

УДК 544.169

DOI 10.51691/2541-8327_2023_10_8

***ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ АМОРФНЫХ
ПОЛИМЕРОВ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПРИ
КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ***

Долгова А.А.

к.х.н., старший научный сотрудник,

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет,*

Россия, Москва

Сорочинская С.А.

студент специалитета, 3 курс,

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет,*

Россия, Москва

Ярышева А.Ю.

к.х.н., старший научный сотрудник,

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический
факультет,*

Россия, Москва

Аржакова О.В.

к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник,

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Россия, Москва*

Аннотация

Изучена структурно-механическая модификация аморфных полимеров путем прокатки при комнатной температуре на примере поливинилхлорида (ПВХ), содержащего 15% каучуковых включений или пластификатора диоктилфталата. Установлено, что механические характеристики ориентированных пленок ПВХ с каучуковыми включениями или диоктилфталатом определяются направлением повторного деформирования на воздухе и в физически активной жидкой среде (ФАЖС) относительно направления холодной прокатки. Показано, что повторное деформирование предварительно ориентированных на 50% аморфных полимеров в присутствии ФАЖС протекает по механизму крейзинга.

Ключевые слова: аморфные полимеры, поливинилхлорид, диоктилфталат, холодная прокатка, физически активная жидкая среда, крейзинг

SPECIFIC FEATURES OF DEFORMATION BEHAVIOR OF AMORPHOUS POLYMERS PRE-ORIENTED AT ROOM TEMPERATURE

Dolgova A.A.

PhD, Senior Researcher,

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,

Russia, Moscow

Sorochinskaya S.A.

student,

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,

Russia, Moscow

Yarusheva A.Yu.

PhD, Senior Researcher,

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,

Russia, Moscow

Arzhakova O.V.

PhD, Associate Professor, Leading Researcher,

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,

Russia, Moscow

Abstract

The structural and mechanical modification of amorphous polymers by rolling at room temperature was studied using polyvinyl chloride (PVC) containing 15% rubber inclusions or the plasticizer dioctyl phthalate. It has been found that the mechanical characteristics of preliminary oriented PVC films with rubber inclusions or dioctyl phthalate are determined by the direction of re-deformation in air and in physically active liquid environment (PALE) relative to the direction of cold rolling. It has been shown that re-deformation of pre-oriented by 50% amorphous polymers in the presence of PALE proceeds via the crazing mechanism.

Key words: amorphous polymers, polyvinyl chloride, dioctyl phthalate, cold rolling, physically active liquid environment, crazing

Крейзинг полимеров в физически активных жидких средах (ФАЖС) является одним из фундаментальных видов пластической деформации, при котором происходит переход полимера в ориентированное фибриллизованное состояние в узких деформационных зонах – крейзах [1; 6; 9; 12]. Внутренняя структура отдельных крейзов состоит из асимметричных агрегатов макромолекул, ориентированных вдоль направления вытяжки и упакованных в фибриллы, которые соединяют противоположные стенки крейзов. Именно ориентированная структура деформированных полимеров обеспечивает их высокие механические свойства [5; 6]. Деформирование аморфных полимеров в ФАЖС протекает по механизму классического крейзинга, для которого характерно чередование крейзов с участками недеформированного полимера и формирование наноразмерной фибриллярно-пористой структуры [1; 6; 9]. Установление влияния предварительной ориентации аморфных полимеров на их деформационное поведение в ФАЖС представляет научный и практический интерес, и этот вопрос был изучен в ряде работ [2; 4; 8; 13] на примере аморфного полиэтилентерефталата.

Полимерные материалы на основе аморфного поливинилхлорида (ПВХ) находят широкое практическое применение в различных отраслях народного хозяйства, заменяя такие традиционные материалы, как стекло, металл и пр. [15]. Однако чистый ПВХ является нетермостойким и довольно хрупким полимером, поэтому для улучшения эксплуатационных характеристик, придания эластичности и повышения ударопрочности ПВХ используют различные добавки, например, пластификаторы, каучуковые наполнители и пр. [7; 11; 14; 16].

Цель данной работы заключалась в установлении влияния структурно-механической модификации путем продольной прокатки при комнатной температуре на деформационное поведение пленок аморфных полимеров на примере ПВХ, содержащего 15% каучуковых включений или 15% пластификатора диоктилфталата, при растяжении на воздухе и в ФАЖС.

В качестве объектов исследования использовали промышленные неориентированные пленки аморфных полимеров (Россия, «Химпром»): ПВХ с 15% сферических каучуковых включений привитого тройного сополимера метилметакрилат-бутадиен-стирол (МБС) (ПВХ+15% МБС), ПВХ с 15% классического пластификатора диоктилфталата (ДОФ) (ПВХ+15% ДОФ). Исходная толщина пленок ПВХ+15% МБС составляла 100 мкм, пленок ПВХ+15% ДОФ – 180 мкм.

Предварительную ориентацию пленок полимеров в виде полосок с размерами 20мм×70мм (ширина×длина) проводили при комнатной температуре путем прокатки (холодной прокатки) на системе лабораторных протяжных валков, вращающихся в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Степень предварительной ориентации полимеров $\varepsilon_{пр}$ рассчитывали как $\varepsilon_{пр} = \frac{l_1 - l_0}{l_1} \times 100\%$, где l_0 – исходная длина образца до предварительной ориентации, l_1 – длина образца после предварительной ориентации. Степень предварительной ориентации полимеров составляла 50%.

Для дальнейших исследований образцы с размерами рабочей части 4 мм × 10 мм вырезали вырубным ножом параллельно и перпендикулярно направлению ориентации из предварительно ориентированных пленок полимеров. Механические свойства исходных и предварительно ориентированных образцов исследовали при их вытяжке на воздухе и в ФАЖС на универсальном динамометре Instron-1122 со скоростью 10 мм/мин. Испытания проводили на сериях из 4-5 образцов, результаты усредняли, средняя арифметическая ошибка составляла не более 5%. В качестве ФАЖС использовали изопропиловый спирт (ИПС).

Известно [3; 6], что деформирование пленок исходного аморфного ПВХ с 15% каучуковых включений или пластификатора в присутствии ФАЖС протекает

Дневник науки | www.dnevnika.ru | СМИ Эл № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

по механизму классического крейзинга. На рис. 1 представлены полученные в данной работе динамометрические кривые пленок исходного и предварительно ориентированного ПВХ+15% МБС при повторном растяжении на воздухе (кривые 1, 3) и в ФАЖС (кривые 2, 4) параллельно направлению холодной прокатки.

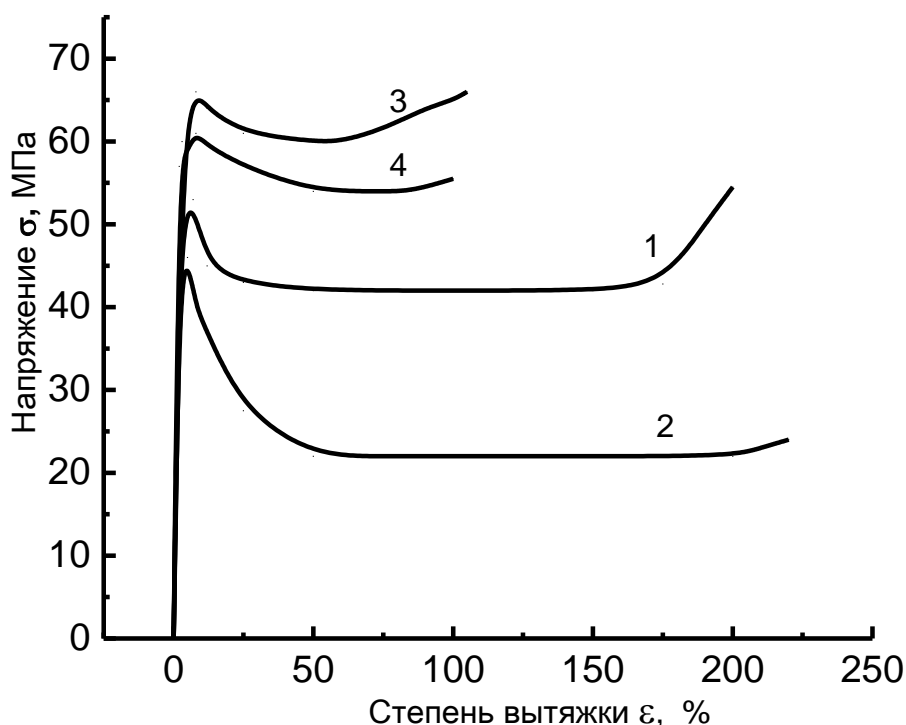


Рис. 1. Динамометрические кривые образцов ПВХ+15% МБС при растяжении на воздухе (кривые 1,3) и в ФАЖС (кривые 2, 4) параллельно направлению предварительной ориентации (кривые 3, 4). Степени предварительной ориентации: 0 % (кривые 1, 2) и 50% (кривые 3, 4).

Как видно на рис. 1, по сравнению с исходным полимером предварительная ориентация образцов ПВХ+15% МБС приводит к повышению напряжения в пределе текучести, сокращению диапазона стационарного развития деформации и

к росту напряжения стационарного деформирования при повторном растяжении на воздухе и в ФАЖС параллельно направлению предварительной ориентации.

Отметим, что при повторном деформировании в присутствии ФАЖС напряжение стационарного развития деформации увеличивается более чем в 2 раза – от ~22 МПа для исходного ПВХ+15% МБС до ~54 МПа для предварительно прокатанного полимера (рис. 1, кривые 2 и 4 соответственно). При этом также значительно уменьшается разрывное удлинение – от 190-210% для исходного ПВХ+15% МБС до 90-110% для предварительно ориентированного полимера. Такое поведение, по-видимому, связано с определяющей ролью каучукового наполнителя, который служит инициатором локального разрушения полимера при общем повышении уровня деформирования [10].

Установлено, что механические характеристики предварительно ориентированного ПВХ+15% МБС определяются направлением повторного деформирования на воздухе и в ФАЖС относительно направления холодной прокатки. В таблице 1 приведены значения отдельных механических характеристик образцов исходного и предварительно ориентированного ПВХ+15% МБС при повторном растяжении на воздухе и в ФАЖС параллельно и перпендикулярно направлению холодной прокатки.

Таблица 1 – Механические характеристики образцов ПВХ+15% МБС при растяжении на воздухе и в ФАЖС параллельно и перпендикулярно направлению предварительной ориентации

| Образец | Степень предварительной ориентации | Среда | Направление вытяжки относительно направления предварительной ориентации* | Предел текучести, МПа | Разрывное удлинение, % | Напряжение стационарного развития деформации, МПа |
|---------|------------------------------------|--------|--|-----------------------|------------------------|---|
| ПВХ+15% | 0 | Воздух | _____ | 53 | 200-210 | 42 |

| | | | | | | |
|----------------|----|--------|---|----|---------|----|
| МБС | | | | | | |
| ПВХ+15% МБС | 50 | Воздух | ∥ | 66 | 100-110 | 60 |
| ПВХ+15% МБС | 50 | Воздух | ⊥ | 45 | 170-180 | 35 |
| ПВХ+15% МБС | 0 | ИПС | — | 48 | 190-210 | 22 |
| ПВХ+15% МБС | 50 | ИПС | ∥ | 61 | 80-100 | 54 |
| ПВХ+15% МБС | 50 | ИПС | ⊥ | 43 | 160-170 | 21 |

* ∥ вдоль направления предварительной ориентации

⊥ перпендикулярно направлению предварительной ориентации

Из таблицы 1 видно, что при повторном растяжении перпендикулярно направлению прокатки для образцов ПВХ+15% МБС наблюдается уменьшение напряжения стационарного развития деформации и разрывного удлинения по сравнению с исходным полимером. Отметим, что напряжение в пределе текучести существенно снижается, т.е. наблюдается эффект деформационного размягчения [4; 17] при повторном поперечном растяжении образцов ПВХ+15% МБС.

В работе проведена холодная продольная прокатка для пленок аморфного ПВХ, содержащего 15% классического пластификатора ДОФ. На рис. 2 представлены динамометрические кривые образцов исходного и ориентированного ПВХ+15% ДОФ при растяжении на воздухе и в ФАЖС параллельно направлению предварительной ориентации.

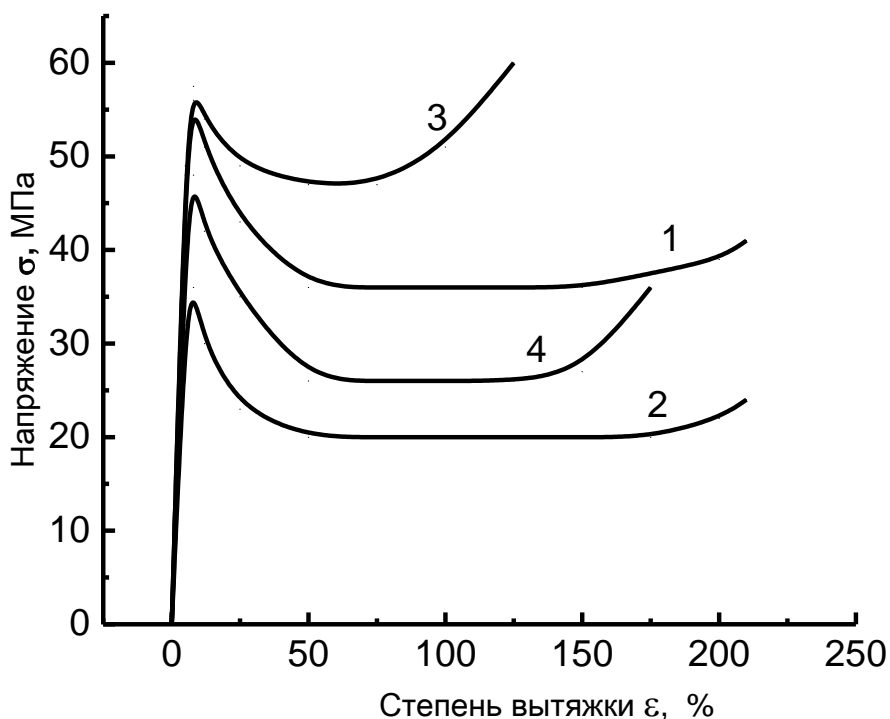


Рис. 2. Динамометрические кривые образцов ПВХ + 15% ДОФ при деформировании на воздухе (кривые 1, 3) и в ФАЖС (кривые 2, 4) параллельно направлению предварительной ориентации (кривые 3, 4). Степени предварительной ориентации: 0% (кривые 1, 2) и 50% (кривые 3, 4).

Как видно из рис. 2, общие закономерности изменения механических свойств для образцов ПВХ + 15% ДОФ при повторном растяжении параллельно направлению холодной прокатки такие же, как и для ПВХ+15% МБС: предварительная ориентация приводит к росту напряжения в пределе текучести, сокращению диапазона стационарного развития деформации, значительному повышению напряжения стационарного деформирования и увеличению разрывного напряжения при растяжении как на воздухе, так и в ФАЖС.

Установлено, что механические характеристики образцов предварительно ориентированного ПВХ+15% ДОФ также, как и ПВХ+15% МБС определяются

направлением повторного деформирования на воздухе и в ФАЖС относительно направления холодной прокатки. В таблице 2 представлены значения отдельных механических характеристик исходных и предварительно ориентированных образцов ПВХ+15% ДОФ при повторном растяжении на воздухе и в ФАЖС параллельно и перпендикулярно направлению холодной прокатки.

Таблица 2 – Механические характеристики образцов ПВХ+15% ДОФ при растяжении на воздухе и в ФАЖС параллельно и перпендикулярно направлению предварительной ориентации

| Образец | Степень предварительной ориентации | Среда | Направление вытяжки относительно направления предварительной ориентации* | Предел текучести, МПа | Разрывное удлинение, % | Напряжение стационарного развития деформации, МПа |
|-------------|------------------------------------|--------|--|-----------------------|------------------------|---|
| ПВХ+15% ДОФ | 0 | Воздух | — | 56 | 190-210 | 36 |
| ПВХ+15% ДОФ | 50 | Воздух | | 58 | 110-130 | 47 |
| ПВХ+15% ДОФ | 50 | Воздух | ⊥ | 50 | 180-200 | 34 |
| ПВХ+15% ДОФ | 0 | ИПС | — | 35 | 190-210 | 20 |
| ПВХ+15% ДОФ | 50 | ИПС | | 48 | 160-170 | 26 |
| ПВХ+15% ДОФ | 50 | ИПС | ⊥ | 32 | 190-200 | 19 |

* || вдоль направления предварительной ориентации

⊥ перпендикулярно направлению предварительной ориентации

Из данных таблицы 1 следует, что повторном растяжении перпендикулярно направлению предварительной ориентации для образцов ПВХ+15% ДОФ напряжение в пределе текучести снижается, а напряжение стационарного развития деформации и разрывное удлинение мало изменяются по сравнению с исходным полимером.

Таким образом, в работе установлены особенности деформационного поведения предварительно ориентированных путем холодной прокатки аморфных полимеров на примере пленок ПВХ+15% МБС и ПВХ+15% ДОФ при последующем растяжении на воздухе и в присутствии ФАЖС. Установлено, что механические характеристики предварительно ориентированных пленок ПВХ, содержащих каучуковые включения или диоктилфталат, определяются направлением повторного деформирования на воздухе и в ФАЖС относительно направления холодной прокатки.

Работа выполнена в рамках проекта «Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений» (госбюджет, номер ЦИТИС АААА-А21-121011990022-4).

Библиографический список

1. Аржакова О. В. Полимеры будущего. / О. В. Аржакова, М. С. Аржаков, Э. Р. Бадамшина, Е. Б. Брюзгина, Е. В. Брюзгин, А. В. Быстрова, Г. В. Ваганов, В. В. Василевская, А. Ю. Вдовиченко, М. О. Галлямов, Р. А. Гумеров, А. Л. Диденко, В. В. Зефилов, С. В. Карпов, П. В. Комаров, В. Г. Куличихин, С. А. Курочкин, С. В. Ларин, А. Я. Малкин, С. А. Миленин, А. М. Музафаров, В. С. Молчанов, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков, Е. Ф. Панарин, И. Г. Панова, И. И. Потемкин, В. М. Светличный, Н. Г. Седуш, О. А. Серенко, С. А. Успенский, О. Е. Филиппова, А. Р. Хохлов, С. Н. Чвалун, С. С. Шейко, А. В. Шибяев, И. В. Эльманович, В. Е. Юдин, А. В. Якиманский, А. А. Ярославов // Успехи химии. – 2022. - Т.91. № 12. – RCR5062.
2. Аржакова О.В. Влияние предварительной ориентации полимеров при повышенной температуре на особенности крейзинга в присутствии жидких сред / Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМИ ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

- О. В. Аржакова, А. А. Долгова, И. В. Чернов, Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. – 2007. - Т.49. №7. – С.1502–1507.
3. Аржакова О. В. Особенности формирования пористой структуры на основе двухкомпонентной системы ПВХ-каучуковый пластификатор при их деформировании в жидкой адсорбционно-активной среде / О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева, С. Ю. Ермушева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. – 1991. - Т.33. №12. – С.2547-2554.
4. Vachenov S. L. Strain softening of rolled polyethylene terephthalate films under transverse tension / S. L. Vachenov, A. V. Bobrov, A. V. Efimov / Doklady Physical Chemistry. – 2013. - Vol.476. №2. – P.190–192.
5. Власов С. В. Ориентированное состояние полимеров. / С. В. Власов, В. Н. Кулезнев. – М.: Знание, 1987. – 47 с.
6. Волынский А. Л. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. / А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев. – М.: Физматлит, 2005. – 230 с.
7. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. // В.В. Гузеев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 277 с.
8. Ефимов А. В. Крейзинг предварительно ориентированного полиэтилентерефталата в адсорбционно-активных средах / А. В. Ефимов, С. Л. Баженов, И. В. Тюнькин, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев // Доклады Академии наук. – 2013. - Т.451. №4. – С.415–418.
9. Kramer E. J. Microscopic and molecular fundamentals of crazing, in: Н. Н. Kausch (Ed.), Crazing in polymers. Advances in Polymer Science. – Berlin: Springer-Verlag, 1983. Vol.52-53.– P. 1–56.
10. Li J. X. Ductility and fracture mechanisms of particulate filled thermoplastics. / Thesis Doctor of Philosophy. Case Western University. – 1993. 194 p.

11. Лутфуллаев С.Ш. Исследование влияния наполнителей на свойства ПВХ композиций / С.Ш. Лутфуллаев, А.А. Джумаева // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. – 2022. - №12(105). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14755> (дата обращения: 23.10.2023).
12. Mahajan D. K. Mechanisms of crazing in glassy polymers revealed by molecular dynamics simulations / D. K. Mahajan, A. Hartmaier // Physical Review E. – 2012. - Vol.86. №2. – P.021802.
13. Padhye N. Mechanics and modeling of cold rolling of polymeric films at large strains —A rate-independent approach / N. Padhye // Mechanics of Materials. – 2023. - Vol.184. – P.104733.
14. Phiriyawirut M. Influence of poly(vinyl chloride) on natural rubber/chlorosulfonated polyethylene blends / M. Phiriyawirut, S. Luamlam // Open Journal of Organic Polymer Materials. – 2013. - Vol.3. №4. – P.81-86.
15. Поливинилхлорид (ПВХ): основные свойства, область применения. Plastinfo. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://plastinfo.ru/information/articles/38/> (дата обращения: 23.10.2023)
16. Садиева Н.Ф. Новые композиционные материалы на основе поливинилхлорида / Н.Ф. Садиева., А.З. Алиева, Э.Б. Зейналов, С.А. Искендерова, Л.Г. Нуриев, Б.К. Агаев, Т.Р. Гаджиев // Пластические массы. – 2014. - №9-10. – С.13-15.
17. Senden D. Strain hardening and its relation to bauschinger effects in oriented polymers / D. Senden, J. van Dommelen, L. Govaert // Journal of Polymer Science. Series B. – 2010. - Vol. 48. – P.1483-1494.

Оригинальность 90%