

УДК 541.64:539(2+3)

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА
НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ УДАРОПРОЧНЫХ
ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТИКОВ**

Будтов В. П., Гандельсман М. И.

На основании изучения механизма упрочнения, проведенного авторами ранее, предлагается вариант феноменологического описания зависимостей ударной вязкости ударопрочных полистирольных пластиков от среднего размера включений D_{cp} , их относительной дисперсии по размерам δ , и весовой доли гель-фракции Γ (или объемной доли каучуковой фазы φ). Аналитическая аппроксимация этих зависимостей может быть использована для прогнозирования ударной вязкости при любых вариациях параметров структуры и состава.

Для направленного синтеза ударопрочных полистирольных пластиков большое значение имеет исследование влияния структурных параметров на механические характеристики получаемого материала, прежде всего на ударную вязкость [1, 2]. В многочисленных экспериментальных работах, посвященных этой проблеме, найдены оптимальные диапазоны изменения параметров структуры и состава, для которых обеспечиваются высокие значения ударной вязкости [3–7]. Так как на опыте обычно при переходе от образца к образцу изменяется сразу несколько структурных параметров, то очень трудно провести анализ влияния каждого параметра в отдельности на ударную вязкость, что затрудняет прогнозирование свойств материала. Вместе с тем с принципиальной точки зрения интересно понять, какова роль того или иного отдельного параметра в достижении определенной величины ударной вязкости. Для полного ответа на этот вопрос необходимы детальные представления о механизме упрочнения ударопрочных ПС-пластиков, которые в настоящее время отсутствуют.

Существующие теории упрочнения ударопрочных полистиролов (УПС) и, так называемых, АБС-пластиков (модифицированных каучуком сополимеров стирола с акрилонитрилом) критически проанализированы в работе Брогау [8]. В этих теориях рассматриваются в основном различные механизмы диссиpации энергии при ударе. Так, для объяснения проявления вязкопластических деформаций в матрице указанных пластиков в работах [9–11] была предложена дилатантная теория упрочнения. Согласно этой теории, основной причиной проявления вязкопластических деформаций при растяжении образцов ударопрочных пластиков является гидростатическое давление, которое может приводить к увеличению свободного объема матрицы. В работе [11] гидростатическое давление вычислено в предположении об упругости материала матрицы и включений. Из дилатантной теории следует, однако, что пустоты и жесткие включения должны приводить к еще большим локальным гидростатическим напряжениям. В действительности же такие включения не упрочняют материал. Таким образом, дилатантная теория имеет серьезные недостатки.

К подобным же противоречиям приводит и теория нуклеации. Нуклеация волосных трещин каучуковыми включениями связана с локальными

перенапряжениями, создаваемыми включениями в матрице. Однако пустоты или жесткие включения также способны создавать перенапряжения и тем самым нуклеировать волосные трещины. Отсутствие упрочнения при ударных нагрузках у материалов с такими включениями приводит к выводу о том, что нуклеация также не является определяющим механизмом упрочнения (см., например, [8, 12]).

Остановимся кратко на теории динамического ветвления Бргау [8]. В этой теории рассматривается развитие сетки волосных трещин при ударе исходя из концепции их динамического ветвления на частицах каучука. Предполагается, что именно развитие сетки волосных трещин — основной механизм диссиляции энергии удара. По мнению автора, развитая сетка волосных трещин возникает за счет их ветвления, объясняемого ускорением роста трещин при их переходе через границу раздела сред матрицы и включения. Эти взгляды основаны, однако, на совершенно неверном предположении о том, что динамика развития волосных трещин подобна динамике развития обычных магистральных трещин. В действительности свойства волосных трещин значительно отличаются от свойств обычных трещин. Так, характерные скорости их развития [13, 14] значительно меньше скорости динамического ветвления, равной $\sim 0,6 c_2$, где c_2 — скорость сдвиговых волн в упругой среде [15]. Таким образом, в свете установленных в настоящее время свойств волосных трещин теория динамического ветвления оказывается несостоятельной.

Общие причины упрочнения были выявлены в предыдущих работах [1, 2]. Это позволяет предложить вариант феноменологического описания влияния отдельных параметров структуры и состава на ударную вязкость.

Количественная характеристика состава и структуры ударопрочных полистирольных пластиков. В большинстве работ определяется влияние на механические свойства ударопрочных ПС-пластиков следующих основных параметров: объемной доли каучуковой фазы φ , весовой доли гель-фракции Γ , весовой доли каучука K , среднего размера включений D_{cp} , относительной дисперсии включений по размерам δ , индекса набухания гель-фракции S , степени прививки и др. (см., например, [7]). Структурные параметры D_{cp} , φ определяются электронно-микроскопическими или оптическими методами. Распределение частиц по размерам, как правило, хорошо аппроксимируется гауссовой функцией

$$F(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta D_{cp}} \exp\left(-\frac{(D-D_{cp})^2}{2\delta^2 D_{cp}^2}\right), \quad (1)$$

где $D > 0$, причем можно считать, что вклад в нормировочный интеграл от $D < 0$ пренебрежимо мал и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(D) dD \approx \int_0^{\infty} F(D) dD \approx 1$$

Знание объемной доли каучуковой фазы φ позволяет грубо оценить весовую долю гель-фракции Γ , которая складывается из весовой доли каучука K (в работе [5] показано, что весь каучук находится в гель-фракции) и весовой доли инклюнированного ПС I . Привитые цепи ПС, находящиеся вне частицы включения, составляют, по-видимому, пренебрежимо малую часть весовой доли гель-фракции. Поэтому $\Gamma = K + I$. Легко показать, что

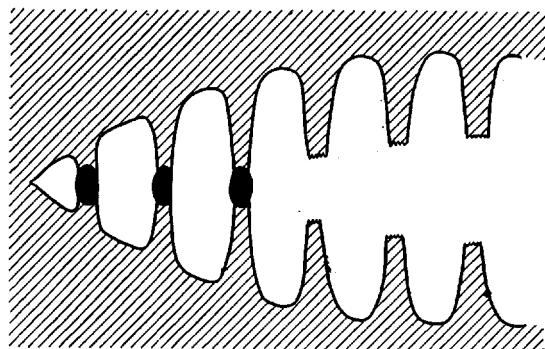
$$\varphi = \frac{K\rho_k + (\Gamma - K)\rho_n}{K\rho_k + (1 - K)\rho_n} \quad (2)$$

где $\rho_k \approx 0,9 \text{ г/см}^3$, $\rho_n \approx 1,0 \text{ г/см}^3$ — плотности полибутадиенового каучука и

полистирола соответственно [16]. Из соотношения (3) с большой степенью точности следует, что

$$\Gamma \approx \varphi \quad (2')$$

Введение эффективной объемной доли каучуковой фазы. Согласно результатам работ [1, 2], роль каучуковой фазы в механизме упрочнения ударопрочных ПС-пластиков состоит в торможении роста трещины. Достаточно прочные и эластичные включения не разрываются в момент подхода к ним фронта трещины, а образуют тяжи, которые в дальнейшем стягивают берега растущей трещины. Торможение роста трещины приводит к увеличению ударной вязкости. Действительно, для разрушения образца необходимо, чтобы трещина за время удара выросла до размеров порядка собственных размеров образца. Чтобы компенсировать тормозящее действие тяжей и разрушить материал за заданное время удара необходимо приложение большей ударной нагрузки, что и определяет эффект упрочнения.



Если время действия нагрузки велико (квазистатическое нагружение), то упрочнение отсутствует. Однако торможение трещины в этом случае предоставляет время для релаксации напряжения и развития больших вязкопластических деформаций. Материал теряет хрупкость. Таким образом, механизм упрочнения определяется кинетическими факторами.

В работе [1] в рамках простой модели кинетика роста трещины была описана количественно. Предполагалось, что тяжи стягивают берега трещины с постоянным напряжением, соответствующим пределу текучести материала матрицы. Были вычислены также модельные зависимости работы разрушения от объемной доли включений при различных скоростях нагружения [2]. Полученные результаты, как и следовало ожидать, показали, что чем выше скорость нагружения, тем значительнее эффект упрочнения. При расчете предполагалось, что все включения, пересекаемые плоскостью разрушения, образуют тяжи, общая площадь которых на единичной площадке поверхности разрушения пропорциональна φ .

Таким образом, структурным параметром, определяющим работу разрушения в рамках рассмотренной в работах [1, 2] модели, оказалась общая объемная доля включений φ . Развивая эти представления, естественно предположить, что «работающими» оказываются не все включения, а лишь некоторая их часть с общей объемной долей $\varphi_0 < \varphi$. Будем упрощенно считать, что «работающими» являются включения, способные вынести без разрушения напряжение σ , соответствующее пределу текучести материала матрицы в берегах трещины. Пусть $G(\sigma, D)dDd\sigma$ — доля включений, имеющих диаметры в диапазоне от D до $D+dD$ и прочность в интервале напряжений от σ до $\sigma+d\sigma$. Выбор двухточечного распределения отражает масштабные эффекты прочности, которые проявляются в том, что средняя прочность включений уменьшается с ростом их среднего размера D_{cp} . Для описания зависимости прочности от размеров могут быть использованы

различные статистические подходы [17]. Для наших целей существенно лишь то, что чем больше включения, тем меньшая их доля способна выдержать нагрузки, возникающие при образовании тяжей. Поэтому большие частицы дают меньший вклад в величину ударной вязкости. Именно этим эффектом мы объясняем падение ударной вязкости с ростом D_{cp} при $D_{cp} > 1 - 2 \text{ мкм}$.

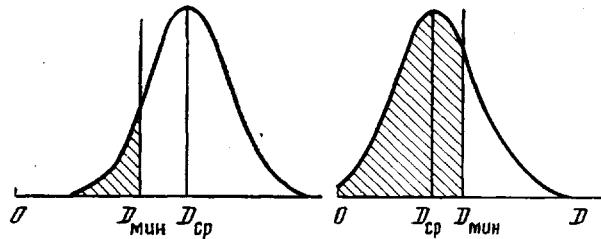


Рис. 1. Возрастание доли «неработающих» включений с $D < D_{min}$ при уменьшении среднего диаметра D

Наряду с этим в области очень малых D_{cp} ударная вязкость также резко понижается, приближаясь по мере уменьшения D_{cp} к ударной вязкости немодифицированного ПС. Положим, что слишком малые включения с диаметрами D , меньшими некоторого критического значения D_{min} ($D_{min} < 1 \text{ мкм}$), оказываются «неработающими». Неэффективность включений с диаметрами $D < D_{min}$ может быть связана с отсутствием в них окклюзий ПС, по-видимому, необходимых для упрочнения каучукового зерна.

Доля частиц с $D < D_{min}$ определяется величиной D_{cp} , а также шириной распределения. На рис. 1 схематически изображена функция распределения, причем доля частиц с $D < D_{min}$ определяется площадью заштрихованной области. Очевидно, что эта доля остается очень малой, пока $D_{cp} \gg D_{min}$. Однако когда D_{cp} становится порядка D_{min} , доля частиц с $D < D_{min}$ резко возрастает, приближаясь к единице. Это приводит к резкому понижению ударной вязкости при $D_{cp} < D_{min}$.

Можно показать, что с учетом всех высказанных предположений

$$\Phi_0 = \Phi \frac{\int_{D_{min}}^{\infty} D^3 F(D) \left(\int_{\sigma_T}^{\infty} G(\sigma, D) d\sigma \right) dD}{\int_0^{\infty} D^3 F(D) dD} \quad (3)$$

Таким образом, влияние параметров структуры и состава на ударную вязкость определяется их влиянием на величину параметра Φ_0 — объемной доли работающих включений. Положим

$$g(D) = \int_{\sigma_T}^{\infty} G(\sigma, D) d\sigma, \quad (4)$$

тогда

$$\Phi_0 = \Phi \frac{\int_{D_{min}}^{\infty} D^3 F(D) g(D) dD}{\int_0^{\infty} D^3 F(D) dD} \quad (3')$$

В дальнейшем предполагается, что $g(D)$, так же как и исходная функция $G(\sigma, D)$, в рамках данной технологической схемы не меняет своего вида при варьировании таких параметров, как D_{cp} , φ , δ . Под технологической схемой здесь понимается определенная химическая природа каучука и всех остальных реагентов, участвующих в синтезе, определенные тем-

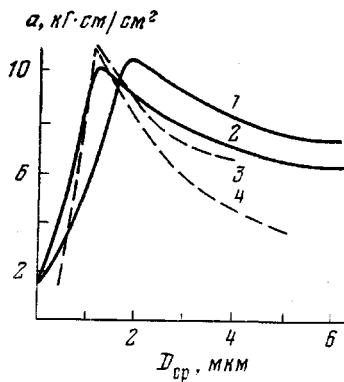


Рис. 2

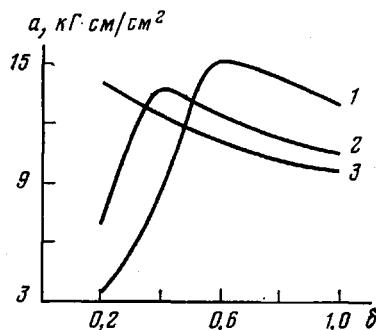


Рис. 3

Рис. 2. Расчетные (сплошные) и экспериментальные (штриховые линии) зависимости ударной вязкости от среднего диаметра включений
1 — Г = 20%, δ = 0,6; 2 — Г = 20%, δ = 1,0; 3 — АВС-пластик, 15 ≤ Г ≤ 30%, δ = 0,4—0,6;
4 — УПС-пластик, 13 ≤ Г ≤ 19%, δ = 0,4—0,6

Рис. 3. Расчетные зависимости ударной вязкости от относительной дисперсии распределения включений по размерам при Г = 30% и $D_{cp} = 2$ (1), 4 (2) и 6 мкм (3)

нературные режимы и т. д. При этом варьировать D_{cp} , φ , δ можно, изменения скорость перемешивания и количество каучука в системе [18].

Если $D_{cp} \gg D_{min}$, то вклад включений с $D < D_{min}$ очень мал, и

$$\Phi_0 = \varphi \frac{\int_0^{\infty} D^3 g(D) F(D) dD}{\int_0^{\infty} D^3 F(D) dD}$$

Если к тому же величина δ достаточно мала, то основной вклад в Φ_0 дают включения с $D \sim D_{cp}$. Так как $g(D)$ — сравнительно медленно убывающая функция диаметра, то в этом случае

$$\Phi_0 \approx \varphi g(D_{cp}) \quad (5)$$

Из соотношения (5) следует своеобразный принцип приведения кривых, изображающих зависимости ударной вязкости от объемной доли включений $a(\varphi)$. Зависимости $a = f(\lg \varphi)$ при постоянных $D_{cp,1}, D_{cp,2}, D_{cp,3}, \dots$ ($D_{cp} > D_{min}$) и достаточно малых δ должны быть подобны друг другу, и, следовательно, любую из этих кривых можно получить сдвигом одной из них вдоль оси $\lg \varphi$ на соответствующую величину. К сожалению, ни в одной из имеющихся в настоящее время работ нет достаточного количества данных для проверки хотя бы качественного подобия таких зависимостей.

Эмпирические соотношения для прогнозирования ударной вязкости. В общем случае из соотношения (3') следует

$$\Phi_0 = \varphi Q(D_{cp}, \delta), \quad (6)$$

где $Q(D_{cp}, \delta)$ — некоторая функция D_{cp} и δ . Для расчета ударной вязкости

воспользуемся эмпирическими данными по ее зависимости от весовой доли гель-фракции Γ . Зависимости $a(\Gamma)$ при постоянных D_{cp} приведены во многих работах [3–7]. Однако даже при одном и том же типе каучука они носят совершенно различный характер и количественно несопоставимы. Во многих случаях зависимости $a(\Gamma)$ хорошо аппроксимируются прямыми [3, 5]

$$a=a_0+A\Gamma \quad (7)$$

В некоторых случаях необходима квадратичная аппроксимация [3, 7]

$$a=a_0+A\Gamma+B\Gamma^2, \quad (7')$$

где A и B – константы при δ и $D_{cp}=\text{const}$. Брагау [8] на основании своей теории ветвления предлагает использовать показательную функцию для описания зависимости $a(n)$, где n – число включений в единице объема. При $D_{cp}=\text{const}$ зависимость $a(n)$ по существу должна совпадать с зависимостью $a(\Gamma)$, ибо

$$\Gamma \approx \varphi \approx n \frac{\pi D_{cp}^3}{6} = \text{const} \cdot n$$

(при не слишком больших δ). Однако данные, имеющиеся в других работах, не подтверждают такого характера зависимости $a(\Gamma)$. По-видимому, достаточно удобным является в большинстве случаев приближение (7'). Из соотношений (2') и (6) следует, что обобщенная аппроксимационная функция должна иметь следующий вид:

$$a(\varphi, D_{cp}, \delta) = a_0 + \alpha \varphi Q(D_{cp}, \delta) + \beta \varphi^2 Q^2(D_{cp}, \delta), \quad (8)$$

где α и β – константы. Для вычисления величины $Q(D_{cp}, \delta)$ по соотношению (3') необходима также аппроксимация для зависимости $g(D)$. Анализ данных, приведенных в работах [3, 7], показывает, что в качестве такой аппроксимации удобно выбрать следующее приближение:

$$g(D) = g_1 + g_2 D^{-1} \quad (9)$$

Разумеется, аппроксимация (9) может использоваться в соотношении (3') лишь в ограниченном интервале D .

Для конкретных расчетов выберем линейную аппроксимацию (7) зависимости $a(\varphi)=a(\Gamma)$. Для линейной аппроксимации число подбираемых эмпирических коэффициентов сокращается, так как $\beta=0$, и, кроме того, существенными оказываются лишь произведения коэффициентов αg_1 и αg_2 . Положим $D_{\text{мкн}}=1 \text{ мкм}$, $a_0=2 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$, что примерно соответствует величине ударной вязкости немодифицированного ПС, $\alpha g_1=0,2 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$, $\alpha g_2=0,4 \text{ кГ}\cdot\text{см}\cdot\text{мкм}/\text{см}^2$. Так как расчеты в настоящей работе носят в основном иллюстративный характер, то при выборе параметров не преследуется цель описать количественно ту или иную совокупность данных. Поэтому параметры выбраны таким образом, чтобы характер получаемых зависимостей и диапазон значений ударной вязкости примерно соответствовали данным, имеющимся в работах [3, 7] для ударопрочного ПС.

На рис. 2 приведены расчетные зависимости ударной вязкости от среднего размера включений (сплошная линия), а также для сравнения экспериментальные зависимости для УПС- и АБС-пластиков, полученные в работе [7] (пунктирная линия). Качественно кривые аналогичны. На рис. 3 приведены расчетные зависимости ударной вязкости от относительной дисперсии по размерам включений. Вычисления значений ударной вязкости проводились по соотношению (8), причем $Q=\varphi_0/\varphi$ определялось по соотношению (3') и $F(D)$ – по соотношению (1).

В общем случае предложенная схема расчетов позволяет по результатам измерений ударной вязкости для образцов с различными наборами параметров структуры и состава определить, используя процедуру опти-

мизации, константы α , β , g_1 , g_2 , $D_{\min} \leq 1 \text{ мкм}$, а затем найденные значения констант использовать для прогнозирования величины ударной вязкости при любой вариации структурных параметров.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. P. Будтов, M. I. Гандельсман*, Механика композитных материалов, № 5, 804, 1979.
2. *B. P. Будтов, M. I. Гандельсман*, Докл. АН СССР, 249, 380, 1979.
3. *G. Cigna, S. Madarrese, G. Biglione*, J. Appl. Polymer Sci., 20, 2285, 1976.
4. *P. Zitek, S. Myšik, J. Zelinger*, Angew. Mark. Chemie, 6, 116, 1969.
5. *Г. Д. Баллова*, Кандидатская диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
6. *Н. Р. Ашуроев*, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1978.
7. *B. P. Будтов, Н. Г. Подосенова, Ю. В. Никитин, Б. И. Шапиро, К. А. Вылегжанина, Г. А. Балаев, Г. Д. Баллова, В. М. Булатова, Л. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, В. А. Зинченко, Е. Н. Кислов, А. М. Лобанов, Е. Е. Манусевич, Е. М. Сорокина*, Пласт. массы, № 5, 13, 1979.
8. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974, стр. 141.
9. *E. H. Merz, G. C. Claver, M. Baer*, J. Polymer Sci., 22, 325, 1956.
10. *S. Newman, S. Strella*, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2297, 1965.
11. *S. Strella*, J. Polymer Sci., 4, A-2, 527, 1966.
12. *M. Matsuo*, Polymer, 7, 421, 1966.
13. *М. И. Бессонов, Е. В. Кушинский*, Физика твердого тела, 1, 1561, 1959.
14. *Р. Л. Салганик*, Механика твердого тела, 29, 48, 1970.
15. *Ф. Эрдоган*, В сб. Разрушение, т. 2, под ред. Г. Либовица, «Мир», 1975, стр. 543.
16. *Энциклопедия полимеров*, «Советская энциклопедия», 1972.
17. *A. M. Фрейденталь*, В сб. Разрушение, т. 2, под ред. Г. Либовица, «Мир», 1975, стр. 616.
18. *J. Silberberg, C. D. Han*, J. Appl. Polymer Sci., 22, 599, 1978.

— — —

THE EFFECT OF PARAMETERS OF STRUCTURE AND COMPOSITION ON THE IMPACT VISCOSITY OF HIGH-IMPACT POLYSTYRENES

Budtov V. P., Gandel'sman M. I.

Summary

Based on the study of strengthening mechanism that has been carried on by the authors earlier, a version of phenomenological description is proposed for the dependences of impact viscosity of high-impact polystyrenes on the average dimension of inclusions D_a , their relative dispersion on the dimensions, δ , and weight part of gel-fraction Γ (or volume part of rubber phase φ). Analytical approximation of the dependences may be applied to the prognosis of impact viscosity at arbitrary variations of the parameters of structure and composition.