

УДК 541.64:539(2+3)

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА  
НА УДАРОПРОЧНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Монахова Т. Г., Борт Д. Н., Батуева Л. И., Маринин В. Г.,  
Заварова Т. Б., Савельев А. П., Гузев В. В., Малинский Ю. М.

Изучена зависимость между исходной морфологией полимера, характеризуемой размерами и степенью сращенности структурных единиц, сохранением этих единиц после переработки и ударной вязкостью композита. Показано наличие прямой зависимости между ударной прочностью переработанных образцов и удельной поверхностью исходного ПВХ. Сам факт существования такой зависимости связывается с влиянием морфологии исходного ПВХ на структуру перерабатываемого материала.

До настоящего времени в литературе дискутируется вопрос о физико-химической природе корреляций между механическими свойствами ударопрочных полимерных смесей и их структурными характеристиками. Особое внимание уделяют изучению влияния морфологических особенностей фаз (матрицы и каучукового модификатора) на ударопрочные свойства материала [1, 2]. При этом довольно часто матрицу рассматривают как однородную сетку молекулярных зацеплений [3]. Такая концепция не может быть применена к ударопрочным материалам на основе ПВХ, поскольку известно, что гетерогенность структуры ПВХ, формирующаяся на стадии синтеза, сохраняется в образцах, полученных переработкой через расплав [2, 4–8]. В итоге ударопрочный материал на основе ПВХ представляет собой в структурном плане систему изодиаметрических структурных элементов ПВХ с прослойками каучукового компонента [2, 8].

Цель данного исследования — выяснение взаимосвязи между характеристиками исходного ПВХ, наличием гетерогенности в ПВХ после переработки и ударопрочностью материала на основе ПВХ, содержащего каучуковый модификатор.

Большие возможности для вариации морфологической структуры синтезируемого ПВХ дает использование сусpenзионного (микросуспензионного) метода полимеризации ВХ. В зависимости от рецептурных, технологических, кинетических и гидродинамических факторов, а также от величины конверсии, при которой завершают полимеризацию, методом суспензионной полимеризации можно получать ПВХ с широким набором как зерен порошка, так и структурных элементов, из которых они построены. На размер конечных зерен порошка ПВХ можно повлиять также и условиями выделения (сушки) полимера из реакционной массы. В итоге получают ПВХ с конечными зернами размером от единиц до сотен микрометров. Размеры же структурных элементов, из которых построены зерна<sup>1</sup>, лежат в области  $10^{-1}$  – 1 мкм. При этом в зависимости от конкретных условий получения из глобул полимера формируется коагуляционная структура с различной плотностью упаковки глобул и различной степенью их сращенности.

Интегральными характеристиками особенностей морфологического строения ПВХ являются величины пористости и удельной поверхности

<sup>1</sup> Для интерпретации экспериментальных результатов авторы не считают необходимым рассматривать структурные образования размером менее 0,1 мкм.

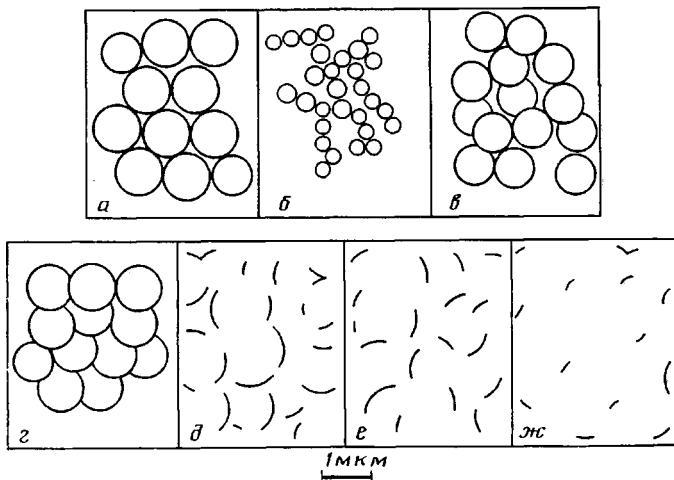
**Морфологические характеристики образцов полимеров различных марок**

Тип ПВХ ( $k_{\Phi}$ )*	Обозначение	Пористость, %	Удельная поверхность порошка, м <sup>2</sup> /г	Количество модификатора в виде отдельных частиц в ПВХ-материале, %
ПВХ микросус펜зионный ( $k_{\Phi}=70$ )	<i>a</i>	32,5	4,1	58
ПВХ сусpenзионный с конверсией 10% ( $k_{\Phi}=70$ )	<i>б</i>	43,5	3,6	43
ПВХ сусpenзионный с конверсией 30% ( $k_{\Phi}=70$ )	<i>в</i>	42	1,7	—
ПВХ сусpenзионный серийный ( $k_{\Phi}=70$ )	<i>г</i>	31,3	1,1	67
ПВХ сусpenзионный с конверсией 80% ( $k_{\Phi}=70\%$ )	<i>д</i>	24	0,74	—
ПВХ сусpenзионный серийный ( $k_{\Phi}=60$ )	<i>е</i>	25,2	0,58	64
ПВХ сусpenзионный стеклообразный ( $k_{\Phi}=70$ )	<i>ж</i>	10,2	0,02	50

\*  $k_{\Phi}$  — константа Фикентчера, характеризующая молекулярную массу ПВХ.

порошка полимера. Эти параметры мы определяли методами контактной эталонной порометрии [9] и тепловой десорбции аргона [10].

Наименование типов образцов ПВХ, использованных для исследования, и их характеристики приведены в таблице. На основании этих данных и электронно-микроскопических исследований ПВХ, проведенных ранее [11], морфологическое строение использованных в настоящей работе образцов ПВХ схематически можно представить так, как это изображено ниже (типы ПВХ, соответствующие буквенным обозначениям, приведены в таблице).



Структура типа *a* формируется в результате сушки на распылительной сушилке водной дисперсии глобул, размер которых  $\sim 1$  мкм. Структура типа *б* образуется путем высушивания глобулярных частиц ПВХ с размерами  $\sim 0,4$  мкм в водно-мономерной среде. Структура образцов типа *в* — *ж* формируется непосредственно в процессе синтеза ПВХ и в конечном виде представляет собой систему контактирующих друг с другом глобул приблизительно микрометровых размеров, характеризующихся различной плотностью упаковки и различной степенью сращенности между собой (различной площадью контактов).

Из порограмм следует, что все перечисленные структуры, кроме структуры типа *ж*, имеют поры малого размера (0,01—0,5 мкм), представляю-

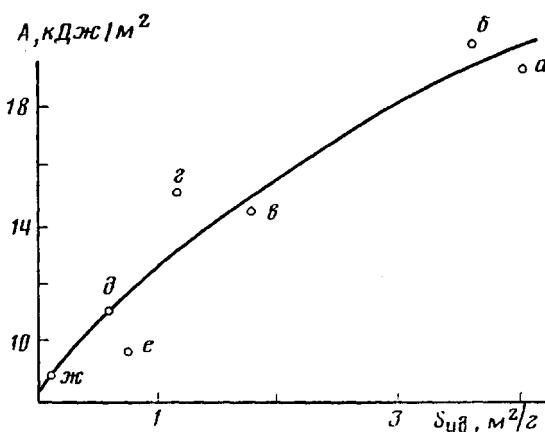


Рис. 1. Ударная вязкость композиций ПВХ : МБС = 1 : 0,2 в зависимости от удельной поверхности ПВХ (температура испытаний  $-10^\circ$ ). Буквы на рисунке соответствуют обозначениям типов ПВХ, приведенным в таблице

щие собой полости между различным образом упакованными и срощенными глобулами.

Несмотря на то что все рассматриваемые типы ПВХ построены из элементов одного вида (из глобулярных частиц), они существенно различаются по удельной поверхности и пористости (таблица). Наиболее высоки эти показатели у образцов типа *а* и *б*, наиболее низки у образца типа *ж*. Остальные образцы занимают промежуточное положение. Удельная поверхность образцов ПВХ зависит от размеров глобул и главным образом от срощенности их между собой (величины «пятен» контактов); величина пористости зависит от плотности упаковки глобул и также от степени их срощенности. В образцах типа *а* и *б* глобулы имеют почти точечные касания. По мере перехода от образцов типа *в* к образцу типа *ж* площади контактов возрастают. В пределе в образце типа *ж*, который назван стеклообразным, глобулы настолько срощены, что практически отсутствуют границы раздела между ними — структура в этом случае практически гомогенна.

В качестве модификатора ударопрочности использовали сополимер MMA (20%), бутадиена (42%) и стирола (38%) (МБС). Переработку ПВХ с модификатором проводили в две стадии: сначала осуществляли вальцевание при  $175^\circ$  в присутствии стабилизаторов на основе свинца, затем прессование при  $180^\circ$  и давлении  $2 \cdot 10^3$  Па. Ударную вязкость определяли по ГОСТ 4647-80 на образцах с надрезом. Распределение модификатора МБС и структуру матрицы ПВХ в ударопрочных образцах изучали с помощью электронно-микроскопического метода.

Оказалось, что образцы ПВХ — МБС, приготовленные на основе полимеров разных типов, имеют существенно различную величину ударной прочности, причем она уменьшается по мере перехода от образцов типа *а* к образцу типа *ж*. Количественная связь между ударной прочностью и параметрами морфологической структуры выразилась в наличии прямой зависимости между ударной вязкостью переработанных образцов и удельной поверхностью исходного ПВХ (рис. 1).

Если допустить, что ударопрочные свойства материала определяются его структурой, то уже сам факт существования такой зависимости свидетельствует о влиянии морфологии исходного ПВХ на структуру переработанного материала. Иначе говоря, должна существовать зависимость между исходной морфологией полимерного зерна, характеризуемой размерами и степенью срощенности структурных единиц в нем, и способностью к сохранению в переработанном материале структурных образований, задаваемых условиями получения ПВХ. В этой связи важно понять, какие структурные параметры ударопрочного материала определяют его ударную прочность.

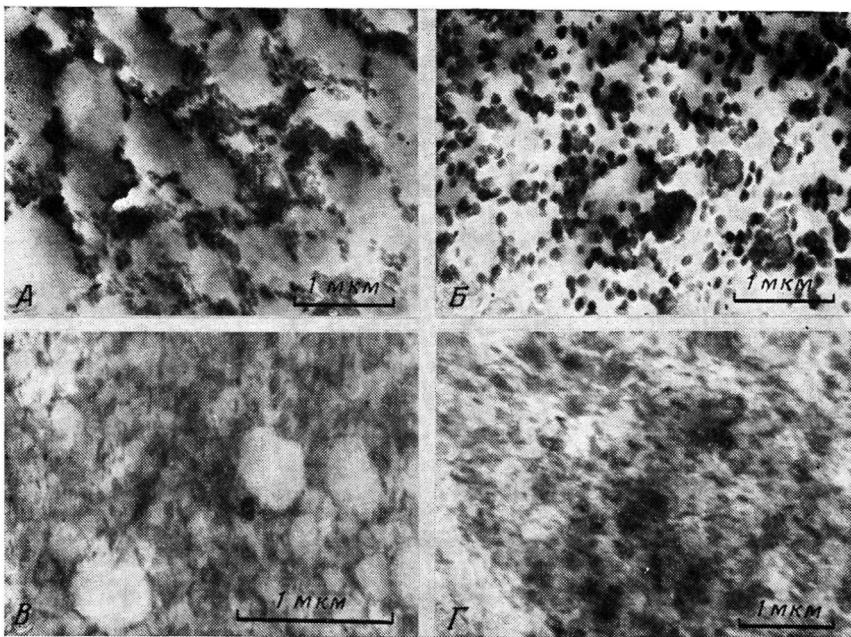


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ультратонких срезов ударопрочных композиций на основе ПВХ: А, Б – композиции ПВХ : МБС = 1 : 0,2 (типы ПВХ соответственно а и ж); В, Г – композиции ПВХ : СКН = 18 : 0,2 : 0,1 (типы ПВХ г и е)

Применяемый в рассматриваемых системах модификатор ударопрочности представляет собой высокодисперсный порошкообразный продукт, способный при переработке распадаться до единичных латексных частиц с размерами 0,1 мкм. Именно эти частицы, распределенные в матрице ПВХ, выступают в роли ограничителей роста микротрещин, образующихся в матрице, что позволяет в конечном итоге осуществить рассеяние энергии удара в образце без его разрушения [3].

По-видимому, структурные параметры материала, влияющие на его ударопрочность, должны включать в себя величину глобуллярных образований матрицы, сохранившихся при переработке, наличие сохранившихся границ раздела между ними, степень заполнения поверхности этих образований частицами модификатора. Рассмотрим, какова возможная корреляция между этими структурными параметрами, величиной ударной прочности и исходной морфологией.

Как показывают ультратонкие срезы, матрица в ударопрочном ПВХ в определенных условиях имеет ярко выраженную гетерогенную структуру. Она проявляется в наличии областей с размерами 1 мкм и меньше, обрамленных естественной меткой из частиц МБС (рис. 2, А) или специальной меткой – каучуком СНК-18 (рис. 2, В), который вводили в композицию в конце переработки<sup>2</sup>.

Приведенные данные являются прямым доказательством возможности сохранения гетерогенной структуры исходного ПВХ, обусловленной гетерофазностью его синтеза, при переработке жесткой ударопрочной композиции.

Сопоставляя морфологическое строение исходного ПВХ с наличием прямой зависимости между ударной прочностью и его удельной поверхностью (рис. 1), а также учитывая факт гетерогенного строения матрицы ПВХ, можно сделать следующие суждения о внутренней причинной связи обсуждаемых характеристик.

Главным параметром, управляющим этими характеристиками, является степень сращенности глобул в исходном ПВХ. От нее зависит удельная

<sup>2</sup> Влияние каучука такого типа на ударопрочность композиции не рассматривается.

поверхность ПВХ: чем выше степень срощенности, тем ниже удельная поверхность. Степень срощенности определяет способность того или иного уровня размеров исходной структуры ПВХ сохраняться в структуре ударопрочного материала. В тех случаях, когда степень срощенности наименьшая и имеются лишь точечные контакты (типы *а*, *б*), в ударопрочном материале возможно полное сохранение размеров глобул исходного ПВХ. Это может быть связано с тем, что на начальных стадиях переработки происходит распад частиц порошка на более мелкие фрагменты и внедрение на границе раздела этих фрагментов каучуковых частиц модификатора. На последующих стадиях переработки происходит когезионное или адгезионное (посредством частиц МБС) соединение этих фрагментов, что обеспечивает целостность образца с присущим ему комплексом физико-механических характеристик.

Действительно, при переработке образцов типа *а* и *б* из-за слабой срощенности глобул в исходной частице ПВХ вначале происходит развал на глобулы. При этом поверхность их становится доступной для заполнения ее частицами модификатора. При дальнейшей переработке частицы модификатора, находясь на поверхности глобул, выполняют роль межструктурной смазки и способствуют сохранению размеров глобулярных структур исходного ПВХ в переработанном материале (рис. 2, *А*). Таким образом, матрица ударопрочного ПВХ, обладающего исходной высокоразвитой поверхностью, явно гетерогенна. Этой гетерогенности сопутствует эффективное распределение частиц модификатора. В целом указанные обстоятельства приводят к получению материала с высокой ударной прочностью.

В тех случаях, когда глобулы в исходном ПВХ подвержены достаточной срощенности (образцы типа *е* и *ж*), преимущественного расчленения исходной структуры по поверхностям глобул на первых стадиях переработки не происходит. Так как прочность связей между глобулами в исходном полимере становится соизмеримой с внутрглобулярной прочностью, то разрушение первоначальной структуры идет произвольно. В дальнейшем под действием сдвиговых усилий, развивающихся в процессе переработки, большинство фрагментов этих зерен переходит в текучее состояние и теряет свою индивидуальность. В результате этого полимер имеет значительно меньше граничных поверхностей, чем в случае полимеров типа *а* и *б*, т. е. матрица получается более гомогенной. Это подтверждается картиной ультратонкого среза образца, содержащего в качестве метки СКН-18, который при наличии в гетерогенной матрице структурных элементов с размером меньше 1 мкм мог бы их проявить (рис. 2, *Г*). Переработка такого образца в присутствии модификатора ударной прочности приводит к произвольному, слабо регулируемому наличием исходных структур размещению этого модификатора в матрице (рис. 2, *Б*).

Такая структура матрицы и соответствующее ей распределение модификатора не обеспечивают высокой ударной прочности, хотя визуальное сравнение электронно-микроскопических картин с точки зрения раздробленности агломератов самого модификатора свидетельствует о незначительной разнице в распределении модификатора в гомогенной и гетерогенной матрицах (ср. рис. 2, *А* и *Б*). Эффективность диспергирования модификатора характеризовали количественно долей единичных частиц модификатора, имеющихся в матрице наряду с агломератами. Для этого проводили статистическую обработку электронно-микроскопических изображений ультратонких срезов с точки зрения количественного состава агломератов. Результаты обработки (таблица) показывают, что доли частиц модификатора, распределенных поединично, в гетерогенной (типы *а* и *б*) и в гомогенной (тип *ж*) матрицах различаются незначительно.

Из этого следует, что поединичное распределение модификатора в матрице ПВХ не является главным фактором, определяющим ударную прочность материала. Наряду с этим фактором необходима гетерогенность структуры матрицы. Можно предположить, что в случае гетерогенной матрицы с большим числом сохранившихся в ходе переработки внутренних поверхностей раздела микротрещины, образующиеся при ударном

воздействии, будут проходить по гораздо более извилистому пути, чем в томогенном бесструктурном материале, и чаще встречать в зоне своего распространения частицы модификатора ударопрочности. Это обусловит лучшее рассеяние энергии разрушения, будет препятствовать образованию магистральных трещин и таким образом приведет к достижению более высоких значений ударопрочности.

В свете изложенного становится понятной зависимость ударной прочности от удельной поверхности порошка исходного полимера (рис. 1). При этом, вероятно, поединичное распределение модификатора усиливает эффект повышения ударной вязкости, обусловленный наличием граничных поверхностей раздела, и, наоборот, распределение его в виде агрегатов частиц усугубляет падение ударной прочности с уменьшением  $S_{уд}$ . Гетерогенность матрицы и распределение модификатора, вероятно, не являются факторами, полностью определяющими ударопрочность материала. Можно предположить, что ударопрочность ПВХ-материала должна зависеть и от размеров структурных элементов матрицы ПВХ. Эта связь будет исследована в дальнейшем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, 1974, с. 158.
2. Fleischer D., Kloos F., Brandrup J. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 62, № 889, S. 69.
3. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 172.
4. Гузев В. В., Борт Д. Н., Передереева С. И. Коллоид. журн., 1971, т. 33, № 3, с. 349.
5. Kampf G. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 60/61, № 887, S. 297.
6. Menges G., Berndsten N. Kunststoffe, 1979, № 9, S. 562.
7. Berens A. R., Folt W. L. Polymer Engng Sci., 1968, v. 8, № 1, p. 5.
8. Leps G., Bohse J., Sachse J. Plaste und Kautschuk, 1979, № 12, S. 676.
9. Marinin V. Г., Борт Д. Н., Завьялова В. С., Вольфович Ю. М., Школьников Е. Н., Рыбкин Э. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1736.
10. Киселев А. В., Дреевич В. П. Экспериментальные методы адсорбции и молекуллярной хроматографии. М.: МГУ.
11. Борт Д. Н. Дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук. М.: МГУ, 1976, с. 80.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологий полимеров  
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию  
19.IV.1985

#### INFLUENCE OF POLYVINYL CHLORIDE MORPHOLOGY ON IMPACT STRENGTH OF MATERIALS ON ITS BASIS

Monakhova T. G., [Bort D. N.], Batueva L. I., Marinin V. G.,  
Zavarova T. B., Savel'ev A. P., Guzeev V. V., Malinskii Yu. M.

#### Summary

The dependence between initial morphology of a polymer characterized by dimensions and degree of aggregation of structural unities, remaining of these unities after processing and impact strength of a composition has been studied. The direct dependence of impact strength of processed samples on the specific surface of initial PVC is shown. The existence of such dependence is related with the effect of morphology of initial PVC on the structure of the material under processing.