

получении гранулированного гидролизного лигнина (без связки, за счет его пластичности) [8] молекулы исходных полимеров располагаются в основном беспорядочно относительно оси формования. Такого рода структура типична и для соответствующих углеродных материалов.

Ленинградский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
и проектного института искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, «Химия», 1974.
2. Н. М. Haworth, C. Baker, R. M. Bentall, K. R. Linger, Nature, 227, 946, 1970.
3. R. R. Barnet, M. K. Noor, International Conference on Carbon Fibres, their Place in Modern Technology, London, 1974.
4. В. А. Козлов, Пиролиз древесины, Изд-во АН СССР, 1952.
5. Л. М. Перельгин, Древесиноведение, «Лесн. пром-сть», 1969.
6. В. Е. Москалев, Строение древесины и его изменение при физических и механических воздействиях, Изд-во АН СССР, 1957.
7. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972.
8. Р. М. Левит, Я. З. Сорокин, Б. С. Аранович, С. И. Сухановский, Е. И. Ахмина, Э. Б. Ефтифеева, Гидролиз и лесохим. пром-сть, 5, 13, 1962.
9. С. Г. Зайчиков, А. И. Ветров, Р. М. Левит, В. С. Смирнов, В. Г. Райкин, Всемирный электротехнический конгресс, Москва, 1977.
10. Н. А. Плугалова, Г. В. Скрипченко, Проблемы прочности, 1975, № 11, 75.
11. О. Кауш, Активные угли, Госхимтехиздат, 1933.
12. D. J. Johnson, C. N. Tyson, J. Phys., D3, 526, 1970.
13. G. A. Byrne, R. Jeffries, Chem. Ind., 29, 809, 1971.
14. A. Fourdréaux, R. Perret, W. Ruland, International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications, London, 1971.
15. Р. М. Левит, В. Г. Райкин, I Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974.
16. V. J. Miteault, D. McKel, Nature, 224, 793, 1969.
17. В. Н. Козлов, О. В. Бронзов, Ф. Я. Векшегонов, Изв. вузов, Лесной ж., 1961, № 6, 147.
18. Справочник по деревообработке, «Лесная пром-сть», 1975.
19. А. С. Фиалков, О. Ф. Кучинская, С. Г. Зайчиков, Т. Д. Баевская, И. М. Юрковский, Химия твердого топлива, 6, 191, 1968.
20. J. B. Donnet, H. Dauksch, Bull. informs sci. et techn. CEA, 155, 21, 1971.
21. К. Миямити, М. Кагаяма, Сб. Структура и формирование волокон, Токио, 1972, № 50, стр. 241; Т. Исикава, Там же, стр. 226.
22. О. В. Морозова, О. В. Бронзов, Н. М. Скорняков, Изв. вузов, Лесной ж., 1976, № 3, 109.
23. Л. Г. Попова, Г. Л. Бурков, В. Н. Пиялкин, Изв. вузов, Лесной ж., 1973, № 5, 105.
24. В. С. Веселовский, Технология искусственного графита, Госгеолиздат, 1940.
25. И. Н. Аграновский, Сб. Химия и технология сероуглерода, ч. II, «Химия», 1970, стр. 51.
26. С. И. Сухановский, Е. И. Ахмина, Ж. прикл. химии, 35, 2754, 1962.
27. Г. И. Бойкова, Л. Н. Пикус, Т. Г. Плаченов, Получение, структура и свойства сорбентов, Труды ЛТИ им. Ленсовета, 1, 22, 1971.
28. Р. М. Левит, Л. И. Фридман, С. И. Сухановский, Е. И. Ахмина, Э. С. Безмозгин, Сб. Химия и технология сероуглерода, ч. II, «Химия», 1970, стр. 70.
29. Проспект фирмы «Ниппон Каяку» на Международной выставке «Химия-70».

УДК 541.64:539.3:547 (313+37)

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Заварова Т. Б., Чернавин В. А., Муратова Н. В.,
Скоробогатова А. Е., Савельев А. П.

Исследование физико-механических свойств материалов на основе смеси ПВХ с сополимерами этилена с винилацетатом (ЭВА) посвящено ограниченное число работ, несмотря на то, что ЭВА давно используются

в композиционных ПВХ-материалах для повышения их ударной прочности [1]. Обычно в этих случаях применяется статистический ЭВА [2] с различным содержанием винилацетата (ВА), однако оптимальным по эффективности считается ЭВА-45 — цифра соответствует содержанию ВА в сополимере, вес. %.

Отмечается, что зависимость ударной вязкости от содержания ВА в ЭВА имеет максимум при определенной концентрации последнего в ПВХ [3, 4]. Что касается деформационно-прочностных свойств при растяжении, то данные разных авторов несколько противоречивы: согласно работам [4, 5], с увеличением содержания ЭВА в ПВХ уменьшается предел вынужденной эластичности и увеличивается относительное удлинение при разрыве, тогда как в [6] указывается на уменьшение относительного удлинения и разрушающего напряжения, причем анализ возможных причин расхождения результатов испытания не дается.

Свойства модификаторов ПВХ

Наименование сополимера	Количество ВА в ЭВА, вес. %	Модуль упругости при растяжении, кг/см ² (v=5 мм/мин)		$\delta, \sqrt{\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}}$ (расчет)	Плотность, г/см ³
		20°	0°		
ЭВА-9	9	420	880	8,2	0,928
ЭВА-18	18	230	400	8,3	0,935
ЭВА-28	28	130	340	8,4	0,950
ЭВА-40	40	10	250	8,5	0,965
ЭВА-45	45	50	200	8,6	0,971

Морфология систем ПВХ — ЭВА рассмотрена в работах [7—9], где авторы наблюдали сотовое распределение фазы ЭВА в ПВХ. Изучая совместимость ПВХ с ЭВА-45, авторы [10, 11] установили, что система ПВХ — ЭВА является двухфазной.

Представляло интерес изучить ударную вязкость и деформационно-прочностные свойства при растяжении сополимеров ПВХ с ЭВА в том интервале температур, в котором они обычно эксплуатируются. Получение таких данных, необходимых для правильного выбора условий эксплуатации и расчета конструкций на основе композиций ПВХ — ЭВА, позволит также расширить наши представления о механизме деформации двухфазных систем.

Использовали ПВХ марок С-58 и С-60П, стабилизированные трехосновным сульфатом свинца и двухосновным стеаратом свинца. Статистический ЭВА с содержанием ВА 9, 18, 28, 40 и 45 вес. % (таблица), полученный блочной полимеризацией, вводили в расплав ПВХ на вальцах при 160—170°. Из вальцованных листов при 170° и давлении 120 кг/см² прессовали пластины для испытаний. Ударную вязкость определяли по ГОСТ 4647-69 на образце 2 с надрезом. Кривые растяжения снимали на образцах в виде лопатки с длиной рабочей части 40 мм и поперечным сечением 4×2 мм при скорости раздвижения зажимов 5 мм/мин. Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания в дигидрированной воде при 25° по ГОСТ 15139-69. На электронном микроскопе марки УЭМВ-100В контролировали распределение ЭВА в изучаемых композициях по методу [7]. Кроме того, изучали микросрезы (300—600 Å) с поверхности разрушения образца после обработки его четырехокисью озимия.

Введение ЭВА в ПВХ независимо от содержания ВА в интервале 18—45 вес. % в ЭВА приводит практически к одинаковому снижению предела вынужденной эластичности композиции ПВХ — ЭВА по сравнению с ПВХ во всем исследованном температурном интервале. На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э}}$ ПВХ и ПВХ, содержащего 18 вес. % ЭВА-18 и ЭВА-45. После пересчета предела вынужденной эластичности композиции ПВХ — ЭВА на сечение чистого ПВХ полученная кривая не достигает значений предела $\sigma_{\text{в.э}}$ ПВХ. Снижение $\sigma_{\text{в.э}}$ позволяет предположить, что в процессе дефор-

мирования системы ПВХ — ЭВА происходит образование микротреции на концентраторах напряжения — частицах ЭВА [12].

Об этом же свидетельствуют результаты опытов с предварительной нагрузкой образцов. Если образец ПВХ нагрузить до 90% $\sigma_{v.e}$, выдержать под этой нагрузкой 1–5 мин., разгрузить и сразу же снять кривые растяжения, то в результате ориентации ПВХ при предварительном нагружении [13] предел вынужденной эластичности увеличивается с 550 до 680 кГ/см² без изменения относительного удлинения при разрыве. Аналогичные ре-

зультаты можно было ожидать при испытании предварительно нагруженных в таких же условиях образцов ПВХ — ЭВА. Однако $\sigma_{v.e}$ предварительно нагруженных образцов ПВХ — ЭВА практически не изменяется. Значит, на процесс

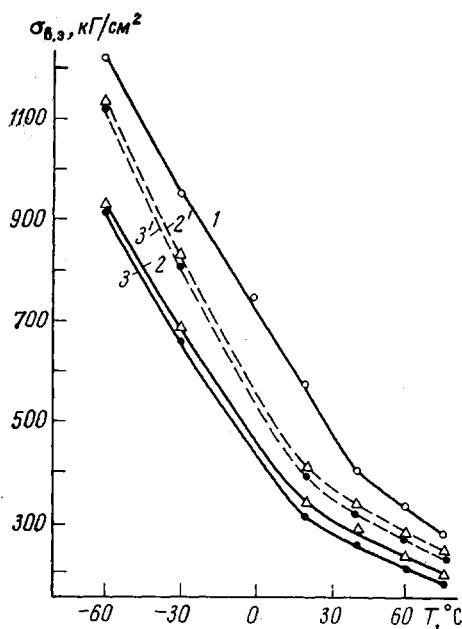


Рис. 1

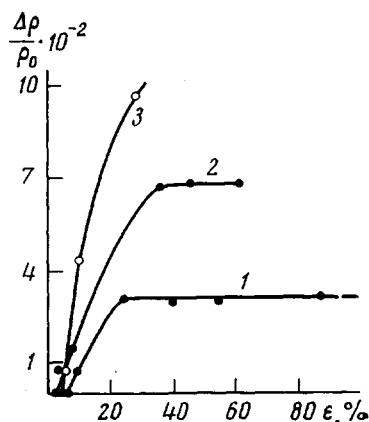


Рис. 3

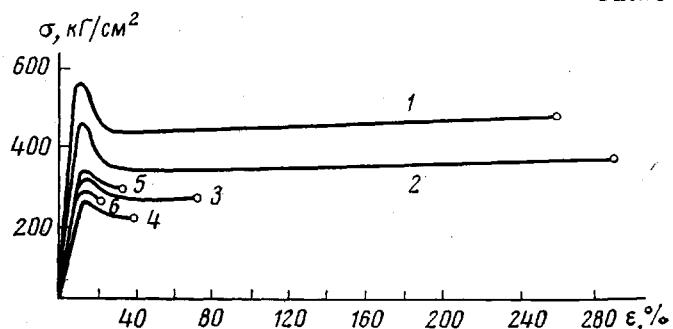


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость предела вынужденной эластичности ПВХ (1), ПВХ — ЭВА-45 (2, 2') и ПВХ — ЭВА-18 (3, 3') (2', 3' — пересчитано на ПВХ)

Рис. 2. Кривые растяжения ПВХ (1, 2), ПВХ — ЭВА-45 (3, 4) и ПВХ — ЭВА-18 (5, 6) при 20 (1, 3, 5) и 40° (2, 4, 6)

Рис. 3. Относительное уменьшение плотности ПВХ (1), ПВХ — ЭВА-45 (2) и ПВХ — ЭВА-18 (3) при растяжении при 20°

ориентации ПВХ, приводящий к повышению предела вынужденной эластичности, накладывается процесс, снижающий $\sigma_{v.e}$ композиции. Относительное удлинение при разрыве предварительно нагруженных образцов падает в 3 раза по сравнению с образцами, не прошедшими предварительного нагружения. Это подтверждает предположение о том, что в процессе деформирования композиций ПВХ — ЭВА происходит образование микротреции.

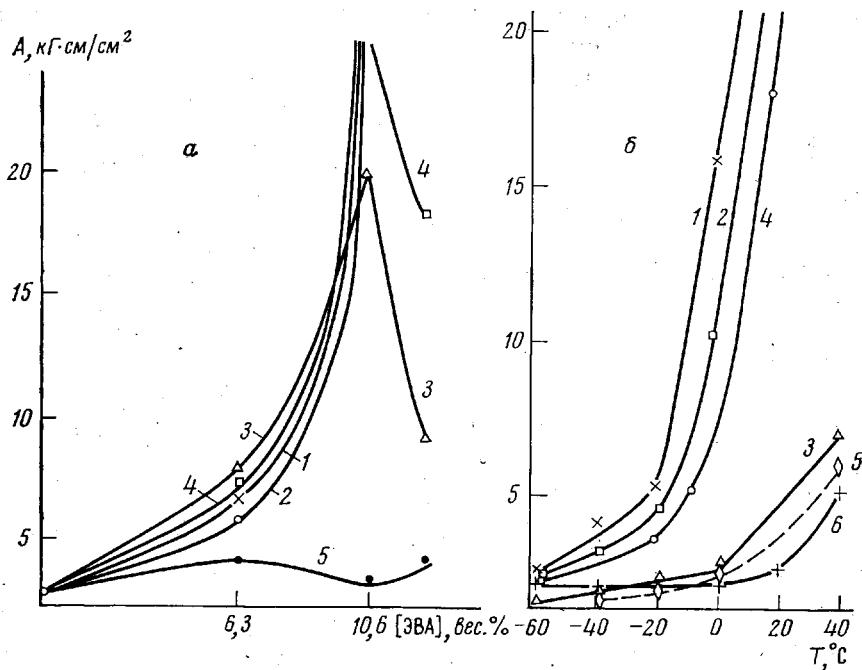


Рис. 4



Рис. 5

Рис. 4. Зависимость ударной вязкости A сополимеров ПВХ – ЭВА-45 (1), ПВХ – ЭВА-40 (2), ПВХ – ЭВА-18 (3), ПВХ – ЭВА-28 (4), ПВХ – ЭВА-9 (5) и ПВХ (6) от концентрации ЭВА в смеси (а) и температуры (б)

Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография среза с поверхности разрушения при испытании на ударную вязкость материала ПВХ–ЭВА-45 (12,5 вес. %)

На рис. 2 приведены кривые растяжения ПВХ и ПВХ с ЭВА-18 и ЭВА-45. Как было отмечено выше, введение в ПВХ ЭВА приводит к снижению $\sigma_{\text{в.з.}}$, кроме того, значительно снижается относительное удлинение при разрыве, причем оно уменьшается тем значительнее, чем меньше ВА и ЭВА.

Одновременно с уменьшением относительного удлинения при разрыве происходит заметное снижение плотности материала ПВХ – ЭВА по сравнению с чистым ПВХ при их деформировании (рис. 3). Величина изменения плотности ПВХ – ЭВА зависит от содержания ВА – для ЭВА-18 она больше, чем для ЭВА-45.

С помощью метода, описанного в [3], было получено подтверждение двухфазности композиций ПВХ – ЭВА, используемых в работе. Сродство между ПВХ и ЭВА количественно не определяли, но о нем судили по па-

раметру растворимости δ , рассчитанному для каждого сополимера по методу, описанному в [14] (таблица). Ясно, что степень сродства ПВХ с ЭВА повышается по мере увеличения содержания ВА в ЭВА, поскольку $\delta_{\text{ЭВА}}$ и $\delta_{\text{ПВХ}}$ сближаются ($\delta_{\text{ПВХ}} = 9,6 \text{ ккал/см}^3$). Повышение степени сродства может привести к увеличению адгезии между матрицей ПВХ и распределенной в ней фазой эластомера [15]. Рост относительного удлинения при разрыве и уменьшение изменения плотности материала при его деформации с повышением содержания ВА и ЭВА (в исследованном интервале концентраций ВА), вероятно, обусловлено увеличением адгезии между эластомером и матрицей, что приводит к торможению роста микротрещин на частицах эластомера. Это в свою очередь приводит к накоплению в материале мелких микротрещин, а не к возникновению одной магистральной трещины, приводящей к разрушению материала.

На зависимости ударной вязкости композиции ПВХ — ЭВА от концентрации ЭВА имеется максимум, соответствующий 10–12 вес. % ЭВА (рис. 4, а), причем с увеличением степени сродства ЭВА с ПВХ величина максимума ударной вязкости возрастает. Кривые температурной зависимости ударной вязкости ПВХ — ЭВА сдвигаются в сторону низких температур при увеличении содержания ВА в ЭВА (рис. 4, б). Вероятно, с увеличением степени сродства ЭВА с ПВХ частицы ЭВА более эффективно останавливают растущие трещины и образуется большое количество малых трещин, ответственных за увеличение ударной вязкости. О том, что такие трещины на поверхности разрушенного образца существуют, свидетельствует рис. 5, где видны пустоты длиной до 2 мкм и шириной 0,5 мкм*. Таким образом, экспериментальный материал свидетельствует о том, что включения ЭВА являются микронеоднородностями, на поверхности которых при деформировании появляются повышенные напряжения, приводящие к образованию микротрещин. Образовавшиеся микротрещины способствуют снижению предела вынужденной эластичности и повышению ударной вязкости композиции ПВХ — ЭВА по сравнению с чистым ПВХ.

Поступила в редакцию
29 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. D. I. Dowrick, *Plastics*, 33, 1278, 1968.
2. Yawaka Yohei, Tsuchihara Toyoji, Tanaka Nobuyoshi, Kosaka Ken-ichi, Hurakida Yasunori, Ogawa Masao, Kobunshi kagaku, 28, 459, 1971; РЖХим, 1972, 4C20.
3. Н. А. Зубарева, А. П. Савельев, Л. Н. Малышев, Пласт. массы, 1975, № 3, 59.
4. Г. Ф. Игнатова, В. А. Тризно, А. Ф. Николаев, Н. В. Даниель, Пласт. массы, 1974, № 7, 39.
5. И. В. Палей, А. И. Кривоносов, Е. А. Соколова, М. С. Акутин, Пласт. массы, 1974, № 5, 72.
6. Кимура Тадаси, Энка биниру то порима, 7, 15, 1967; РЖХим, 1968, 7C384.
7. J. Jyo, Macromolecules, 4, 517, 1971.
8. B. Ranby, B. Terslins, Polymer Preprints, 11, 37, 1970.
9. C. Elmquist, S. E. Svanson, Europ. Polymer J., 11, 789, 1975.
10. D. Feldman, M. Rusu, Europ. Polymer J., 6, 627, 1970.
11. D. Feldman, Europ. Polymer J., 10, 41, 1974.
12. C. B. Backnall, Brit. Plast., 40, 118, 1967.
13. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1954.
14. Сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Наука», 1974, стр. 15.
15. В. Е. Басин, Механика полимеров, 1967, 1430.

* За предоставленные электронно-микроскопические снимки авторы приносят благодарность И. Н. Вишневской, Л. И. Батуевой.