

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ЭФФЕКТ АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ

Тагер А. А., Песчанская Н. Н., Иканина Т. В.,  
Суворова А. И.

Эффект антипластификации, т. е. повышения прочности полимера при введении в него пластификатора, как следует из ряда работ [1–4], имеет признаки релаксационного явления и, следовательно, должен зависеть от температуры и скорости деформирования.

Из литературы известно, что эффект антипластификации наблюдается ниже температуры стеклования  $T_c$ , с повышением температуры он уменьшается и выше  $T_c$  исчезает [1–3]. В работе [4] экспериментально было показано, что пластификатор повышает динамический модуль только в области температур, в которой есть зависимость модуля от частоты поля, т. е. когда протекают релаксационные процессы.

Исследования влияния скорости деформирования на величину эффекта антипластификации, кроме работы [5], отсутствуют, поэтому цель настоящей работы – более детальное изучение прочности полимера с разным содержанием пластификатора в широком диапазоне скоростей деформирования и температур ниже  $T_c$ . Брали две системы ПВХ – дибутилфталат (I) и ПВХ – *o*-толидин (II), для которых ранее был обнаружен эффект антипластификации [6, 7].

Использовали ПВХ марки С-70 с  $M=5,2 \cdot 10^4$ . Пластификаторы дибутилфталат и *o*-толидин очищали как в работе [7].

Пластифицированные системы готовили в виде пленок толщиной 40 мкм отливкой на стеклянной подложке из 4%-ных растворов в ТГФ. Образцы имели форму лопаток с размерами рабочего участка  $10 \times 2,5$  мм. Испытания проводили при растяжении с постоянной скоростью деформирования на установке, сконструированной в ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Скорость растяжения можно было изменять от 21 до  $0,345 \cdot 10^{-3}$  мм/с и производить измерения в диапазоне температур 95–320 К. При заданной скорости деформирования и температуре автоматически записывали диаграмму нагрузка  $P$  – время. Из диаграммы определяли нагрузку  $P_p$ , если образец разрушался хрупко, до предела вынужденной эластичности, или нагрузку  $P_v$ , соответствующую максимуму на диаграмме, т. е. предельную нагрузку для исходной структуры. Разрушающее напряжение  $\sigma_p$  и предел вынужденной эластичности  $\sigma_v$  рассчитывали по формулам  $\sigma_p = P_p/S_0$  и  $\sigma_v = P_v/S_0$ , где  $S_0$  – начальное сечение образца. В области более высоких температур (293, 253 и 213 К) и малых скоростей деформирования, когда наблюдалась остаточная, вынужденно-эластическая деформация, определяли  $\sigma_v$ . При более низких температурах (95 К) при хрупком разрушении –  $\sigma_p$ . На графиках напряжения обозначены одним знаком  $\sigma$  и соответствуют максимальным напряжениям  $\sigma_v$  или  $\sigma_p$  в данном режиме нагружения. Погрешность измерения  $\sigma$  составляла  $\leq 2\%$ .

На рис. 1, а приведены результаты для системы II, которые отчетливо показывают влияние температуры и скорости деформирования  $\dot{\varepsilon}$  на величину  $\sigma$ . Так, при 293 К напряжение монотонно возрастает при увеличении  $\dot{\varepsilon}$  и по мере роста содержания *o*-толидина в пластифицированной системе, т. е. во всем диапазоне скоростей деформирования, наблюдается эффект антипластификации. При 253 К зависимость напряжения от скорости (рис. 1, а) для некоторых концентраций пластификатора в диапазоне  $\lg \dot{\varepsilon} = (2,9-1,5)$  имеет максимум, и в этом же диапазоне скоростей существует эффект антипластификации, который исчезает при более высоких скоростях деформирования. При 213 К исследования проведены только в области высоких скоростей, где эффект антипластификации не обнаружен (кривые для пластифицированных систем идут ниже, чем для непластифицированного ПВХ). При 95 К с увеличением скорости деформирования  $\sigma$  возрастает монотонно, а повышение концентрации *o*-толидина

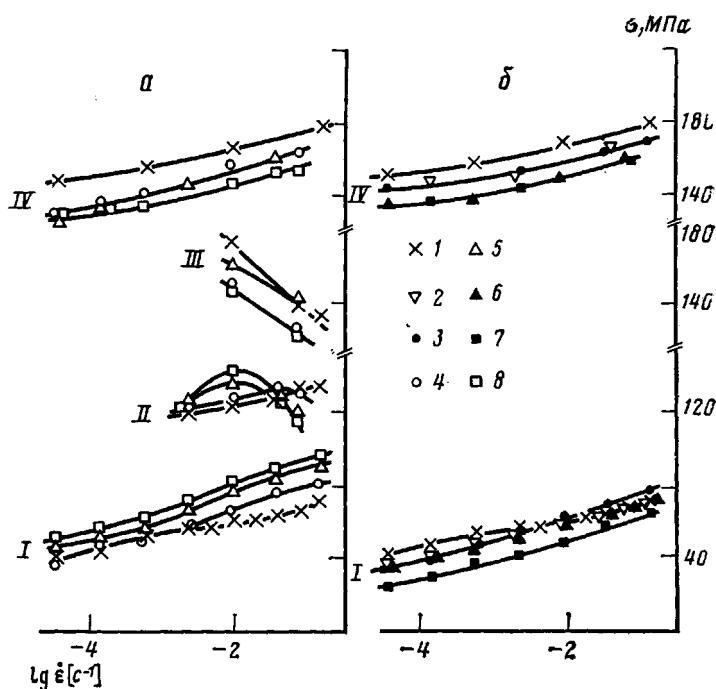


Рис. 1. Зависимость  $\sigma$  от  $\dot{\epsilon}$  для систем II (а) и I (б) при объемной доле пластификатора 0 (1); 0,027 (2); 0,054 (3); 0,066 (4); 0,129 (5); 0,131 (6); 0,193 (7); 0,250 (8) и температурах 293 (I), 253 (II), 213 (III) и 95 К (IV)

снижает прочность – антипластификация также отсутствует при всех скоростях выбранного диапазона.

Для системы I опыты проводили при двух температурах (рис. 1, б). Полученные данные подтверждают релаксационный характер вида пластификации; при 293 и 95 К  $\sigma$  монотонно возрастает с увеличением скорости деформирования при всех концентрациях пластификатора; при 293 К в определенной области концентраций и высоких скоростей наблюдается эффект антипластификации, полностью отсутствующий при 95 К.

Таким образом, антипластификация вызывается не только типом пластификатора и его количеством, но и (как всякое релаксационное явление) сочетанием внешних воздействий на полимер – температуры, скорости деформирования, и, вероятно, видом напряженного состояния. Можно полагать, что для любой системы полимер – пластификатор можно подобрать условия, приводящие к эффекту антипластификации.

Известно, что самые разные механические и кинетические свойства полимера определяются процессами молекулярной релаксации [11]. Сопоставим проявление обсуждаемых эффектов с релаксационными переходами в системе полимер – пластификатор.

На рис. 2 для системы II приведена зависимость  $\sigma(T)$  при скорости деформирования  $\dot{\epsilon}=9,07 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  ( $\lg \dot{\epsilon}=-2,05$ ). Как для самого полимера, так и для пластифицированных систем эта зависимость имеет максимум, что согласуется с литературными данными по влиянию температуры на прочность непластифицированных полимеров. Так, в работах [8–11] показано, что как в эластическом, так и в хрупком, стеклообразном состоянии возможна обратная зависимость разрушающего напряжения от температуры и скорости, т. е. на кривых  $\sigma(T)$  и  $\sigma(\dot{\epsilon})$  появляется максимум.

Резкие изменения в механических зависимостях обусловлены существованием релаксационных переходов [11].

Для исследованных в настоящей работе систем были получены спектры диэлектрических потерь в диапазоне частот от 70 до  $3 \cdot 10^3$  Гц [12]. Температурно-частотные зависимости для  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов в достаточно широком диапазоне частот прямолинейны [13], поэтому для примерной оценки  $T_{\max}$  проводили экстраполяцию полученных температурно-частотных кривых к частоте  $f$ , для которой  $\lg f = \lg \dot{\varepsilon} = -2,05$ . На рис. 2 штриховыми линиями показаны температуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксацион-

ных переходов при  $\lg f = -2,05$  для системы II. Действительно, максимумы на кривых  $\sigma(T)$  для ПВХ и пластифицированных систем находятся вблизи  $\beta$ -переходов. Из рис. 2 следует, что эффект антипластификации проявляется между  $\alpha$ - и  $\beta$ -пере-

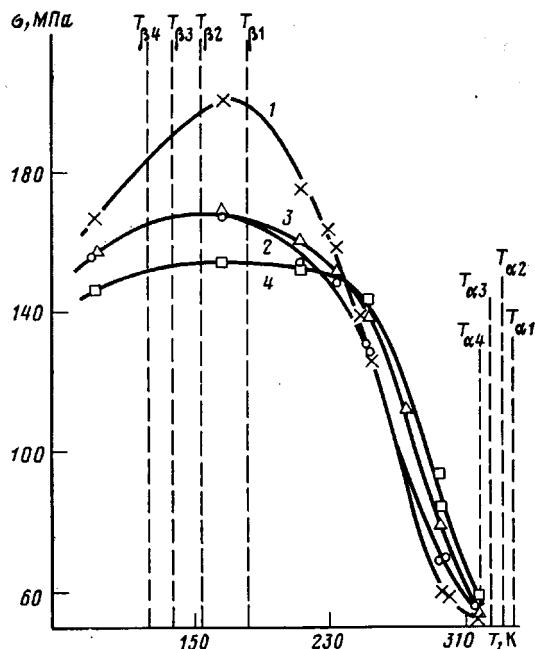


Рис. 2

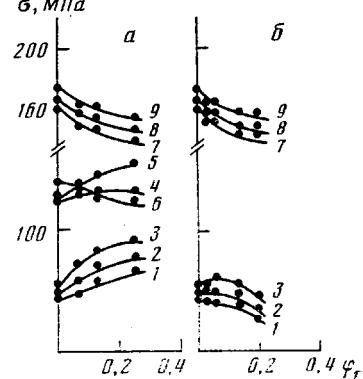


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\sigma$  от температуры  $T$  при  $\dot{\varepsilon} = 9,07 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$  ( $\lg \dot{\varepsilon} = -2,05$ ) для системы II при объемной доле пластификатора 0 (1); 0,066 (2); 0,129 (3); 0,250 (4). Штриховыми линиями показаны температуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных переходов

Рис. 3. Зависимость  $\sigma$  от концентрации пластификатора  $\varphi$  для систем II (а) и I (б) при  $\dot{\varepsilon} = 2,24 \cdot 10^{-3}$  (1, 4, 7);  $10^{-2}$  (2, 5, 8) и  $5,62 \cdot 10^{-2}$  (3, 6, 9).  $T = 293$  (1–3), 253 (4–6) и 95 К (7–9)

ходами. В области температур, близкой к  $\alpha$ -переходам, от 310 до 290 К по мере понижения температуры эффект антипластификации возрастает. При дальнейшем понижении температуры он по величине уменьшается и вблизи  $\beta$ -перехода и ниже полностью исчезает.

Обсуждаемые результаты для большей наглядности представлены на рис. 3 в виде зависимостей прочности  $\sigma$  от содержания пластификатора  $\varphi$  при разных температурах и скоростях. Видно, что при 95 К, когда обе пластифицированные системы находятся в хрупком или квазихрупком состоянии, с увеличением количества пластификатора прочность уменьшается при всех скоростях данного диапазона.

При 293 К для системы II наблюдается эффект антипластификации во всей изученной области составов и возрастает при увеличении скорости деформирования. Для системы I при этой же температуре эффект антипластификации имеет место только при наиболее высокой скорости деформирования.

В средней области температур (253 К) при меньших скоростях деформирования увеличение содержания пластификатора приводит к монотонному возрастанию прочности, которое тем больше, чем большее скорость. При дальнейшем повышении скорости деформирования прочность ПВХ увеличивается, а введение пластификатора уменьшает прочность.

Таким образом, результаты работы показывают, что эффект антипластификации как одно из релаксационных явлений пластифицированной системы проявляется только в определенных диапазонах температур и скоростей деформирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ghersa P. Mol. Plast.*, 1958, v. 36, № 2, p. 136.
2. *Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров*. М.: Химия, 1973, с. 125.
3. *Mascia L. Polymer*, 1978, v. 19, № 3, p. 325.
4. *Кузьмин В. Й., Перепечко И. И., Звонкова Е. М. Высокомолек. соед. А*, 1985, т. 27, № 1, с. 127.
5. *Иканина Т. В., Песчанская Н. Н., Суворова А. И., Степанов В. А., Тагер А. А. Высокомолек. соед. Б*, 1985, т. 27, № 9, с. 717.
6. *Воскресенский В. А., Шакирзянова С. С. Журн. прикл. химии*, 1962, т. 35, № 5, с. 1145.
7. *Тагер А. А., Иканина Т. В., Суворова А. И., Ключко О. М. Высокомолек. соед. Б*, 1984, т. 26, № 7, с. 525.
8. *Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров*. М.: Химия, 1984. 280 с.
9. *Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров*. М.: Химия, 1978. 328 с.
10. *Зезин Ю. П., Козырев Ю. И., Малинин Н. И., Барт Ю. Я., Тунда М. А. Механика композитных материалов*, 1985, № 2, с. 207.
11. *Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шлейzman В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах*. Л.: Наука, 1984. 246 с.
12. *Суворова А. И., Иканина Т. В. В кн.: Тез. докл. XXII конф. по высокомолекулярным соединениям*. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985, с. 191.
13. *Hedvиг P. Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Budapest: Akademiai Kiado, 1977, p. 245.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
4.II.1986

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

УДК 541.64:536.7:532.77

#### СОВМЕСТИМОСТЬ НЕИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Заславский Б. Ю., Багиров Т. О., Боровская А. А.,  
Гасанова Г. З., Гуляева Н. Д., Левин В. Ю.,  
Махмудов А. У., Местечкина Н. М.,  
Михеева Л. М., Рогожин С. В., Слонимский Г. Л.

К числу нерешенных или неоднозначно трактуемых вопросов в проблеме совместимости полимеров в растворах [1, 2] относится, на наш взгляд, вопрос о совместимости полимеров в сильно структурированных растворителях, например в воде. Возможности изучения влияния растворителя на совместимость полимеров в воде расширяются благодаря тому, что введение низкомолекулярных добавок позволяет изменять структуру растворителя, не изменяя его природу. В качестве таких добавок можно использовать неорганические соли.

В настоящей работе исследовано влияние добавок неорганических солей на фазовое расслоение в водных растворах трех пар неионных поли-