерных стекол. В рамках данной работы нет необходимости останавливаться на особенностях упомянутых процессов, поскольку эти вопросы достаточно подробно освещены в специальной литературе по стеклообразному состоянию [5–9]. Отметим лишь два факта: во-первых, в стекле сохраняется возможность для определенных микроперестроек; во-вторых, наибольшие изменения свойств при термообработке закаленных стекол наблюдаются при температурах, близких к температуре стеклования (обычно на 10–20° ниже  $T_c$ ) [10, 11].

В нашем случае при термообработке закаленных образцов в области низких температур ( $T_b \ll T_c$ , где  $T_b$  – температура выдержки) вследствие ограниченной подвижности переход от неравновесного состояния к равновесному происходит настолько медленно, что в полимере фактически сохраняется неравновесное состояние.

При повышении температуры термообработки продолжительность перехода к равновесному состоянию уменьшается тем заметнее, чем ближе  $T_b$  к  $T_c$  исследуемых систем. Происходящие при этом изменения в системах полимер – пластификатор соответственно находят свое выражение в изменении их физико-механических свойств (левые ветви кривых  $\sigma_p = f(T_b)$ ).

При термообработке закаленных образцов в области температур, соответствующих высоковязкому состоянию полимера ( $T_b > T_c$ ), каждой температуре выдержки соответствует определенная равновесная структура, которая усложняется и вместе с тем упрочняется при понижении  $T_b$  [5, 12]. Этим объясняется повышение прочностных свойств всех исследованных полимеров при снижении температуры термообработки (правая ветвь кривой  $\sigma_p = f(T_b)$ ).

Таким образом, экстремальный характер кривых  $\sigma_p = f(T_b)$  обусловлен вкладом в изменение физико-механических свойств двух процессов – стеклования и стабилизации структуры стекла. В результате первого процесса происходит «замораживание» структуры, сформировавшейся в полимере во время термообработки при  $T_b > T_c$ ; в результате второго – формирование структуры при переходе от метастабильного состояния стекла к более равновесному при  $T_b < T_c$ .

Исходя из приведенных выше результатов, при изучении временных изменений свойств термообработку закаленных образцов проводили при температурах, соответствующих максимальному изменению свойств.

Как видно из рис. 2, изменение физико-механических свойств со временем выдержки  $\tau$  происходит неодинаково. Особенно это характерно для начального периода термообработки. В частности, прочность при разрыве ПММА почти не изменяется, в то время как для ХПВХ и сополимера ВХ – ВА  $\sigma_p$  уменьшается сразу же после начала выдержки. С чем связано такое различное поведение полимеров в начальный период термообработки, пока сказать трудно. Не исключено, что здесь сказывается раз-

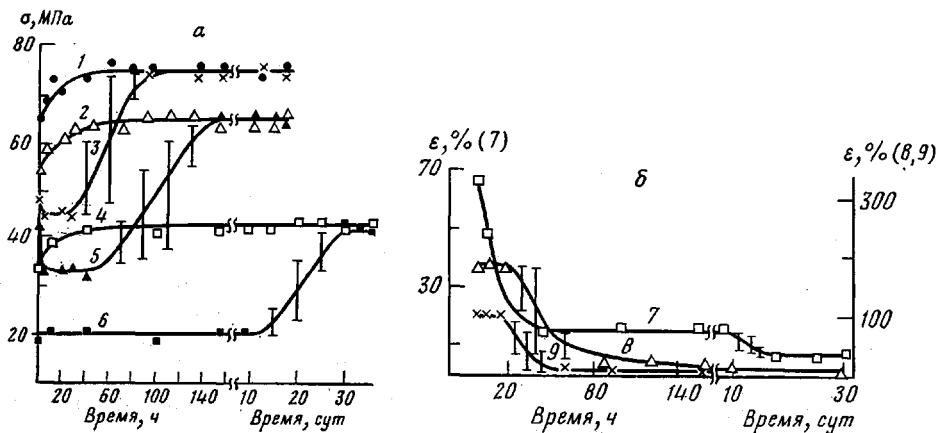


Рис. 2. Изменение прочности при разрыве,  $\sigma_p$  (3, 5, 6), предела вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{вз}}$  (1, 2, 4) и относительного удлинения при разрыве,  $\varepsilon_p$  (7–9) пластифицированных полимеров от времени термообработки: 1, 3, 9 – ХПВХ – ДОФ (6,8 вес. %); 2, 5, 8 – сополимер ХВ – ВА – ДОФ (6,8 вес. %); 4, 6, 7 – ПММА – ДБФ (6 вес. %). Температура термообработки соответственно 60, 35 и 80°

ная предыстория изготовления образцов. Однако при длительных временах выдержки поведение всех без исключения систем однотипно — наблюдается резкое увеличение  $\sigma_p$  и уменьшение  $\varepsilon_p$ , которым предшествует четко выраженный индукционный период.

Существование двух характерных областей изменения прочностных и деформационных свойств на кривых  $\sigma_p=f(\tau)$  и  $\varepsilon_p=f(\tau)$  позволяет предположить существование в малопластифицированных аморфных полимерах принципиально разных стабилизационных процессов.

Один из них протекает на молекулярном уровне. Он обусловлен перемещением участков полимерных цепей и протекает с наибольшей скоростью в первый период термообработки. Этим процессом объясняются известные факты изменения ряда свойств полимерных стекол при термообработке: удельного объема, коэффициента теплового расширения, теплоемкости, предела вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{вз}}$  (рис. 2, кривые 1, 2, 4) и др.

Второй процесс по своей природе более сложный. Он значительно расщепляется во времени и сам по себе является двухстадийным. По нашим представлениям, именно этим процессом обусловлен S-образный характер изменения прочностных и деформационных свойств исследуемых объектов при длительных временах термообработки. S-образное изменение свойств во времени обычно характерно для физических процессов, включающих стадии ядеризации и последующего роста (усложнения) образующихся зародышей. Мы предполагаем, что подобный же механизм имеет место при стабилизации структуры малопластифицированных органических стекол, причем он протекает уже на надмолекулярном уровне.

Если исходить из представлений о микронеоднородной структуре аморфных полимеров, что экспериментально установлено прямыми структурными и косвенными методами [11, 13–16], то в самом общем виде можно полагать, что именно формирование микронеоднородностей протекает по зародышевому механизму. Относительно длительный период сохранения прочностных и деформационных свойств почти на одном уровне как будто бы указывает на то, что на этой стадии (индукционный период) происходит зарождение структурных элементов. Моменту интенсивного роста (усложнения) их соответствует резкое изменение свойств.

О сложном характере процесса стабилизации структуры стекла в малопластифицированных аморфных полимерах свидетельствуют результаты эксперимента, полученные с помощью ДТА. На термограммах, соответствующих разным временам выдержки исследуемых объектов, наблюдаются эндотермические пики (рис. 3), что является следствием изменения структуры полимерных стекол при отжиге [17]. Высота этих пиков и по-

Рис. 3. Термограммы пластифицированного ХПВХ (6,8 вес. % ДОФ), соответствующие временам термообработки образцов при 60°: 1 (1), 20 (2) и 80 ч (3), 4 – исходный образец

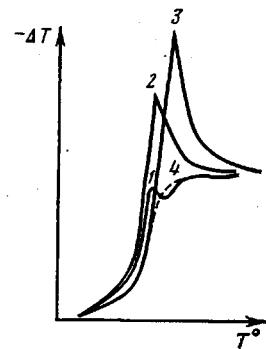


Рис. 3

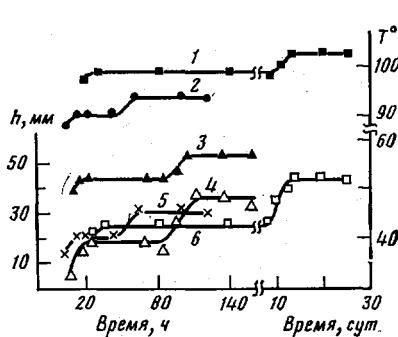


Рис. 4

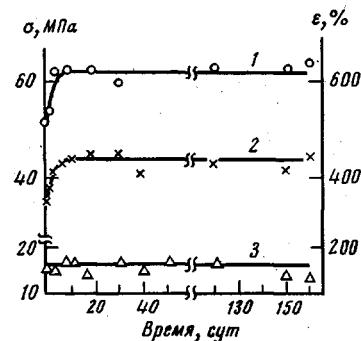


Рис. 5.

ложение по шкале температур изменяются так, как показано на рис. 4. Этот рисунок наглядно иллюстрирует двухстадийность смещения эндотермических пиков.

По сути аналогичные результаты были получены Волькенштейном и Шароновым [10, 18] при исследовании влияния отжига на температурную зависимость динамической теплоемкости ПВА и ПС. Отжиг полимерных стекол при температурах на 10–15° ниже  $T_c$  приводил к появлению максимумов на кривых  $C_p=f(T)$ . При длительном отжиге наблюдали аномально большой рост максимума и, как и в нашем случае, сдвиг его в сторону более высоких температур. Высказано предположение, что это явление, возможно, связано с дополнительными структурными изменениями.

В настоящее время мы не можем однозначно сказать – кинетически или морфологически активным фактором является пластификатор. Однако, как видно из рис. 5, его влияние на изменение свойств исключительно велико. В отсутствие пластификатора наблюдается не S-образный, а монотонный характер кривых свойство – время термообработки. Даже при выдержке образцов в течение 160 сут не удается достичь момента резкого изменения свойств. И только при небольших содержаниях пластификатора четко фиксируется S-образный характер кривых. При этом индукционный период с увеличением концентрации пластификатора уменьшается и достигает минимального значения при ~7% ДОФ.

Как показывают результаты исследования, именно в области небольших содержаний пластификатора (5–10%) происходят наибольшие изменения свойств полимера со временем. Это значит, что в малопластифицированных материалах по истечении короткого времени после их изготовления может произойти изменение свойств в сторону их резкого ухудшения. Иллюстрацией сказанному служит рис. 6. Например, выдержка образцов пластифицированного ХПВХ при 60° уже в течение 3 сут после их изготовления приводит не только к существенному снижению деформируемости материала, но и к изменению характера разрушения. Если свежеизготовленный материал деформируется с образованием шейки за-

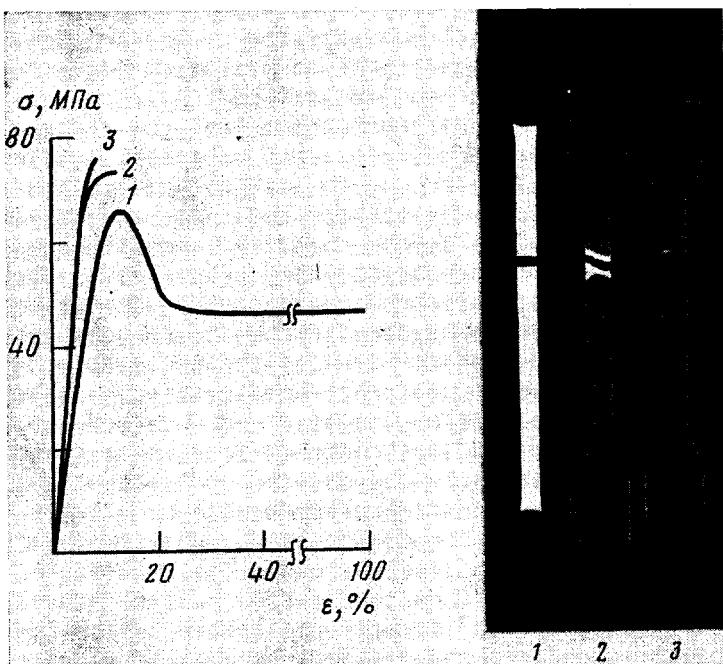


Рис. 6. Кривые растяжения пластифицированного ХПВХ (6,8 вес.% ДОФ) и внешний вид образцов после разрушения: 1 – исходный образец; 2, 3 – образцы, выдержаные при 60° в течение 3 (2) и 30 сут (3)

счет рабочей части образца, то тот же самый материал, хранившийся при указанных выше условиях, разрушается хрупко или в начале образования шейки.

Итак, изложенные в данной работе факты дают основание предположить, что стабилизация структуры закаленных малопластифицированных аморфных полимеров (стекол) происходит по двум релаксационным процессам: один из них протекает на молекулярном уровне и обусловлен перемещением участков полимерных цепей, второй процесс затрагивает надмолекулярный уровень и включает в себя стадии нуклеации микронеоднородных структур и последующего роста (усложнения) их.

Авторы искренне благодарят Н. Ф. Бакеева за участие в обсуждении данной работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Голуб И. Г., Теплов Б. Ф., Горшенков Ю. М., Овчинников Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 8, с. 563.
- Воскресенский А. В., Орлова Е. М., Абрамова Е. И., Прохорова Н. С. Успехи химии, 1971, т. 10, № 1, с. 142.
- Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1767.
- McKinney P. V., Foltz C. R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 7, p. 1189.
- Бартенев Г. М. Механические свойства и тепловая обработка стекла. М.: Госстройиздат, 1960.
- Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
- Тр. III Всес. совещ. «Стеклообразное состояние». М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Мазурин О. В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол. Л.: Наука, 1978.
- Мазурин О. В., Тогеш А. С., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Тепловое расширение стекла. Л.: Наука, 1969.
- Волькенштейн М. В. В кн.: Тр. III Всес. совещ. «Стеклообразное состояние». М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 132.
- Сидорович А. В., Надежин Ю. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 2, с. 400.
- Евстропьев К. С. В кн.: Тр. III Всес. совещ. «Стеклообразное состояние». М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 45.
- Veh G. S. V., Geil P. H. J. Macromolec. Sci. Phys., 1967, v. 1, № 2, p. 235.
- Veh G. S. V. J. Macromolec. Sci. Phys., 1972, v. 6, № 3, p. 456.

15. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М. Химия, 1979, с. 24.
16. Лебедев В. П. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 127.
17. Wyzgoski Michael. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 4, p. 265.
18. Волькенштейн М. В., Шаронов Ю. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 11, с. 1739.

Поступила в редакцию  
20.VI.1983

TEMPERATURE-TIME CHANGES OF PHYSICO-MECHANICAL  
PROPERTIES OF SLIGHTLY PLASTICIZED AMORPHOUS  
POLYMERS

Ovchinnikov Yu. V., Golub I. G., Teplov B. F.,  
Gorshenkov Yu. M.

S u m m a r y

The temperature-time changes of physico-mechanical properties (the limit of forced rubberlike elasticity  $\sigma_{re}$ , tensile strength  $\sigma_b$ , breaking elongation  $\epsilon_b$ ) of quenched slightly plasticized amorphous polymers have been studied. Thermal treatment of quenched samples at temperatures being 10-15° lower than their  $T_g$  results in the monotonic change of  $\sigma_{re}$  with time and more complicated character of the change of  $\sigma_b$  and  $\epsilon_b$  with temperature. Features of the change of properties are explained by two relaxational processes of attaining of the equilibrium structural state of quenched systems during thermal treatment.