

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ЭЛАСТОМЕРА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРОМ НА ХАРАКТЕР ЕГО РАЗРУШЕНИЯ

*Н. С. Топуридзе, М. Б. Константинопольская,
Н. Ф. Бакеев, Т. И. Соголова*

Электронно-микроскопическими и светооптическими методами исследовано разрушение образцов при одноосной деформации растяжения поли-ацетата Ф-1 и поликарбоната (Макролон «S»), содержащих сферические частицы каучука СКД. Показано, что частицы эластомера, являясь дефектными местами в твердом полимере, одновременно снижают внутренние напряжения, инициируя мелкие трещины и обрывая их раньше возникновения крупных разрушающих трещин.

Известно, что введение небольших количеств эластомеров в твердые полимеры [1, 2] существенно улучшает их свойства. При этом было установлено, что эффективность действия добавки определяется размерами частиц эластомера в матрице твердого полимера [3, 4].

Недавно был замечен [5] разный характер действия небольших добавок (1–5 вес.%) эластомеров на свойства твердых аморфных полимеров (поликарбонатов (ПК) и полиарилатов (ПА)). Было обнаружено, что введение в полиарилат Ф-1 ($M=54\,000$) даже 1% каучуков силоксанового или бутадиенового СКД (95% *цис*-групп) существенно повышает разрывную прочность при температурах -100 – 100° и сопротивление к многократному изгибу, тогда как введение каучуков в ПК (марки макролон «S» $M=79\,000$) практически при всех температурах снижает его прочность. В случае же, если условия эксперимента обеспечивают кристаллизацию каучука, то прочность ПК, так же как и ПА, не снижается, а возрастает (на 30–50%).

Поскольку ПА Ф-1 и ПК обнаружили различие в действии на них небольшой добавки каучука, мы попытались использовать это явление для выяснения механизма действия добавки каучука СКД.

Исследования структуры систем ПК–СКД и ПА–СКД проводили в электронном микроскопе Яем-7. Тонкие пленки получали на воде из 2%-ного раствора ПК, ПА и систем ПК и ПА с СКД (5 вес.%) в хлороформе. Полимерная пленка ПК толщиной ~ 200 – 300 Å при разрешении микроскопа 5 Å оказалась бесструктурной. Аналогичный результат был получен при исследовании пленки ПА.

При добавлении 5% СКД в ПК и ПА растворы таких смесей остаются прозрачными и не расслаиваются при длительном хранении при комнатной температуре. Однако электронно-микроскопическое рассмотрение тонких пленок, полученных из растворов, обнаруживает двухфазность этих систем. Как видно из рис. 1, частицы СКД распределяются в твердом полимере (в матрице) преимущественно в сферической форме. В ПК частицы СКД распределяются более равномерно, и размер их меньше ($\sim 0,05$ мкм), чем размер частиц ($\sim 0,4$ мкм) СКД в ПА (см. вклейку к стр. 629).

Исследование свойств растворов смесей ПК и ПА с СКД в различных соотношениях показало, что расслаивание растворов на две фазы возникает при более высоких концентрациях СКД в ПК, что указывает на лучшую совместимость СКД с ПК, чем с ПА.

Для изучения механизма влияния добавки каучука на разрывную прочность ПК и ПА исследовали возникновение и распространение трещин при одноосном растяжении пленок. Оказалось, что в исходных ПК и ПА они имеют одинаковый характер (рис. 2, а, б). В случае пленок из смесей ПК или ПА с СКД при деформациях, еще не вызывающих образование трещин, в обоих случаях наблюдали (рис. 2в, г) вытягивание первоначальных сферических частиц каучука, заключенных в твердый полимер (матрицу).

При больших деформациях в таких пленках возникают трещины, по характеру резко отличающиеся друг от друга в зависимости от природы матрицы. В пленках ПК – СКД возникшая трещина проходит через весь образец, включая также частицы эластомера (рис. 3).

В пленках, полученных из системы ПА – СКД, образование трещин имеет совсем иной характер. Сперва возникают мелкие трещины на границе раздела частица каучука – матрица *, затем они развиваются, достигают границ других частиц каучука, образуя сетку, кроме того разрушаются сами частицы СКД с образованием дырок (рис. 4).

Возникновение сетки мелких трещин и дырок, естественно, приводит к релаксации напряжения, что задерживает образование разрушающей трещины. В этом, по-видимому, и состоит механизм упрочняющего действия эластомерной добавки в твердом полимере.

Различие в поведении частиц СКД деформации систем ПК – СКД и ПА – СКД было нами также четко отмечено в специальных модельных опытах. Крупные частицы СКД (~200 мкм) вводили в образцы ПК и ПА и при помощи оптического микроскопа рассматривали их поведение при деформации. Оказалось (рис. 5), что частицы СКД в ПК разрушаются проходящей через них трещиной, не отрываясь от окружающего твердого полимера. В случае ПА трещины проходят по границам частицы СКД с твердым полимером. Эти светооптические наблюдения на моделях, показывающие большее адгезионное взаимодействие СКД с ПК, чем с ПА, хорошо согласуются с полученными нами электронно-микроскопическими картинами разрушения, а также с результатами исследования совместности растворов.

Все изложенное относилось к образцам, содержащим частицы СКД в высокоэластическом состоянии. Однако, как было обнаружено в [5], прочность пленок ПК – СКД и ПА – СКД при кристаллизации каучука существенно повышалась. Для выяснения причины этого явления были проведены опыты при температуре кристаллизации СКД. Тонкие пленки, заправленные в специальные рамки, выдерживали 30 мин. при -55° и при этой же температуре подвергали одноосному растяжению. Оказалось, в ПК и ПА никаких изменений не происходит, не меняется также размер и характер распределения сферических частиц СКД. Исходные пленки ПК и ПА при этой температуре разрушаются одинаково, и характер трещин практически не отличается от характера трещин, возникающих при комнатной температуре. Разрушение пленок полученных из системы ПА – СКД при 55° , также идентично разрушению этой системы при высоких температурах. Однако в системе ПК – СКД при -55° был обнаружен иной характер возникновения трещин в пленках по сравнению с комнатной температурой.

На рис. 6 отчетливо видно образование мелких трещин на границах раздела сферическая частица СКД – поликарбонат и развитие мелких трещин, захватывающих весь образец. Таким образом, процесс разрушения аналогичен процессу разрушения пленки ПА – СКД при высокой температуре.

* Явление зарождения трещины на границе раздела двух фаз ранее наблюдалось в работах [5–7].

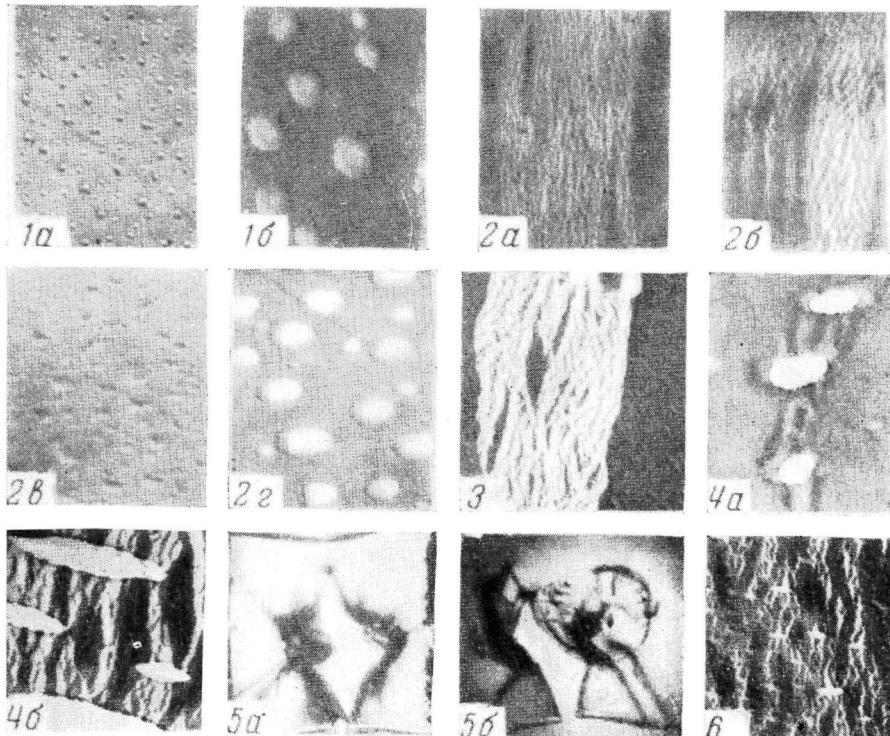


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки распределения сферических частиц СКД в матрице ПК (а) и ПА (б)

Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии пленок ПК (а) и ПА (б) при их одноосном растяжении: ориентированных тонких пленок систем ПК – СКД (в) и ПА – СКД (г)

Рис. 3. Электронно-микроскопическая фотография разрушающей трещины в пленке системы ПК – СКД

Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография разрушения тонких пленок системы ПА – СКД:
а — возникновение мелких трещин и дырок; б — образование сетки мелких трещин

Рис. 5. Светооптическая картина разрушения модельных систем частицы СКД в матрице ПА (а) и ПК (б)

Рис. 6. Микрофотография образования сетки мелких трещин в системе ПК – СКД

Вследствие различия температурных коэффициентов объемного расширения при понижении температуры сферическая частица каучука СКД уменьшается в объеме значительно больше, чем окружающий ее твердый полимер. Кроме того, объем каучука уменьшается также вследствие кристаллизации, а из работы [8] известно, что кристаллизация приводит к уменьшению адгезионной прочности полимеров. Все это приводит к отрыву частицы каучука от матрицы как в случае ПА, так и ПК. Возникающий при этом дефект, очевидно, является центром зарождения мелких трещин, что задерживает возникновение разрушающей трещины, приводя к увеличению разрывной прочности материала.

Были проведены эксперименты, косвенно подтверждающие этот механизм изменения характера разрушения при -55° . Пленки, полученные из систем ПК – СКД, нагревали до 200° и выдерживали при этой температуре около 2 час. Механические испытания показали, что разрывная прочность прогретых образцов повышается на 100 кГ/см^2 по сравнению с не-прогретыми образцами. Мы полагаем, что и этот эффект обусловлен уменьшением объема частиц СКД, поскольку известно, что СКД при высоких температурах пространственно структурируется.

Таким образом, уменьшение связи матрицы с частицами эластомера, вызванное разными причинами, в обоих случаях привело к упрочнению ПК.

Резюмируя все изложенное, можно сделать вывод, что введение в твердые аморфные полимеры ПА и ПК инородных частиц эластомера СКД приводит вследствие ухудшения адгезии к появлению в образце микродефектов на их границах с матрицей. Эти дефекты являются источником зарождения мелких трещин. Развитие устойчивой сетки мелких трещин и связывающих их дырок способствует снижению внутренних напряжений и препятствует образованию крупных разрушающих тело трещин.

Таким образом, сферические частицы СКД выполняют две противоположные функции: создают своим присутствием дефекты полимерного тела и амортизируют внутренние напряжения как во всей массе твердого полимера, так и на концах микротрещин, проходящих от одной частицы к другой. В случае ПК вторая функция частиц оказывает меньшее влияние, чем первая и поэтому система ПК – СКД менее прочна, чем чистый ПК. В случае ПА имеет место обратное соотношение, и система ПА – СКД значительно прочнее чистого ПА.

Это различие между влиянием частиц СКД на ПА и ПК, несомненно, связано с лучшей совместимостью СКД с ПК, имеющей своим следствием меньшую гетерогенность системы, большую прочность границ между частицами СКД и ПК.

Естественно также, что уменьшение объема частиц СКД при его кристаллизации [5] или структурировании и снижение в этих условиях адгезионной прочности создают условия для развития мелких трещин на границе эластомер – матрица и для амортизации внутренних напряжений.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Merz, G. C. Claver, M. J. Vaege, J. Polymer Sci., **22**, 235, 1956.
2. M. Matsuo, A. Veda, J. Kondo, Polymer Engng and Sci., **10**, 253, 1970.
3. B. W. Bender, J. Appl. Chem., **9**, 2887, 1965.
4. J. D. Mooge, Polymer, **12**, 478, 1971.
5. Т. И. Соголова, Н. С. Топуридзе, Н. П. Бессонова, Докл. АН СССР, **205**, 407, 1972.
6. M. Matsuo, Polymer Engng and Sci., **9**, 206, 1969.
7. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. С. Топуридзе, Высокомолек. соед., **A12**, 906, 1970.
8. Ю. Д. Купцов, Диссертация, 1972.