

УДК 541.64:539.3:547 (315.2+538.141)

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, БУТАДИЕНА И СТИРОЛА
НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ИХ КОМПОЗИЦИИ
С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ**

*Смирнова К. Н., Заварова Т. Е., Лебедев В. П.,
Шевчук Л. М., Батуева Л. И., Куликова А. Е.*

Выявлена количественная связь жесткости сополимеров метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС) с ударной вязкостью композиций сополимера с ПВХ. Изменение жесткости достигалось варьированием состава эластомерной фазы и ее содержания в сополимере, а также изменениями состава оболочки МБС и степени прививки ее к эластомерному ядру. По показателям удельной энергии адгезии проведена оценка сродства модификаторов к матрице ПВХ и изучено влияние прочности адгезионной связи ПВХ с МБС на ударные свойства композиций. На основании экспериментальных данных определены требования к сополимеру МБС как модификатору ПВХ.

Несмотря на значительное число работ, посвященных механизму повышения ударной вязкости стеклообразных полимеров при введении в них эластомерной фазы, до сих пор отсутствуют четкие представления по этому вопросу [1–5]. Кроме того, большинство исследований в указанной области посвящено ПС, модифицированному каучуковыми включениями [1–3, 6, 7].

Чаще всего существующие теории повышения ударной прочности стеклообразных полимеров при введении эластомерных добавок сводятся к рассмотрению путей рассеяния энергии в стеклообразной матрице композиции. При этом в стороне остается вопрос о характере процессов, протекающих в частицах эластомера при ударном разрушении смесей.

В работах последних лет [6, 7] была разработана теория повышения ударопрочности жестких полимеров при введении эластомерных добавок. Это так называемая модель «заторможенной трещины». Суть ее заключается в том, что частицы эластомера, деформируясь, стягивают створки растущих трещин и тем самым замедляют их рост. Такое взаимодействие эластомера и матрицы возможно лишь при условии достаточно прочного контакта между ними. Торможение процесса разрушения за счет стягивания створок растущей трещины способствует проявлению вязкопластических свойств стеклообразного полимера. Данная теория рассматривает, таким образом, взаимное влияние жесткого полимера и эластомерных включений, а также механизм рассеяния энергии за счет микrorастрескивания и вязкопластических деформаций стеклообразного полимера.

Исходя из вышесказанного можно выделить два момента влияния эластомерных частиц модификатора на процессы, происходящие в матрице жесткого полимера при ударе. Напряжения в местах контакта матрицы с эластомерными частицами приводят к микrorастрескиванию стеклообразного полимера. Степень растрескивания в значительной степени определяется величиной взаимодействия эластомерных частиц с матрицей [1].

Затем деформированные эластомерные частицы стягивают створки растущей трещины и способствуют вязкопластическим деформациям матрицы. В связи с этим важное значение приобретают эластические свойства модификаторов.

Процессы микrorастрескивания и деформирования на микроуровне стеклообразного полимера определяют подавляющую долю рассеяния

энергии композиции. После разрушения частиц эластомера, стягивающих створки растущей трещины [6, 7], наступает собственно катастрофическое разрушение материала, которое сопровождается минимальными затратами энергии.

Оставляя в стороне вопрос о влиянии свойств матрицы на соотношение компонентов рассеяния энергии за счет вязкопластичности и микрорастяжения, можно считать, что свойства частиц эластомера имеют принципиально важное значение в осуществлении механизма повышения ударной вязкости стеклообразных полимеров. При достижении достаточного уровня сродства каучука с матрицей жесткого полимера основную роль в повышении ударной вязкости композиций должны играть свойства модификаторов, характеризующие их жесткость и эластичность при деформациях ниже разрывных.

В связи с этим в данной работе мы сделали попытку оценить влияние свойств модификаторов (жесткость, диспергируемость и совместимость по отношению к стеклообразному полимеру) на их эффективность с точки зрения ударных свойств соответствующих композиций.

Исследования проводили на примере мало изученных, но широко применявшихся смесей ПВХ с модификаторами ударопрочности — сополимерами метилметакрилата (ММА), бутадиена и стирола (МБС) [8–10].

Ранее проведенные исследования [9] позволили выработать некоторые требования к сополимерам МБС как к модификаторам ударопрочности ПВХ. Эти требования касались содержания эластомера в сополимере (не менее 50%), содержания гель-фракции модификатора (не менее 80%), размера частиц МБС (0,1–0,2 мкм).

Указанные требования являются недостаточными. Эффективность модификаторов определяется и многими другими факторами: составом, строением, технологией получения МБС и т. д.

Мы сделали попытку исследовать влияние основных параметров состава и структуры сополимера МБС на его свойства с тем, чтобы выявить причины влияния названных параметров на изменение эффективности модификаторов (оцениваемой величиной ударной вязкости композиций ПВХ — МБС).

Изучение свойств МБС создает предпосылки для выявления возможностей оценки их эффективности по свойствам самих модификаторов. При этом ставилась задача количественного определения дополнительных требований к сополимеру, позволяющих проводить более целенаправленный синтез модификаторов.

Сополимеры МБС получали латексной прививочной полимеризацией [9]. Конечный продукт представлял собой легко распределяющиеся в ПВХ сшитые латексные частицы диаметром 0,10–0,12 мкм, состоящие из эластичного ядра и стеклообразной оболочки. Условия синтеза МБС позволяли изменять количество и состав эластомерной фазы, состав оболочки и степень ее прививки к ядру [10].

Во всех случаях варьирования состава и структуры МБС наблюдения относились к изменению какого-либо одного параметра при сохранении других постоянными: содержание эластомерного ядра в образцах МБС составляло 55–60 вес. %; содержание стирола в эластомерном ядре — 30 вес. %; соотношение MMA и стирола в оболочке сополимера — 1 : 1; степень прививки оболочки к ядру была не ниже 80%.

Модификатор в количестве 9,0 вес. % смешивали в ПВХ марки С 60П в присутствии стабилизатора при 95°. Композицию вальцевали при 170°. При этой же температуре прессовали пластины толщиной 4 мм для определения ударной вязкости по ГОСТ 4647-69. Применили образцы второго типа (размером 50×6×4 мм) с надрезом. Тем же методом при 160° получали пластины из сополимера МБС толщиной 0,5 мм, которые использовали для определения эластичности модификатора (модуля упругости и предела вынужденной эластичности при растяжении со скоростью $v=10$ мм/мин).

Удельную энергию адгезии при отслаивании [11] определяли на об-

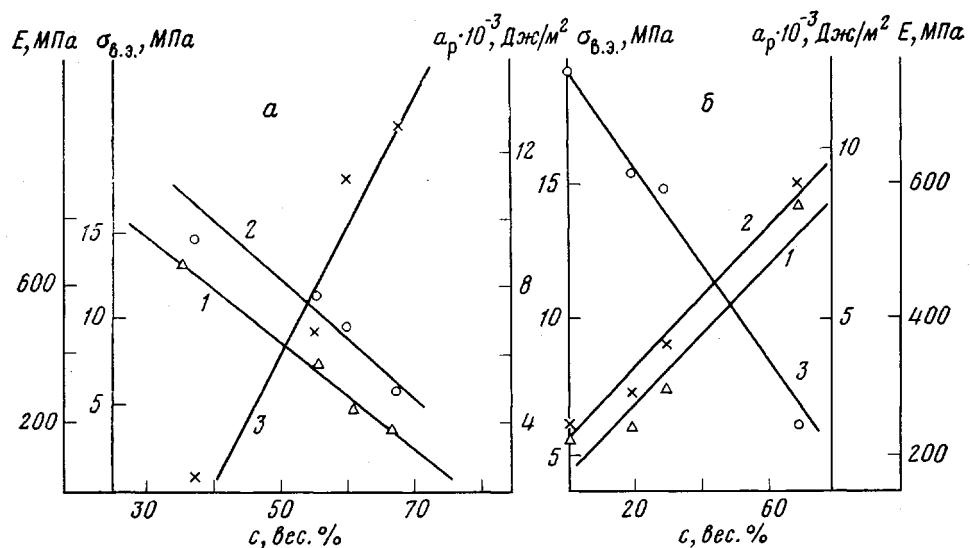


Рис. 1

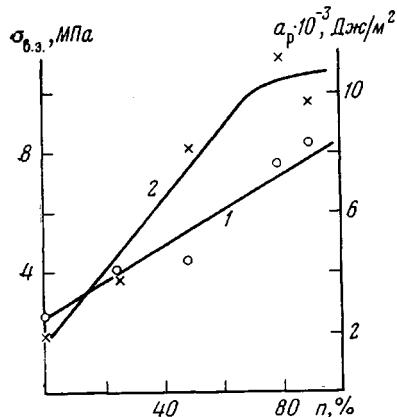


Рис. 2

Рис. 1. Влияние содержания эластомерной фазы в МБС (а) и содержания стирола в эластомерном ядре (б) на модуль упругости E (1), предел вынужденной эластичности $\sigma_{0.3}$ МБС (2), ударную вязкость a_p (3) композиций ПВХ-МБС

Рис. 2. Влияние степени прививки n оболочки к ядру МБС на предел вынужденной эластичности МБС (1) и ударную вязкость ПВХ-МБС (2)

разцах, полученных прессованием при 170° «сандвича» ПВХ — МБС — ПВХ с толщиной каждого слоя 0,3—0,5 мм. Все испытания проводили при комнатной температуре и скорости $v=10$ мм/мин.

Изменение содержания стирола в эластомерном ядре и количества эластомера в сополимере МБС позволило получать образцы различной жесткости при сохранении степени сродства частиц модификатора к матрице ПВХ (сохранялся постоянным состав оболочки и степень ее прививки к ядру).

Из рис. 1 видно, что снижение жесткости и предела вынужденной эластичности за счет указанного выше изменения состава сополимера ведет к повышению его эффективности как модификатора ударопрочности ПВХ. Отсюда вытекает главное требование к модификатору: он должен быть как можно более эластичным за счет уменьшения содержания стирола в эластомерном ядре и увеличения количества эластомера в сополимере МБС. Эти результаты согласуются с данными работы [12], где показано, что ударная прочность ПС возрастает с уменьшением модуля упругости эластичного каучукового включения.

Содержание эластомерной фазы, однако, не должно превышать некоторой величины, так как это неминуемо снижает толщину оболочки МБС. В работе [9] было показано, что введение в сополимер более 65% эластомерной фазы приводит к получению несыпучих материалов в результате неполного покрытия эластомерного ядра жесткой оболочкой. Последнее затрудняет равномерное распределение МБС в ПВХ-композиции.

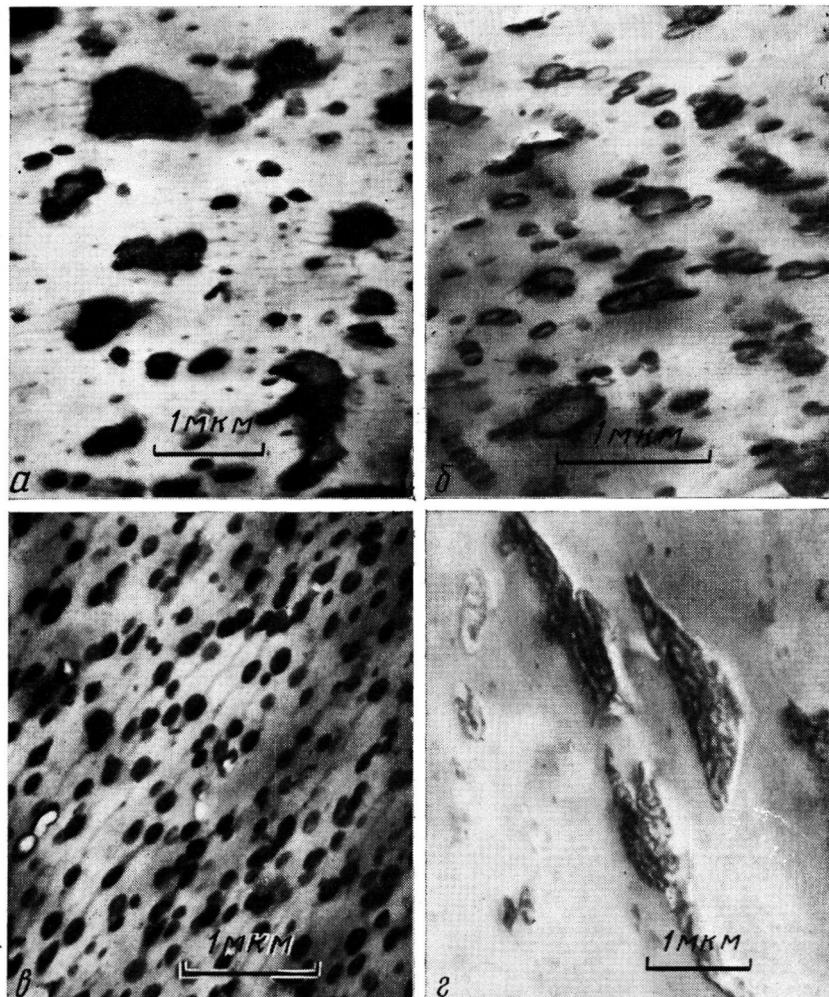


Рис. 3. Электронные микрофотографии смесей ПВХ-МБС (ультратонкие срезы). Степень прививки оболочки к эластомерному ядру в МБС 25 (а) и 80% (б)-(г). Соотношение мономеров MMA и стирола в оболочке МБС 1:1 (а, б), 1:0 (с) и 0:1 (г)

Введение стирола в бутадиеновое ядро хотя увеличивает жесткость МБС, но является вынужденным, поскольку связано с требованиями получения прозрачных композиций. Приближение коэффициентов преломления МБС к коэффициенту преломления ПВХ (1,54–1,56) достигается при оптимальном составе эластомера (бутадиен : стирол = 2 : 1) и прививаемого сополимера (MMA : стирол = 1 : 1).

Модификаторы МБС различной жесткости могут быть получены также при изменении степени прививки оболочки к эластомерному ядру (рис 2).

Из рис. 2 видно, что ударопрочность материала ПВХ — МБС увеличивается при повышении степени прививки *n* оболочки к ядру МБС, несмотря на одновременный рост жесткости модификатора. Это можно объяснить снижением устойчивости и прочности частиц МБС с уменьшением степени прививки оболочки к ядру. При переработке ПВХ-композиции слабопривитая оболочка МБС может частично отрываться от ядра. Это, в свою очередь, должно приводить к слипанию частиц МБС в крупные агломераты и к ухудшению их сродства к ПВХ, что подтверждается электронными микрофотографиями композиций ПВХ — МБС.

На рис. 3, а показана электронная микрофотография, композиции с модификатором, полученным при непрерывной подаче обрывателя лоурилмеркаптана при полимеризации. Степень прививки этого образца составляла 25%. Как видно из рисунка, агрегация частиц МБС в смеси

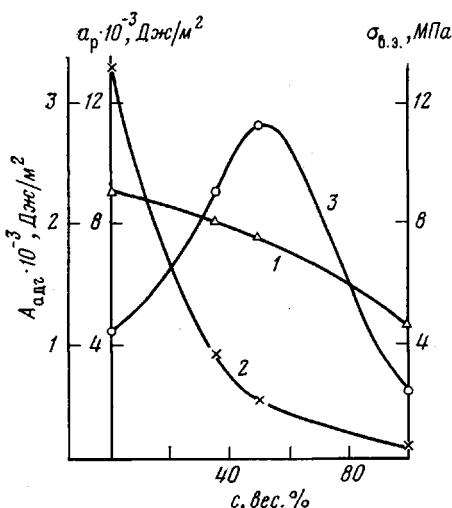


Рис. 4. Влияние содержания стирола в оболочке МБС на предел вынужденной эластичности МБС (1), энергию адгезии (2) и ударную вязкость (3) соответствующих образцов ПВХ—МБС

довольно высокая. Распределение в матрице ПВХ модификатора, полученного без обрывателя (степень прививки 80%), более высокодисперсное (рис. 3, б), чем в предыдущем случае.

Отсюда вытекает следующее необходимое требование к МБС: степень прививки к ядру должна быть достаточно высока. Очевидно, она должна быть не ниже 80%, так как при этом значении кривая зависимости ударопрочности материала от степени прививки оболочки выходит на насыщение (рис. 2).

Изменение состава оболочки сополимера также приводит к изменению свойств МБС. Из рис. 4 видно, что по мере увеличения содержания стирола в оболочке значения предела вынужденной эластичности падают. Это, по-видимому, связано с большей жесткостью ПММА по сравнению с ПС [13]. Наблюдается экстремальный ход изменения эффективности модификатора от содержания стирола в оболочке. Причина заключается во влиянии на эффективность еще одного фактора, а именно изменения сродства МБС к ПВХ при изменении состава оболочки.

Удельная энергия адгезии ПВХ—МБС, как и следовало ожидать, повышается с увеличением количества ММА в оболочке модификатора вследствие большего сродства ПММА к ПВХ по сравнению с ПС (рис. 4) [14]. Это должно было бы привести к росту ударопрочности материала. Однако наблюдающееся повышение жесткости МБС при увеличении содержания ПММА в оболочке, очевидно, ограничивает положительное влияние роста адгезии ПВХ—МБС. Это приводит к экстремальной зависимости эффективности модификаторов от состава их оболочки.

Как видно из рисунка, значительное уменьшение энергии адгезии (в интервале значений от 3200 до 500 Дж/м²) не только не приводит к снижению эффективности модификатора, а, наоборот, повышает ее за счет уменьшения предела вынужденной эластичности МБС. Понижение энергии адгезии (ниже 500 Дж/м²) приводит к уменьшению эффективности МБС. Момент начала резкого падения ударной вязкости при достижении определенного содержания стирола в оболочке (50%) обусловлен, таким образом, переходом к недопустимо малым значениям энергии адгезии, когда повышение ударной вязкости подобным способом уже не может быть достигнуто. Ниже этого предельного содержания стирола наблюдается весьма существенное (в 3—4 раза) возрастание эффективности МБС при снижении его предела вынужденной эластичности.

Ухудшение сродства сополимеров МБС к ПВХ за счет увеличения содержания стирола в оболочке приводит к снижению диспергируемости модификатора в матрице ПВХ. На электронных микрофотографиях ПВХ—МБС (рис. 3, г) видно, что МБС с оболочкой из ПС очень плохо распределяется в ПВХ (присутствуют агрегаты частиц МБС размером 0,5—1,0 мкм). Это приводит к уменьшению доли модификатора, контактирующего с матрицей. Для улучшения распределения МБС необходимо

увеличить энергию адгезии между оболочкой сополимера и ПВХ. Это удается сделать путем прививки гомополимера ММА, имеющего хорошее сродство к ПВХ. Распределение такого модификатора в ПВХ показано на электронной микрофотографии (рис. 3, в). Видно, что модификатор с оболочкой из ПММА диспергируется в ПВХ до индивидуальных частиц МБС.

При весовом соотношении ММА и стирола в оболочке 1 : 1 получены оптимальные свойства МБС по его жесткости и распределению модификатора в матрице при удовлетворительном значении адгезии к ПВХ.

Таким образом, рассмотрение свойства МБС позволило оценить необходимую степень сродства МБС к ПВХ и показало (в подтверждение ранее сделанных предположений) важность и необходимость снижения жесткости сополимера с точки зрения его эффективности.

Увеличение эластичности модификатора (в ограниченном интервале значений) может быть достигнуто в основном за счет ядра МБС. Ограничения обусловлены присутствием стеклообразной оболочки в частицах сополимера, которая должна отвечать определенным требованиям, способствующим обеспечению высокой эффективности модификаторов. Во многих случаях выполнение этих требований к оболочке (совместимость с матрицей, степень прививки к эластичному ядру) приводит к увеличению жесткости сополимера. Последнее обстоятельство затрудняет выявление однозначной связи эластических свойств МБС с их эффективностью.

Изучение физико-механических свойств МБС позволило определить закономерности влияния наиболее важных параметров структуры и состава МБС на их способность к повышению ударной вязкости композиций и оценить допустимые пределы изменения свойств модификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bucknall C. B., Smith R. R. Polymer, 1965, v. 6, № 8, p. 437.
2. Matsuo M. Polymer Engng Sci., 1969, v. 9, № 3, p. 206.
3. Yokouchi Mitsuru, Uchiyama Haruji, Kobayashi Yasuji. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 6, p. 1007.
4. Брагаз С. Д. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974, с. 141.
5. Кулезнег В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 235.
6. Будтов В. П., Гандельсман М. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1729.
7. Будтов В. П., Гандельсман М. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 2, с. 380.
8. Куликова А. Е., Шевчук Л. М., Зайцева А. Б., Кучерова Н. В., Савельев А. П., Шаргородский А. М., Заварова Т. Б., Григоров В. И. А. с. 544661 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1977, № 4.
9. Шевчук Л. М., Заварова Т. Б., Куликова А. Е., Зайцева А. Б. Модифицирование термоэластичных и термореактивных полимеров и влияние его на ассортимент и качество изделий. Л.: Общество «Знание», 1977, с. 19.
10. Шевчук Л. М., Мильченко Е. Н., Вишневская И. Н., Зайцева А. Б., Куликова А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 12, с. 897.
11. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960, с. 119.
12. Wagner E. R., Robeson L. M. Rubber Chem. and Technol., 1970, v. 43, p. 1129.
13. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1967, с. 89, 169.
14. Берлент У., Хоффман А. Привитые и блок-сополимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 57.

Поступила в редакцию
15.IX.1981

STUDY OF THE INFLUENCE OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF METHYL METHACRYLATE – BUTADIENE – STYRENE COPOLYMERS ON THE IMPACT STRENGTH OF THEIR COMPOSITIONS WITH POLYVINYL CHLORIDE

Smirnova K. N., Zavarova T. B., Lebedev V. P.,
Shevtchuk L. M., Batueva L. I., Kultkova A. Ye.

Summary

The quantitative relation between rigidity of methyl methacrylate – butadiene – styrene copolymers (MBS) and impact strength of compositions of these copolymers with PVC has been found. The rigidity was changed by the variation of the composition of elastomer phase and its content in the copolymer as well as by the change of the composition of the MBS shell and of the degree of its grafting to the elastomer nucleus. The affinity of modifiers to the PVC matrix was evaluated basing on the coefficients of specific adhesion energy. The influence of the strength of adhesional bond of PVC with MBS on the impact properties of compositions was studied. On the basis of experimental data the demands to MBS as a modifier of PVC were postulated.