

С. Б. РАТНЕР, В. П. ЯРЦЕВ

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК И ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТОВ МЕХАНИЧЕСКОМУ РАЗРУШЕНИЮ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 6 II 1974)

Кинетическая теория прочности ⁽¹⁾, указывающая на определяющую роль термофлуктуационных разрывов химических связей при механическом разрушении полимеров, никак не связана с конкретным видом нагружения. Поэтому она имеет универсальный характер и нашла свое подтверждение даже в таких сложных случаях разрушения полимерных материалов, как их истирание ⁽²⁾ и разрыв сварных швов ⁽³⁾.

В соответствии с этой концепцией время до разрушения τ есть

$$\tau = \tau_0 \exp[U(\sigma, T)] = \tau_0 \exp\left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)\right] = A e^{-\alpha\sigma}, \quad (1)$$

$A = \tau_0 \exp\left[\frac{U_0}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)\right] = \text{const}$ при постоянной температуре.

Интенсивность истирания описывается ⁽²⁾ аналогичной формулой:

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{U_0 - \lambda p_k}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)\right], \quad (2)$$

U_0 , λ и T_n — константы, $I_0 \sim p$, а контактное давление $p_k \sim p^{1/2}$ (p — давление).

Величина U_0 является фундаментальной физико-химической характеристикой материала — энергией активации процесса разрушения полимера, имеющей одинаковые численные значения при обычной термодеструкции, истирании, разрыве сварных швов и хрупких образцов ⁽⁴⁾. Она должна зависеть не только от энергии разрыва химических связей в полимере, но и от кинетики процесса термодеструкции, приводящего к механическому разрушению. Следовательно, можно ожидать, что введение в полимер добавок, ослабляющих темп термохимической деструкции, увеличит значение U_0 .

С другой стороны, известно, что повышение U_0 при помощи химической модификации полиамидов приводит ⁽⁵⁾ к повышению τ . Поэтому мы решили ввести различные стабилизаторы в ряд термопластов, и, не вдаваясь в механизм их действия, проследить их влияние в первую очередь на U_0 как при истирании, так и при статическом разрушении.

В качестве объектов исследования были выбраны полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилен низкой плотности (ПЭ) и поливинилхлорид (ПВХ). В последний в ряде случаев вводили значительное количество пластификатора (алкилэпоксистеарат), чтобы перевести материал в высокоэластическое состояние. Состав полученных смесей указан в табл. 1.

Опыты на истирание проводили при трении по системе тупых выступов (стальная сетка) согласно известной методике ⁽⁶⁾. Время до разрушения τ при заданных растягивающих напряжениях σ определяли при

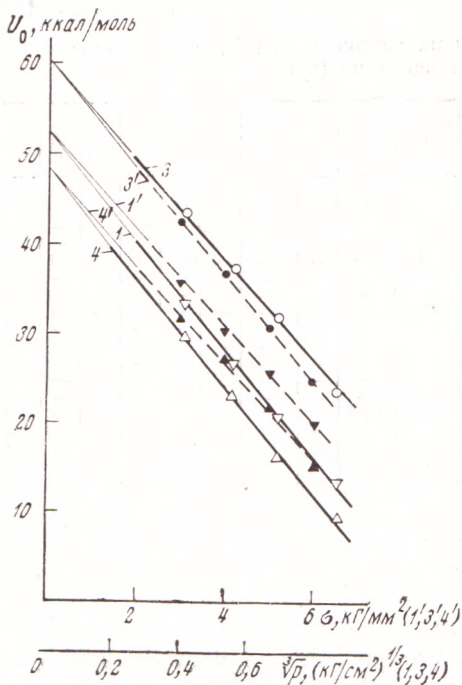


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации разрушения от нагрузки при истирании материалов на основе ПММА (1, 3, 4) и одноосном растяжении (1', 3', 4')

Рис. 3. Сопоставление значений $U_0(1-T/T_n)$ и $\lg A$ материалов на основе ПВХ и ПЭ. Числа у точек указывают номера материалов в табл. 1

Рис. 4. Сопоставление величины смещения температуры полюса $10^3/T_n$ с коэффициентом линейного расширения α для различных материалов. а - ПЭ, б - ПВХ, в - ПММА. Светлые значки - материал высокоэластичен, темные - стеклообразен

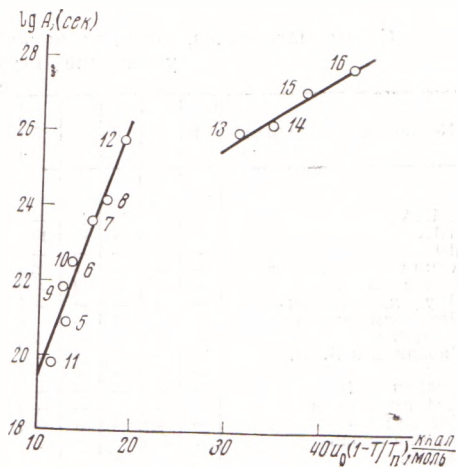


Рис. 3

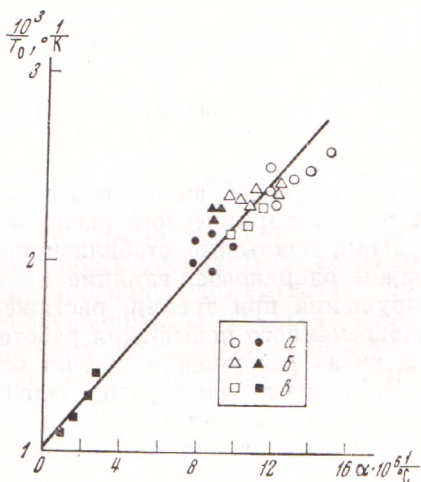


Рис. 4

Следует также отметить, что при введении в ПВХ одновременно двух добавок (материал 7) получилось, что энергия активации выше, чем для материалов 5 и 6, приготовленных с одной из этих добавок. Этот эффект особенно значителен для ПЭ (ср. материалы 14-16). В результате резкого увеличения U_0 происходит сильное торможение процесса старения ПЭ на вальцах; даже сохраняется его эластичность, о чем свидетельствует совпадение значения удлинения при разрыве материала 16 после вальцевания в течение 4 час. с исходным значением ϵ_p .

Таким образом термофлуктуационная концепция разрушения открывает возможность путем введения добавок, ослабляющих термохимическую деструкцию, повышать как износостойкость, так и долговременную прочность, а также предельную рабочую температуру. В самом деле, согласно формуле (1) разрушающее напряжение, т. е. долговременная прочность, есть

$$\sigma_p = \frac{1}{\gamma} \left[U_0 - \frac{2,3RT}{1-T/T_n} \lg \frac{t}{\tau_0} \right], \quad (4)$$

Состав материалов, энергия активации их разрушения (U_0) и разрывное удлинение после вальцевания (ϵ_p)

Компоненты материала	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ПММА	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ПВХ	—	—	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ПЭ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Алкилэлексистеарат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Диэурил	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Лауриллирктапан	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Додецилмерктапан	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Стеараты	—	—	—	—	2	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
Тиоалкофен Б. П.	—	—	—	—	—	0,35	0,35	—	—	0,35	—	—	—	—	—	—
Диэфен НН	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—
Дифенилпропан	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	—	—	0,5	—	—	—	—
Тоноанол СА	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	0,4
U_0 , ккал/моль	52	53	60	48	26	28	33	35	26	28	25	38	52	55	62	71
ϵ_p , %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	110	140	410	520

а температура деструкции под нагрузкой

$$T_d = \left[\frac{1}{T_n} + \frac{2,3R}{U_0 - \gamma\sigma} \lg \frac{t}{\tau_0} \right]^{-1} \quad (5)$$

Особенное значение имеет тот факт, что введение термостабилизаторов влияет на температуру полюса T_n . Из рис. 1 видно, что полюс смещен по оси ординат вправо на некоторую величину, из-за чего очень сильно падают долговечность, износостойкость и другие прочностные характеристики. На рис. 4 видно, что смещение полюса линейно связано с коэффициентом термического расширения α , в согласии с (9).

Итак, некоторые стабилизирующие добавки оказывают значительное, причем одинаковое, влияние на величину энергии активации процесса разрушения при трении, растяжении, вальцевании. Это открывает пути одновременного повышения работоспособности материала при разнообразных видах разрушения за счет ослабления термехимической деструкции.

Введение добавок, распределенных в полимере гомогенно, влияет и на величину смещения полюса, причем симбатно с коэффициентом термического расширения α . Поэтому понижение α является эффективным способом повышения температуры деструкции и, следовательно, сопротивления механическому разрушению — при переработке полимерных материалов и их эксплуатации при любых температурах.

Научно-исследовательский институт
пластмасс
Москва

Поступило
13 I 1974

Тамбовский институт
химического машиностроения

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, № 3, 46 (1968). ² С. В. Рагнер, Е. Г. Лурье, ДАН, т. 166, 909 (1966). ³ С. В. Рагнер, Ю. И. Брохин, М. Г. Додин, Пластич. массы, № 5, 66 (1968). ⁴ С. В. Рагнер, ДАН, т. 183, 1297 (1968). ⁵ А. Х. Хакимова, Г. И. Кудрявцев, Механика полимеров, № 2, 304 (1968). ⁶ С. В. Рагнер, Е. Г. Лурье, О. В. Радюкевич, Пластич. массы, № 6, 63 (1968). ⁷ С. В. Рагнер, Е. Г. Лурье, Механика полимеров, № 6, 867 (1966). ⁸ С. В. Рагнер, ДАН, т. 135, 294 (1960). ⁹ С. В. Рагнер, Ю. И. Брохин и др., Пластич. массы, № 7, 38 (1973).