

УДК 541.64:539.3

О МЕХАНИЗМЕ ПОВЫШЕНИЯ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ ПЛАСТМАСС

Петрова Р. И., Айазов А. Б., Зеленев Ю. В.,
Заварова Т. Г.

Изучена взаимосвязь ударной вязкости и процессов молекулярной подвижности, происходящих в эластичных включениях полимерных композиций поливинилхлорида с сополимерами метилметакрилата, бутадиена и стирола. Показано, что большая часть энергии удара при низких температурах расходуется на протекание релаксационных процессов в эластичном включении.

При введении эластичной диспергированной фазы в хрупкие пластмассы их ударная вязкость увеличивается, так как повышается способность материала поглощать большее количество энергии при разрушении. Предполагается, что механизм повышения ударной вязкости заключается в увеличении количества энергии, расходуемой на образование новых поверхностей в процессе образования и быстрого развития микроскопических волосяных трещин — «крейз», характеризующихся чередованием материала матрицы с пустотами, в результате динамического разветвления на эластичных включениях ударопрочных пластмасс [1–3]. Способ повышения ударной вязкости путем такого «крейзообразования» недостаточно эффективен из-за нестойкости полимера к многократным ударным нагрузкам. Так как часто наблюдается хорошая корреляция между ударной вязкостью и механическими потерями, и ударная вязкость возрастает с увеличением максимума механических потерь, соответствующего эластичному включению в пластмассах [4–6], то другим, более перспективным, путем повышения ударной вязкости может быть увеличение доли энергии, расходуемой на молекулярную подвижность в эластичном включении полимерной композиции.

Цель настоящей работы — изучение взаимосвязи ударной вязкости и процессов молекулярной релаксации, происходящих во включениях полимерных композиций.

Исследовали ПВХ и полимерные композиции на основе ПВХ, так как механизм поглощения энергии удара недостаточно ясен для ПВХ, более пластичного, чем АБС-пластики и ударопрочные ПС. В качестве модификаторов ПВХ выбраны привитые сополимеры метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС), частицы которых имеют ядро, состоящее из сополимера бутадиена и стирола, и оболочку из сополимера метилметакрилата (ММА) и стирола [7] (табл. 1). Композиция на основе ПВХ получена переработкой на вальцах ПВХ С-60П при температуре 438К в присутствии МБС и стабилизаторов на основе свинца. Образцы спрессованы при 443К под давлением $2 \cdot 10^3$ Па. Частицы МБС размером 0,1 мкм равномерно распределены в ПВХ, а толщина оболочки составляет 0,01 мкм [3]. Для сравнения вязкоупругих и ударных характеристик более подходящим методом является метод механических потерь, подробно описанный в работе [8]. Ударная вязкость определена по ГОСТ 4647-69 на образцах типа 2 с надрезом.

На температурной зависимости динамических механических характеристик модификаторов МБС обнаружены четко выраженная низкотемпературная область релаксации и ветвь высокотемпературной области релаксации (рис. 1, a). Так как энергия активации, рассчитанная путем измерения площади под кривой температурной зависимости фактора потерь E'' [9], составляет 36–49 кДж/моль, проявление низкотемпературного максимума можно связать с реализацией подвижности сегментов, находящихся в ядре. Высокотемпературная ветвь обусловлена увеличением подвижности сегментов в привитой оболочке. По мере уменьшения содержания стирола в ядре гибкость цепи увеличивается, поэтому температура механического стеклования $T_c^{\text{мех}}$ постепенно понижается.

В чистом ПВХ наблюдали широкий размытый максимум потерь, соответствующий β -релаксации, и ветвь высокотемпературной α -релаксации (рис. 1, б), что согласуется с литературными данными [10]. В композиции происходит наложение области α -релаксации во включении и вторичных процессов, происходящих в матрице ПВХ.

При введении модификатора МБС в матрицу ПВХ ударная вязкость увеличивается. Сравнение величин площадей S , ограничивающих максимумами механических потерь сегментальной подвижности во включении (рис. 1, а заштрихованная область) и характеризующих количество единиц, участвующих в данном релаксационном процессе, показало, что эти величины S для модификаторов с разным содержанием бутадиена в ядре

Таблица 1
Состав исследованных образцов сополимера метилметакрилата, бутадиена и стирола

Образец	Содержание бутадиена и стирола в ядре, вес. %	Содержание метилметакрилата и стирола в оболочке, вес. %
МБС-1	70–30	50–50
МБС-2	75–25	50–50
МБС-3	80–20	50–50
МБС-4	82–18	58–42

Таблица 2
Ширина частотного диапазона и частота, соответствующая максимуму механических потерь

Образец	Ширина частотного диапазона v , Гц	Частота, соответствующая максимуму механических потерь v , Гц
ПВХ	$2\text{--}8\cdot10^4$	140
МБС-1	$18\text{--}2,7\cdot10^4$	310
МБС-2	$40\text{--}8,3\cdot10^4$	1000
МБС-3	$180\text{--}1,8\cdot10^6$	5000
МБС-4	$40\text{--}1,6\cdot10^7$	6300

приблизительно равны. Аналогично и для композиций с разным содержанием ядра (рис. 1, б) величины S сильно уширенных максимумов механических потерь почти равны. Следовательно, при изменении содержания бутадиена в ядре количество кинетических единиц, участвующих и в α - и в β -процессах, остается постоянным.

Из-за достаточно высоких ударных частот по сравнению с частотой вынужденных резонансных колебаний область перехода из высокоэластичного в стеклообразное состояние смещена в сторону высоких температур. Поэтому композиция, имеющая модификатор с температурой стеклования намного ниже температуры испытания (рис. 1, б, кривая 5) и, следовательно, обладающая в момент удара более подвижными сегментами, находящимися в высокоэластичном состоянии или в области перехода, имеет высокую ударную вязкость.

При определенном времени t до разрушения при ударе в полимере будут реализоваться все допустимые движения с временами релаксации $\tau < t$ [11]. По принципу температурно-временной суперпозиции температура ударного испытания в свою очередь накладывает характерное ограничение на подвижность структурных единиц. Из рис. 2, где сопоставле-

ны площади под кривой $S = \int_{130K}^{T_{\text{исп}}} \operatorname{tg} \delta \cdot dT$ и ударные вязкости по Шарпи A

ПВХ и ПВХ с 20 вес. % МБС при разных температурах испытания, видно, что ударная вязкость при низких температурах пропорциональна S и, следовательно, количеству «размозгившихся» кинетических единиц. Аналогичную зависимость между S и ударной вязкостью по Изоду при комнатной температуре наблюдали авторы работы [5] у чистых ПС, ПВХ и ПММА. Видимо, при низких температурах большая доля энергии удара поглощается во включении при протекании в нем релаксационных процессов. Это также подтверждается пропорциональной зависимостью ударной вязкости от концентрации модификатора в композиции [3].

При температуре 253К и выше нет пропорциональной зависимости между A и величиной S . По-видимому, в данном случае начинает сильнее влиять механизм поглощения энергии удара путем растрескивания матрицы ПВХ. Более тщательное изучение было проведено в работе [3], где

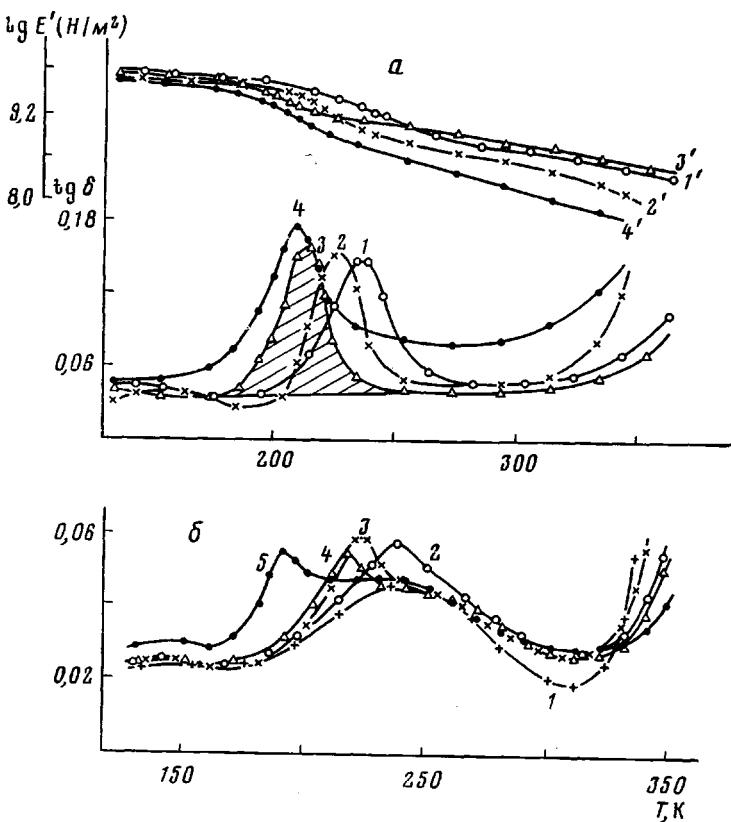


Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (1–5) и E' (1'–4') для сополимера МБС (а) и композиций (б). а: 1, 1' – МБС-1; 2, 2' – МБС-2; 3, 3' – МБС-3; 4, 4' – МБС-4; б: 1 – ПВХ; 2 – ПВХ+МБС-1; 3 – ПВХ+МБС-2; 4 – ПВХ+МБС-3; 5 – ПВХ+МБС-4. Ударная вязкость композиций при 233К составляет 2,2 (1); 3,2 (2); 4,7 (3); 4,1 (4); 6,6 кДж/м² (5)

показано, что частицы МБС в ПВХ являются концентраторами напряжения и способствуют возникновению «крайз», которые образуются в результате холодного течения матрицы, ускоряющегося при повышении температуры. С ростом концентрации «крайз» ударная вязкость увеличивается.

Используя принцип температурно-временной суперпозиции, из температурной зависимости динамических механических характеристик при заданной частоте можно перейти к частотной зависимости при температуре испытания [6] (рис. 3)

$$\ln(v/v_0) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right),$$

где ΔH – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

В табл. 2 приведены интервалы частот и частоты, соответствующие максимумам α -областей релаксации ядра для исследованных образцов. Диапазоны длительностей ударных импульсов при испытании по Шарпи этих образцов составляют приблизительно 1 мс. Весьма грубое сопоставление частот ударного спектра и спектра времен релаксации дает возможность предполагать, что в гетерофазной композиции максимальное поглощение энергии и уменьшение амплитуды ударной волны при низких температурах будет происходить, если энергия сосредоточена в полосе частот спектра удара, соответствующей частотам или временам релаксации кинетических единиц, находящихся во включении.

Карас и Варбуртон [12] показали, что способность полимера к поглощению энергии связана с видом спектра времен релаксации: чем он шире, тем больше вероятность полного рассеяния. Было получено соотношение

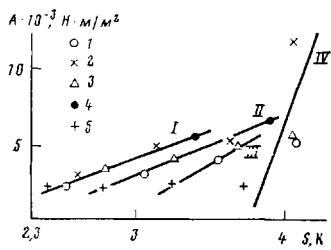


Рис. 2

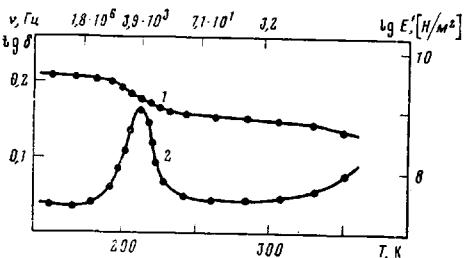


Рис. 3

Рис. 2. Сопоставление площади под кривой

$$S = \int_{130\text{ K}}^{T_{\text{исп}}} \operatorname{tg} \delta dT$$

и ударной вязкости A по Шарпи

ПВХ и ПВХ с 20 вес.% МБС при разных температурах испытания. Добавки: 1 - МБС-1; 2 - МБС-2; 3 - МБС-3; 4 - МБС-4; 5 - чистый ПВХ.

$T, \text{ K}$: I - 223, II - 233, III - 243, IV - 253

Рис. 3. Температурная и частотная (при 253 К) зависимости динамического модуля упругости (1) и тангенса угла механических потерь (2) для МБС-3

Рис. 4. Экспериментальное сопоставление зависимости между $\lg \left(\frac{f_{p.c}}{f_{p.e}} \right)$ и ударной вязкостью A

по Шарпи для ПВХ и композиций ПВХ с 20 вес.% МБС при разных температурах. Добавки: 1, 2 - МБС-1; 3, 4 - МБС-2; 5, 6 - МБС-3; 7, 8 - МБС-4; 9, 10 - ПВХ, $T, \text{ K}$: 1, 3, 5, 7, 9 - 223 К; 2, 4, 6, 8, 10 - 233 К

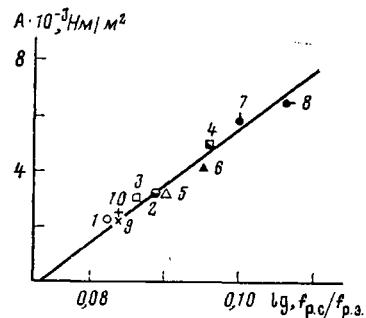


Рис. 4

между ударной вязкостью и шириной спектра времен релаксации для ударопрочных ПС. Им не удалось обнаружить сходное поведение полимерных композиций на основе ПВХ. Нами проверено уравнение Каракса и Варбуртона [12] для вышеназванных образцов (рис. 4). Получена эмпирическая формула, связывающая отношение резонансных частот в стеклообразном и эластичном состоянии и ударную вязкость по Шарпи для композиций на основе ПВХ

$$A = k \left(\lg \frac{f_{p.c}}{f_{p.e}} - a \right),$$

где $k = 2 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}/\text{м}^2$, $a = 0,073$.

На основании данных рис. 4 можно предположить, что чем шире спектр времен релаксации, пропорциональный $\lg \frac{f_{p.c}}{f_{p.e}}$, тем больше вероятность полного рассеяния энергии удара во включении.

Таким образом, способ повышения ударной прочности пластмасс при низких температурах заключается во введении в них каучукоподобных включений с релаксаторами с соответствующими временами релаксации, область проявления которых лежит намного ниже температур испытания. Большая часть энергии удара при низких температурах расходуется на протекание релаксационных процессов во включении. При этом для эффективного поглощения энергии ударный спектр должен соответствовать спектру времен релаксации кинетических единиц во включении.

ЛИТЕРАТУРА

- Брагау С. Дж. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974, с. 143.
- Matsuо M., Ueda A., Kondo Y. Polymer Engng Sci., 1970, v. 10, № 5, p. 253.
- Заварова Т. Б., Вишневская И. Н., Багуева Л. И., Потепалова С. Н., Савельев А. П., Малинский Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 3, с. 234.

4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 310 с.
5. Wada Y., Kasahara T. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, p. 1661.
6. Hartmann B., Lee G. F. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, p. 3639.
7. Шевчук Л. М., Мильченко Е. Н., Бишневская Н. Н., Зайцева А. Б., Куликова А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 12, с. 897.
8. Зеленев Ю. В., Баргенев Г. М., Демишев Г. К. Заводск. лаб., 1963, т. 29, № 7, с. 868.
9. McGrum N. G., Read B. E., Williams G. W. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. New-York – London: Wiley, 1967, p. 124.
10. Перепенко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
11. Баргенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 288 с.
12. Karas G. C., Warburton B. Plastics Instruments Trans. and J., 1962, v. 30, № 87, p. 198.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
17.VII.1980

ON THE MECHANISM OF INCREASING OF IMPACT STRENGTH OF PLASTICS

*Petrova R. I., Aivazov A. B., Zelenov Yu. V.,
Zavarova T. B.*

Summary

The mutual relation between impact strength and molecular mobility in elastic inclusions in polymer composites of poly(vinylchloride) (matrix) with copolymers of methyl methacrylate, butadiene and styrene (inclusions) has been studied. The expense of the main part of impact energy on relaxational processes in elastic inclusion is shown for low temperatures.