

теля  $E_s$  имеет место понижение  $k_{\text{аф}}$  процесса гидролиза поликарбонатов, причем зависимость  $E_s - \lg k_{\text{аф}}$  близка к линейной. Зависимость  $\sigma_t - \lg k_{\text{аф}}$  имеет немонотонный характер. Поскольку нет линейной корреляции между  $\sigma_t$  и  $E_s$  и, учитывая линейную связь  $\lg k_{\text{аф}}$  с  $E_s$ , можно считать, что наибольшее влияние на реакционную способность карбонатной группы оказывает стерический фактор  $E_s$ . Это вполне объясняет причину высокой устойчивости поликарбоната, содержащего четыре атома хлора в орто-положениях.

Таким образом, можно считать, что наиболее эффективным способом повышения гидролитической устойчивости поликарбонатов в щелочных растворах является введение объемистых заместителей в орто-положения бензольных ядер реакционного центра.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
15 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Павлов, А. А. Хохлов, Т. Е. Рудакова, С. С. Кулёва, Высокомолек. соед., A18, 1591, 1976.
2. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966, стр. 469.

УДК 541.64:539.3

### О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Заварова Т. Б., Вишневская И. Н., Батуева Л. И.,  
Потепалова С. Н., Савельев А. П., Малинский Ю. М.

Согласно современным представлениям основную роль в поглощении энергии удара в стеклообразных полимерах, модифицированных эластомерами, играет образование и рост мельчайших волосных трещин — «крейз» [1, 2]. Предполагается, что количество волосных трещин, образовавшихся благодаря присутствию гидростатического напряжения на эластомерных включениях, увеличивается путем их динамического ветвления [3, 4]. Такой механизм поглощения энергии удара сложился на основании изучения ударопрочного ПС (УПС) и АБС-пластиков и не является достаточно выясненным для более пластичного ПВХ. Для объяснения повышенных значений прочностных характеристик ПВХ, модифицированного сополимером метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС), одни авторы используют теорию усиления в результате образования субмикротрещин [5, 6], другие связывают это с увеличением локализованной текучести в области частиц каучукообразного модификатора [7].

Цель данной работы — выяснение механизма влияния МБС на деформационные свойства ПВХ путем изучения взаимосвязи прочностных и структурных характеристик материалов.

ПВХ С-60П или С-58 ( $M=60\,000$ ) перерабатывали при  $165^\circ$  на вальцах в присутствии стабилизаторов на основе свинца и модификатора (МБС). Образцы прессовали при  $170^\circ$  под давлением  $2 \cdot 10^3$  Па. Кривые растяжения снимали на разрывной машине со скоростью 0,2 и 20%/сек. Ударную прочность определяли по ГОСТ 4647-69 на образцах типа 2 с надрезом. Одноосное динамическое растяжение при скорости 4 м/сек проводили на вертикальном копре с пьезодатчиками. Ошибка в измерении напряжений и деформаций составляла  $\pm 1,5\%$ . Долговечность образцов

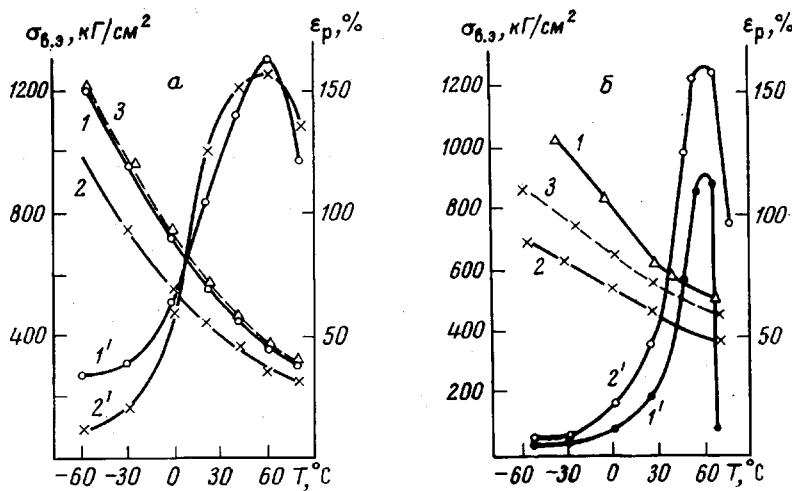


Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности (1, 2) и относительного удлинения при разрыве (1', 2') ПВХ и ПВХ – МБС (13 вес.%) от температуры испытания со скоростью 0,2 (а) и 20% /сек (б):

1, 1' — ПВХ; 2, 2' — ПВХ — МБС; 3 — пересчет кривой 2 на ПВХ

определяли на «улитке» при 23°. Для испытаний использовали образцы в виде брусков ( $4 \times 6 \times 40$ ) мм<sup>3</sup> с прямоугольным надрезом глубиной 2 мм. При испытании под нагрузкой образцы разрушались хрупко с уменьшением площади поперечного сечения не более чем на 10%. Ошибка эксперимента не превышала  $\pm 3\%$ . Структуру образцов ПВХ — МБС изучали на электронных микроскопах марок УЭМВ-100В и «Tesla» с помощью ультратонких срезов. Срезы контрастировали четырехокисью осмия по методике Като [8]. При исследовании структуры деформированных образцов использовали метод, описанный Мацу [9]. Содержание субмикротреции в системе ПВХ — МБС после ее растяжения до предразрывного состояния на машине «Инстрон» изучали с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния [10] \*. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде при 25° по ГОСТ 15199-69.

При медленном растяжении разрывное удлинение не зависит от наличия МБС в ПВХ, тогда как предел вынужденной эластичности  $\sigma_{0.3}$  для смеси полимеров ниже, чем для ПВХ (рис. 1, а). Принимая, что частицы МБС размером 0,1 мкм равномерно распределены в ПВХ (рис. 2, а), был проведен пересчет  $\sigma_{0.3}$  композиций на  $\sigma_{0.3}$  матрицы ПВХ, входящей в композиции. Оказалось, что рассчитанная кривая совпадает с кривой немодифицированного ПВХ. Это свидетельствует о том, что при медленном растяжении наличие частиц МБС в матрице ПВХ не влияет на ее способность к деформации по меньшей мере до достижения  $\sigma_{0.3}$ .

Увеличение скорости испытания приводит к тому, что разрывное удлинение у ПВХ — МБС оказывается больше, чем у ПВХ (рис. 1, б). Предел вынужденной эластичности при этом даже после пересчета на матрицу ПВХ остается значительно ниже, чем у немодифицированного ПВХ. Следовательно, при увеличении скорости деформации растет влияние частиц МБС.

Аналогичным образом зависит от скорости испытания плотность матрицы в предразрывном состоянии образцов ПВХ и ПВХ — МБС. При медленном растяжении плотность матриц обоих материалов одинакова, но

\* Данные были получены В. С. Кусенко, за что авторы приносят ему благодарность.

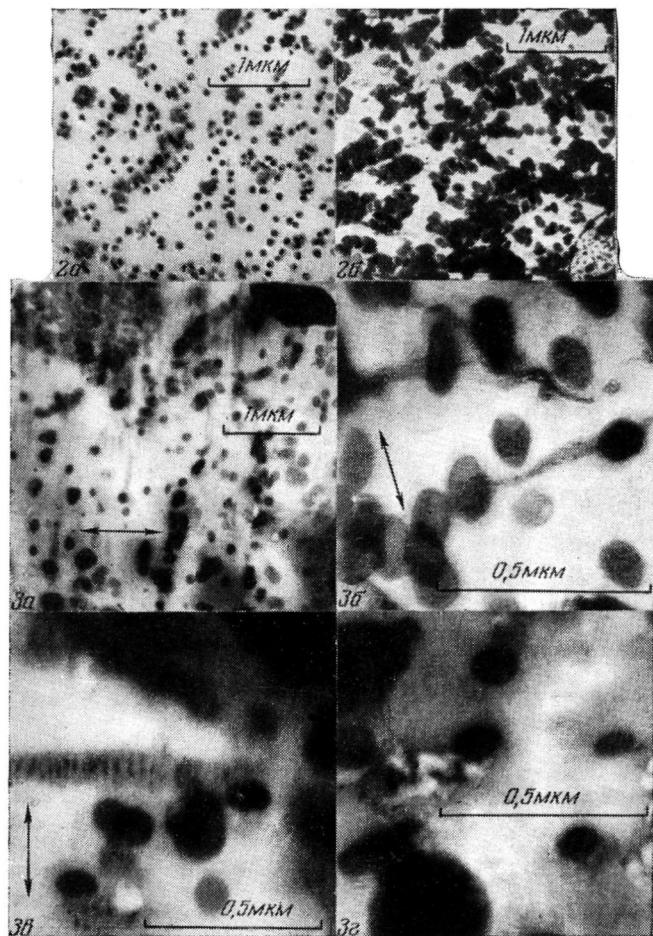


Рис. 2. Электронные микрофотографии ультратонких срезов образцов ПВХ — МБС, содержащих 9,1 (а) и 16,6 вес.% МБС (б)

Рис. 3. Электронные микрофотографии ультратонких срезов с растянутого образца ПВХ — МБС (а — в) и с его поверхности разрушения (г): а, б — 9,1; в — 13 вес.% МБС (стрелками обозначено направление растяжения). Увеличение 19 000 (а), 85 000 (б), 70 000 (в), 82 000 (г)

в результате высокоскоростного испытания плотность матрицы в материале ПВХ — МБС снижается на 12%.

Из временных зависимостей прочности обоих материалов по уравнению Журкова рассчитывали флуктуационный объем неоднородности напряжений вблизи дефектов структуры материалов  $\gamma$  [11]. Найдено, что  $\gamma$  увеличивается при введении 9,1 вес.% МБС в ПВХ от 0,58 до 2,7  $\text{кал} \cdot \text{мм}^2 / \text{кГ} \cdot \text{моль}$ .

Были сняты деформационные кривые разрушения материалов со скоростью 4 м/сек. Работа разрушения  $A$ , определяемая как площадь под деформационной кривой, увеличивается с ростом концентрации МБС в ПВХ (таблица). Работа  $A_t$ , рассчитываемая как площадь под кривой от точки максимума напряжения до разрыва образца, приписывается процессу образования субмикротрещин [12]. Из таблицы видно, что введение МБС в ПВХ приводит к увеличению абсолютного  $A_t$  и относительного  $A_t/A$  значений работы на образование трещин. Рост  $A$  и  $A_t$  сопровождается повышением ударной вязкости материала.

Все полученные данные свидетельствуют в пользу того, что частицы МБС в ПВХ в определенных условиях являются концентраторами напряжений и способствуют образованию субмикротреции.

Электронно-микроскопические исследования образцов ПВХ — МБС показали, что быстрое растяжение образцов действительно сопровождается растрескиванием ПВХ (рис. 3, а).

Мелкие субмикротрецииширины 0,01—0,04 и длиной до 0,4 мкм в сечении возникают, очевидно, на поверхности раздела фаз ПВХ и МБС

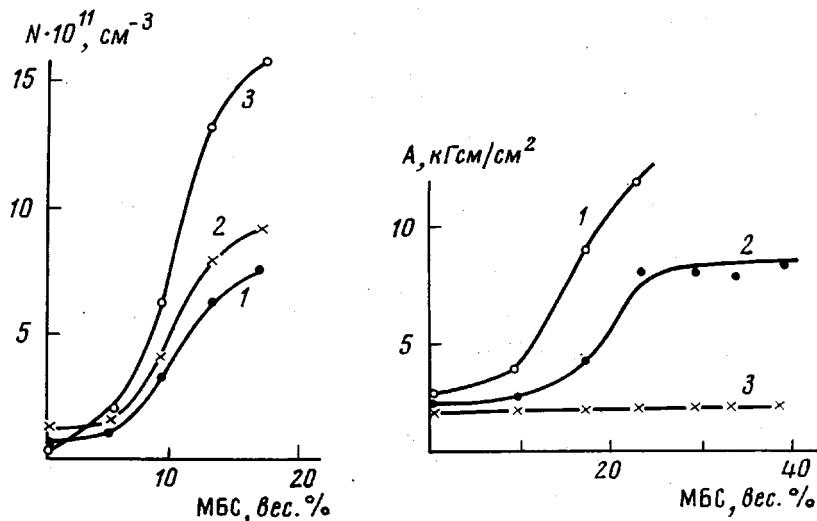


Рис. 4. Зависимость концентрации субмикротреции в ПВХ от содержания МБС при скоростях растяжения 10 (1), 100 (2) и 1000 мм/мин (3)

Рис. 5. Зависимость ударной вязкости ПВХ  $A$  от содержания в нем МБС при испытании при 0 (1), -20 (2) и -50° (3)

и распространяются в матрице перпендикулярно направлению растяжения (рис. 3, б). В ряде случаев достаточно ясно проявляется поперечнополосатая внутренняя структура субмикротреции, свидетельствующая о том, что мы имеем дело с «крайзами», образующимися в результате холодного течения матрицы и характеризующимися чередованием пустот с материалом матрицы (рис. 3, а, в). Детальное исследование структур «крайз» в УПС, ПММА, АБС-пластиках показывает наличие в них полимерных тяжей, ориентированных в направлении растяжения [13—15].

В областях разрушения ПВХ — МБС наряду с «крайзами» наблюдаются пустоты размерами 0,01—0,03 мкм (рис. 3, г), т. е. размерами порядка ширины «крайз». Можно полагать, что они развиваются из «крайз» как первой стадии разрушения материала; это согласуется с результатами, полученными на других полимерах [16].

С помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния найдено, что в ПВХ и ПВХ — МБС возникают субмикротреции в форме дисков диаметром 0,2—0,3 мкм, характерные для матрицы ПВХ [17]. Они ориентированы перпендикулярно оси приложения нагрузки. Количество субмикротреции, образующихся в немодифицированном ПВХ, не зависит от скорости испытаний (рис. 4). В противоположность этому материал ПВХ — МБС оказался очень чувствительным к скорости растяжения.

На основании рис. 4 можно сделать предположение о том, что при переходе к более высоким скоростям деформации, претерпеваемым материалами при испытании на ударную прочность, эта закономерность роста концентрации трещин сохранится. На основании близости размеров

диаметров субмикротрещин, определяемых методом малоуглового рентгеновского рассеяния, и размеров «крейз» в сечении следует, очевидно, считать, что субмикротрещины в ПВХ, определяемые этим методом, — суть «крейзы».

**Работа разрушения ПВХ — МБС при скорости испытания  
материала 4 м/сек при 20°**

Концентрация МБС в ПВХ, вес. %	$A, \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	$A_T, \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	$A_T/A$	Ударная вязкость, $\text{кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2 (10^3)$
0	201	89	0,44	1,5
9,1	237	199	0,56	6,0
16,6	327	204	0,63	20,0

Кривая концентрационной зависимости субмикротрещин от содержания МБС в ПВХ имеет S-образный характер. Такой же характер имеет зависимость ударной вязкости материала от содержания в нем МБС (рис. 5), что свидетельствует о прямой связи между концентрацией субмикротрещин и работой разрушения материала. Очевидно, что причина выхода обеих зависимостей на насыщение также одна — изменение структуры исследуемого материала с увеличением в нем концентрации МБС. Это выражается в появлении непрерывной фазы МБС в ПВХ за счет соединения агрегатов МБС друг с другом (ср. рис. 2, б с рис. 2, а).

Таким образом, частицы МБС в ПВХ являются концентраторами напряжений и способствуют возникновению «крейз», концентрация которых растет с увеличением скорости растяжения образцов. Ударная прочность таких материалов увеличивается с ростом концентрации «крейз». Проведенные эксперименты подтвердили представления о механизме поглощения энергии внешнего воздействия путем растрескивания матрицы ПВХ.

Поступила в редакцию  
22 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. B. Bucknall, R. R. Smith, Polymer, 6, 437, 1965.
2. G. Michler, K. Gruber, G. Röhl, G. Kästner, Plaste und Kautschuk, 20, 756, 1973.
3. M. Мацую, Госей даюси, 16, 129, 1970.
4. Сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.
5. J. Amagawa, M. Matsuo, Polymer Engng Sci., 10, 261, 1970.
6. Я. Амачи, Кобуси, 17, 562, 1968.
7. R. P. Petrich, Polymer Engng Sci., 13, 248, 1973.
8. K. Kato, Polymer Engng Sci., 7, 38, 1967.
9. M. Matsuo, Polymer Engng Sci., 9, 206, 1969.
10. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1970, 43.
11. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая теория прочности твердых тел, «Наука», 1974.
12. T. Kobayashi, J. Broutman, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2053, 1973.
13. J. A. Sauer, J. Marin, C. C. Hsiao, J. Appl. Phys., 20, 507, 1949; C. C. Hsiao, J. A. Sauer, J. Appl. Phys., 21, 1071, 1950.
14. O. K. Spurr, W. D. Niegish, J. Appl. Polymer Sci., 6, 585, 1962.
15. R. P. Kambohr, Polymer Engng Sci., 8, 281, 1968.
16. J. Murray, D. Hull, Polymer, 10, 451, 1969.
17. В. С. Куксенко, М. М. Каракина, Н. В. Майорова, Т. А. Прокофьева, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1974, 157.