

УДК 541.64:539.3

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ОБЛАСТИ β -ПЕРЕХОДА

Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К.

На примере ПВХ экспериментально показано, что существует корреляция между изменением ряда показателей механических свойств (модуля упругости, ударной вязкости) и молекулярной подвижностью в области β -перехода.

Увеличение молекулярной подвижности в области вторичных переходов стеклообразных полимеров влияет на их механические характеристики. Хотя эта тема широко освещена в специальной литературе, тем не менее полной ясности в отношении корреляции между молекулярной подвижностью и механическими характеристиками полимеров не достигнуто.

Винсент [1] показал, что ударная вязкость обратно пропорциональна модулю накопления. Такая корреляция позволяет предположить, что увеличение ударной вязкости, связанному со вторичными переходами, должно соответствовать уменьшение модуля в том же интервале температур. Уильямс и Маршалл [2] предположили, что величина модуля упругости контролируется релаксационными процессами и, следовательно, зависит от времени. Они предложили следующий вид временной зависимости модуля упругости E [2]:

$$E = E_0 t^{-n}, \quad (1)$$

где t — время, E_0 — значение E при $t=1$ (единичный модуль), n — показатель степени.

Поскольку величина n однозначно связана с тангенсом угла механических потерь $\tan \delta$, увеличение $\tan \delta$ в области вторичных переходов должно сказаться на n и, следовательно, на величине E [3]. Таким образом, имеются основания предположить, что существует определенная зависимость ряда механических характеристик полимера (модуля упругости, ударной вязкости и т. д.) от уровня молекулярной подвижности. В этой связи цель настоящей работы состоит в выяснении характера этой зависимости на примере ПВХ в области наиболее значительных изменений молекулярной подвижности стеклообразных полимеров — области β -перехода.

В эксперименте использовали ПВХ промышленного производства (ГОСТ 9639-71) в виде листа nominalной толщины 6 мм. Из листа вырезались образцы для ударных испытаний по методике Шарпи толщиной $D=6$ мм (по толщине листа), шириной $B=6$ и длиной 40 мм. Расстояние между опорами маятникового колпса L принимали равным 28 мм. Скорость деформации оценивалась по методике [4] и равнялась 180 см^{-1} . Испытания проводили на сериях образцов с разными глубинами a острых надрезов, что позволило варьировать величину времени до разрушения t_p и определить величину критической скорости освобождения энергии деформации G_c (расчитываемой согласно работе [5]). Испытания проводили в интервале 203–233 К, поскольку именно в этой области обнаруживается пик ударной вязкости A_p , связанный с β -переходом в ПВХ [6]. Образцы термостатировали по методике [7].

Величину модуля накопления E' определяли в ударных испытаниях с малым углом подъема ударника (17°) по методике [8]. По наклону зависимости E' от деформации ε находили величину параметра Грюнайзена межмолекулярных связей [9]. Величину деформации ε можно оценить по формуле [10]

$$\varepsilon = \frac{6vtD}{L^2}, \quad (2)$$

где v — скорость ударника в момент контакта с образцом ($v=2,9 \text{ м/с}$).

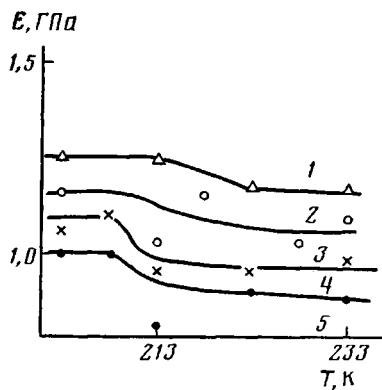


Рис. 1

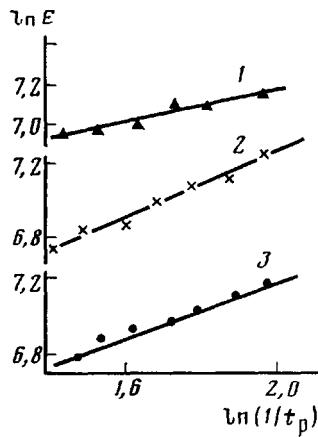


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости условного модуля упругости E от температуры для ПВХ для образцов с $a=0,3$ (1); $0,5$ (2); $0,7$ (3) и $1,0$ мм (4)

Рис. 2. Зависимости $\ln E$ от $\ln(1/t_p)$ для ПВХ при 208 (1), 213 (2) и 233 К (3)

Ударник маятникового копра был снабжен пьезоэлектрическим датчиком нагрузки с непосредственным выводом сигнала на запоминающий осциллограф модели С8-13. Это позволило получить диаграмму нагрузки – времени ($P-t$) в условиях ударных испытаний. Величину условного модуля упругости E определяли по наклону начального линейного участка диаграммы $P-t$ [11] согласно уравнению [12]

$$E = \frac{PL^3}{4\Delta BD^3}, \quad (3)$$

где P – нагрузка на начальном линейном участке диаграммы $P-t$, соответствующая $\varepsilon=0,01$; Δ – прогиб образца в его середине, соответствующий нагрузке P .

Величину Δ можно определить как [4]

$$\Delta = vt, \quad (4)$$

где t – время, соответствующее $\varepsilon=0,01$.

Поскольку время до разрушения t_p при испытаниях образцов ПВХ с острым надрезом составляет величину порядка нескольких десятых миллисекунд, в качестве E_0 принимали значение E , экстраполированное к $t=1$ мс. Такая процедура позволяет оценить величину E при одинаковых временах испытаний, т. е. позволяет оценить величину E при сопоставимом уровне влияния на нее релаксационных процессов.

Эквивалентную частоту разрушения в ударных испытаниях ω оценивали по уравнению [8]

$$\omega = \pi/t_p \quad (5)$$

Рис. 1 показывает зависимость модуля E от температуры T для четырех различных значений глубины надреза a . Ход этих зависимостей в общем одинаков: величина E постоянна до температуры пика A_p (213 К) и затем имеет место некоторое уменьшение E . Такой ход кривых на рис. 1 напоминает характер изменения динамического модуля в области вторичных переходов [13, 14]. Различие абсолютных величин E для разных a объясняется увеличением эффективной скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ в вершине надреза по мере увеличения a . Величину $\dot{\varepsilon}$ можно оценить по формуле [15]

$$\dot{\varepsilon} = 4\varepsilon_b\omega \quad (5)$$

Поскольку величина деформации вынужденной эластичности ε_b обычно изменяется очень мало [16], фактически, как следует из уравнений (4) и (5), $\dot{\varepsilon}$ определяется величиной t_p . Как и следовало ожидать, E возрастает по мере увеличения $\dot{\varepsilon}$. Однако за исключением небольшого уменьшения E для $a=0,3$ и $0,7$ мм, значительного изменения E , пропорционального существенному увеличению ударной вязкости при 213 К, не наблюдается.

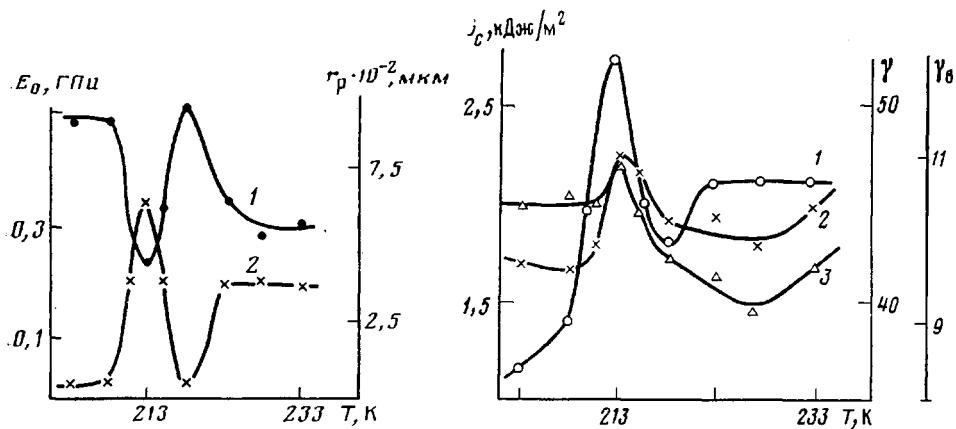


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость E_0 (1) и r_p (2) от температуры

Рис. 4

Рис. 4. Зависимость G_c (1), параметра Грюнайзена в упругой γ (2) и вязкоупругой γ_b (3) областях от температуры

На рис. 2 приведены примеры зависимости $\ln E$ от $\ln(1/t_p)$, соответствующей уравнению (1), для 233, 213 и 208 К. Указанные зависимости линейны, это позволяет сделать вывод о том, что величина E в процессе ударных испытаний контролируется релаксационными процессами, и зависимость E от t_p подчиняется уравнению (1). Из рис. 2 следует также, что наклоны графиков, определяющие значения n , различны для разных температур и величина n больше в области выше температуры β -перехода, чем ниже β -перехода, а значение $n=0,88$ максимально при температуре 213 К, соответствующей β -переходу. Как и следовало ожидать, рост молекулярной подвижности ПВХ, связанный с β -переходом, увеличивает интенсивность релаксационных процессов.

На рис. 3 показана зависимость E_0 от температуры T , где наиболее интересны две точки. Первая (при 213 К) соответствует β -переходу и пику ударной вязкости и отвечает ярко выраженному минимуму единичного модуля. Поскольку E_0 не зависит от времени, можно предположить, что E_0 контролируется силами межмолекулярного взаимодействия (энергией когезии) [9, 17]. Увеличение молекулярной подвижности, сопровождающее β -переход, должно привести к некоторому ослаблению межмолекулярного взаимодействия. Этот вывод следует из такого общего для полимеров явления, как увеличение молекулярной подвижности и уменьшение модуля по мере роста температуры.

Второй характерной точкой является максимум E_0 (при 218 К) (рис. 3). Нужно отметить, что и в настоящей работе, и в работе [18] при исследовании зависимости критического коэффициента интенсивности напряжения K_c от температуры для ПВХ сразу за максимумом G_c (рис. 4) или K_c , связанным с β -переходом, наблюдается минимум этих величин. Такое поведение коррелирует с ходом зависимости $E_0=f(T)$ и согласуется с выводами работы [1]. Очевидно, смещение максимума E_0 на температурной шкале относительно максимума ударной вязкости вызвано разностью фаз между прикладываемым напряжением и деформацией [12]. Увеличение E_0 при 218 К вызывает уменьшение ударной вязкости (или G_c или K_c) вследствие существования корреляции между этими параметрами [1].

Таким образом, увеличение молекулярной подвижности, связанное с β -переходом, уменьшает величину энергии когезии, о чем можно судить по снижению E_0 . Уменьшение энергии когезии в свою очередь приводит к понижению высоты энергетического барьера, который необходимо преодолеть сегменту макромолекулы в элементарном акте неупругой деформации [19].

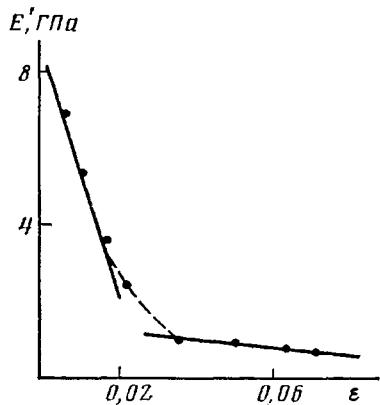


Рис. 5

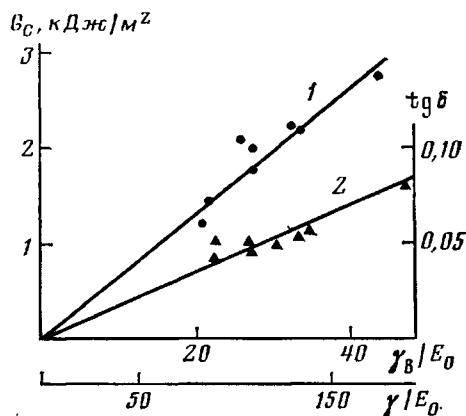


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость модуля накопления E' ПВХ от деформации ϵ при 223 К

Рис. 6. Зависимости G_c от отношения γ_0/E_0 (1) и $\operatorname{tg} \delta$ в упругой области деформации от отношения γ/E_0 (2)

Рис. 3 показывает зависимость размера зоны локальной пластической деформации r_p от температуры T . Для 210, 213, 215, 223, 228 и 233 К величины r_p получены экспериментально по методике [4], а для остальных температур рассчитаны по модели Дагдейла [4]. При сравнении графиков 1 и 2 (рис. 3) можно видеть, что увеличению r_p соответствует уменьшение E_0 и наоборот и, следовательно, соответствующее изменение энергии когезии. Таким образом, уменьшение энергии когезии при неизменной прочности основной цепи облегчает пластическую деформацию [10].

На рис. 4 показана зависимость критической скорости освобождения энергии деформации G_c от температуры T . Как и ожидалось, величина G_c , которая является мерой пластичности полимера, имеет максимум при температуре, соответствующей β -переходу в ПВХ. Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что общий ход зависимостей $E_0=f(T)$ и $G_c=f(T)$ подтверждает приведенную выше точку зрения Винсента [1].

На рис. 5 показан пример зависимости $E'=f(\epsilon)$, построенной согласно методике [8]. Как видно, эта зависимость распадается на два линейных участка, каждому из которых соответствуют различные величины параметра Грюнайзена [9]. Поскольку деформация, отвечающая излому на зависимости $E'=f(\epsilon)$, — это та же деформация, при которой появляется локальная пластичность [8], участок с меньшими деформациями определен как упругая область, а участок с деформациями выше граничной — как вязкоупругая. На рис. 4 приведена зависимость параметра Грюнайзена γ , являющегося характеристикой ангармонизма межмолекулярных (в данном случае) связей, от температуры T . При температуре, соответствующей β -переходу, на обоих участках наблюдается максимум γ («всплеск» ангармонизма). Усиление ангармонизма означает, что даже при равных межмолекулярных взаимодействиях в недеформированном полимере межмолекулярные связи в процессе деформирования будут ослабляться быстрее. Это дает основания предположить, что и величина пластичности полимера G_c и пропорциональный ей [20] размер зоны локальной пластической деформации r_p должны быть прямо пропорциональным величине γ_0 , характеризующей степень ослабления межмолекулярных связей в процессе деформирования вследствие их ангармонизма, и обратно пропорциональны величине E_0 , характеризующей межмолекулярное взаимодействие при равной длительности протекания релаксационных процессов. Такая зависимость представлена на рис. 6 (кривая 1), откуда следует, что величина G_c может быть выражена уравнением

$$G_c = 65 \frac{\gamma_0}{E_0} \quad (6)$$

Здесь в качестве параметра Грюнайзена принято его значение в вязкоупругой области, поскольку хрупкое разрушение и вязкоупругая область характеризуются возникновением локальных пластических деформаций. На рис. 6 (кривая 2) показана также зависимость тангенса механических потерь $\tan \delta$ в упругой области, определенного по методике [8], от величины отношения γ/E_0 (где величина γ также взята для упругой области). Вновь наблюдается линейная корреляция, аналогичная зависимости $G_c = f(\gamma/E_0)$. Можно предположить, что хорошо известная эмпирическая корреляция между $\tan \delta$ и G_c объясняется тем, что и степень молекулярной подвижности сегментов основной цепи ПВХ, определяющая величину $\tan \delta$, и переход более крупных (в несколько мономерных единиц) сегментов основной цепи ПВХ из фундаментального состояния в активированное, определяющий локальную пластическую деформацию и, следовательно, величину G_c , контролируются одними и теми же параметрами.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что существует корреляция между уровнем молекулярной подвижности и модулем упругости в условиях ударных испытаний ПВХ. Отсутствие такой корреляции в температурной зависимости условного модуля упругости (рис. 1) объясняется тем, что уменьшению E_0 соответствует увеличение n , и это взаимно компенсирует их влияние, что и следует из уравнения (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vincent P. J. Polymer*, 1974, v. 15, № 2, p. 411.
2. *Williams J. G., Marshall G. P. Proc. Roy. Soc. London. A*, 1975, 342, p. 55.
3. *Marshall G. P., Coutts L. H., Williams J. G. J. Mater. Sci.*, 1974, v. 9, № 10, p. 1409.
4. *Birch M. W., Williams J. G. Internat. J. Fracture*, 1978, v. 14, № 1, p. 69.
5. *Marshall G. P., Williams J. G., Turner C. F. J. Mater. Sci.*, 1973, v. 8, № 7, p. 949.
6. Синани А. Б., Степанов В. А. Механика композит. материалов, 1981, № 1, с. 109.
7. *Hartmann B., Lee G. F. J. Appl. Polymer Sci.*, 1979, v. 23, № 11, p. 3639.
8. *Casiraghi T. Polymer Engng. Sci.*, 1983, v. 23, № 16, p. 902.
9. Бессонов М. И. В кн.: Полиимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983, с. 223.
10. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 270.
11. *Lubert W., Rink M., Pavan A. J. Appl. Polymer Sci.*, 1976, v. 20, № 5, p. 1107.
12. *Crawford R. J., Yigsaw Y. J. Mater. Sci. Letters*, 1984, v. 3, № 2, p. 171.
13. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975, с. 160.
14. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 124.
15. *Kisbenyi M., Birch M. W., Hodgkinson J. M., Williams J. G. Polymer*, 1979, v. 20, № 10, p. 1289.
16. *Mai Y. W., Williams J. G. J. Mater. Sci.*, 1977, v. 12, № 11, p. 1376.
17. Бессонов М. И., Рудаков А. П. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 509.
18. *Johnson F. A., Radon J. G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1975, v. 13, № 3, p. 495.
19. Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 11, с. 3371.
20. *Plati E., Williams J. G. Polymer Engng Sci.*, 1975, v. 15, № 6, p. 470.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
4.VI.1985

CHANGE OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE IN THE REGION OF β -TRANSITION

Kozlov G. V., Shetov R. A., Mikitaev A. K.

Summary

The existence of the correlation between the change of some mechanical properties (modulus of elasticity, impact strength) and molecular mobility in the region of β -transition has been experimentally shown for PVC.