

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МАТРИЦЫ  
НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДАРНОГО РАЗРУШЕНИЯ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Смирнова К. Н., Лебедев В. П., Монахова Т. Г., Заварова Т. Б.,  
Савельев А. П., Батуева Л. И.

Рассмотрено влияние морфологической структуры ПВХ и его композиций с эластомерами на работу разрушения в широком диапазоне скоростей нагружения при растяжении. Изучена связь удельной поверхности порошка исходного полимера с характером скоростных зависимостей работы разрушения. Выявлены возможности повышения ударопрочности ПВХ-материалов за счет увеличения степени гетерогенности их структуры.

Одним из широко распространенных путей повышения ударопрочности стеклообразных полимеров является введение эластомерных модификаторов. В большинстве работ, посвященных изучению этого явления, основное внимание уделяли механизму влияния эластомеров на закономерности рассеяния энергии подобной двухфазной системой [1, 2]. При этом в стороне оставался вопрос о роли надмолекулярной и морфологической структуры стеклообразного полимера, которая, бесспорно, должна оказывать влияние на его свойства за счет наличия границ раздела, создающих локальные неоднородности [3]. Последние могут служить зародышами субмикротрещин, сдвиговых деформаций, а также влиять на распределение модификатора.

Известно, что сохранение специфической глобулярной структуры ПВХ при переработке [4] может оказывать влияние на ударопрочность ПВХ-материалов [5, 6]. Было показано, что ударопрочность оптимальна при условии сохранения глобулярной структуры определенного размера и сетчатого распределения эластомера вокруг глобулярных частиц [5, 6]. Высказано предположение о тормозящем действии эластомерной сетки на процессы распространения трещин в материале [5, 6], а также о действии

**Характеристики исходного порошка ПВХ, состава композиционных материалов  
и плотность исходных и ударно-деформированных образцов**

Образец, №	ПВХ	$S_{уд.}$ м <sup>2</sup> /г	Содержание эласто- мера, вес. ч.		Плотность перера- батываемых материа- лов, г/см <sup>3</sup>	
			МВС	СКН-18	исходные	ударно-дефор- мированные * ( $\varepsilon \approx 50\%$ )
1	Микросус펜зионный	4,1	—	—	1,36	—
2			20	—	1,29	1,23
3			—	10	1,31	1,21
4	Сусpenзионный	1,1	—	—	1,37	—
5			20	—	1,29	1,27
6			—	10	1,32	1,26
7	Стеклообразный (ком- пактный) сусpenзион- ный	0,02	—	—	1,39	—
8			20	—	1,30	—
9			—	10	1,34	—

\* Прочерки в графе значений плотности соответствуют материалам, в которых не достигалась указанная деформация.

капиллярных сил, возникающих при деформировании за счет распределения эластомера на границах между глобулами [5]. Однако эти представления не объясняют механическое поведение жесткого ПВХ. Таким образом, четкие представления о причинах указанного явления до сих пор не выработаны.

Цель настоящей работы — изучение влияния морфологической структуры матрицы на закономерности ударного разрушения жесткого и модифицированного эластомерами ПВХ. Различия в морфологии были получены за счет использования ПВХ, отличающегося величиной удельной поверхности  $S_{уд}$  зерна исходного полимера (таблица). Зерна с меньшей срощенностью глобулярных образований (большие значения  $S_{уд}$ ) при переработке легче разрушаются, создавая тем самым определенную морфологическую структуру материала.

Величину  $S_{уд}$  порошка ПВХ определяли методом тепловой десорбции аргона [7]. В качестве эластомеров использовали сополимер ММА, бутадиена и стирола (МБС), каучук СКН-18. Композиционные материалы перерабатывали в присутствии стабилизаторов на основе свинца вальцево-прессовым методом при 175° в пластины толщиной 1 мм. Определение деформационно-прочностных свойств материалов проводили в соответствии с ГОСТ 11262-80. Работу разрушения вычисляли по площади, ограниченной кривыми растяжения. Работу ударного растяжения (скорость 3,8 м/с) определяли на установке в соответствии со стандартом ASTM D1822-68 [8]. Электронно-микроскопические исследования проводили на ультратонких срезах переработанных композиций ПВХ — эластомер. Фаза эластомера, окрашиваемая четырехокисью озимия, служила меткой для структурных образований, сохранившихся в ходе переработки ПВХ.

На рис. 1 даны микрофотографии композиций на основе микросус펜зионного и стеклообразного ПВХ, имеющих наибольшие различия в значениях  $S_{уд}$  (таблица). Видно, что частицы МБС (имеющие структуру эластомерного ядра с привитой стеклообразной оболочкой [9]) распределены в матрице в виде индивидуальных частиц (рис. 1, а, в). Каучук СКН-18, распределяясь в виде сетки, окаймляющей глобулы, и в виде дискретных областей, способствует большему сохранению глобулярной структуры и тем самым увеличивает степень гетерогенности материала (рис. 1, б, г, д). Для образцов из микросус펜зионного ПВХ характерна более высокая степень сохранения глобулярной структуры (количества глобул с размерами 0,1–0,5 мкм (рис. 1, а, б) по сравнению с композициями на основе стеклообразного ПВХ (рис. 1, в, г)). Таким образом, увеличению степени гетерогенности материалов способствовало не только повышение  $S_{уд}$  исходного ПВХ, но и использование в композиции каучука СКН-18.

Для выявления специфики поведения материалов при ударных скоростях воздействия изучали их деформационно-прочностные свойства в широком диапазоне скоростей растяжения (до 3,8 м/с). Зависимости удельной работы разрушения от скорости растяжения представлены на рис. 2.

По характеру изменения работы разрушения скоростные зависимости можно разделить на два типа. Первый тип, наблюдаемый для стеклообразного ПВХ и его композиций с эластомерами, характеризуется монотонным снижением работы разрушения при повышении скорости нагружения. Это общеизвестное явление объясняется снижением уровня ориентации, достигаемой в деформируемых образцах, при повышении скорости деформирования [10]. Второй тип, выраженный ярче всего для микросус펜зионного ПВХ с наибольшим значением  $S_{уд}$  и для композиций на его основе, характеризуется немонотонным изменением работы разрушения. При повышении скорости растяжения до 100 или 2000 мм/мин значения работы уменьшаются, а затем при переходе к ударным скоростям воздействия возрастают. Для материалов на основе сусpenзионного ПВХ наблюдается промежуточный характер скоростных зависимостей. Из рис. 2 также видно, что при малой скорости растяжения повышение  $S_{уд}$  полимера снижает работу разрушения материала на его основе и повышает ее при ударных скоростях растяжения как для жестких, так и для модифицированных образцов ПВХ. Следовательно, усиливающее дейст-

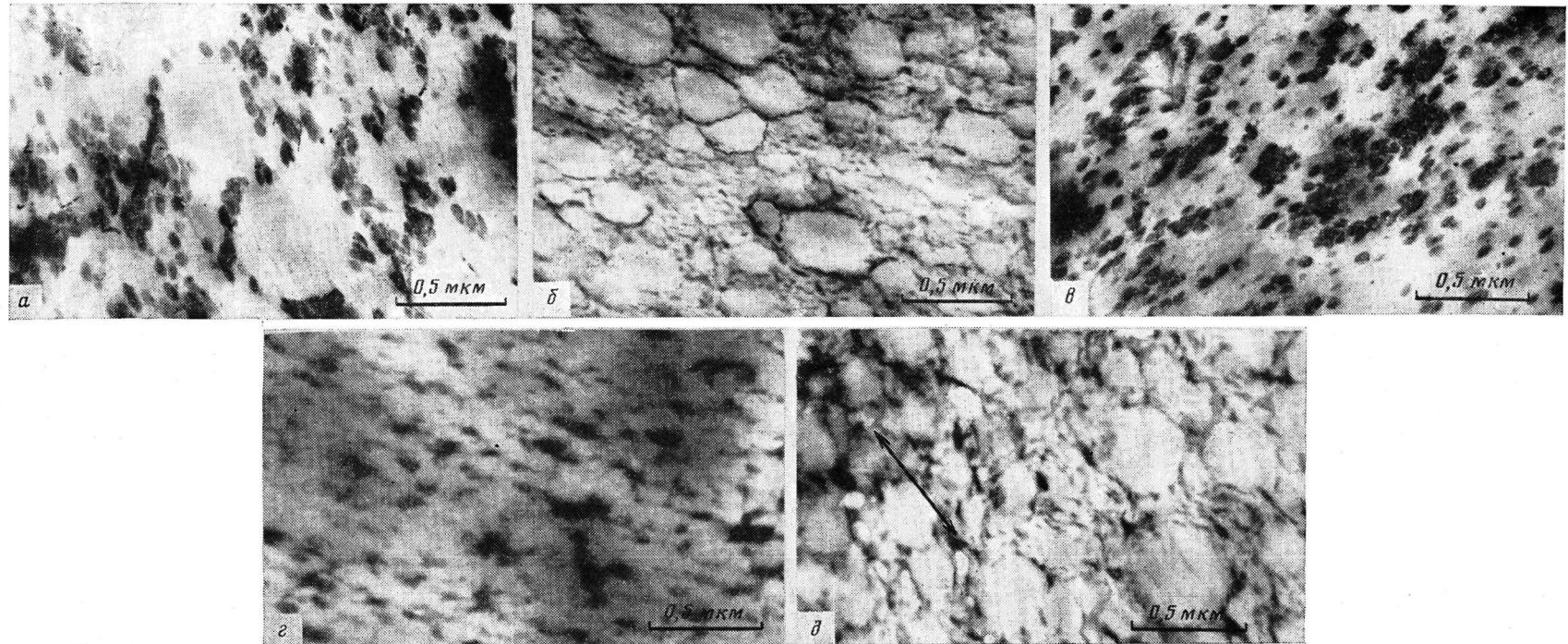


Рис. 1. Электронные микрофотографии (ультратонкие срезы) модифицированных образцов микросусpenзионного (а, б) и стеклообразного ПВХ (в, г). а, в – ПВХ с МБС (образцы 2, 8); б, г – ПВХ с СКН-18 (образцы 3, 9); д – ударно-деформированный ( $\epsilon \approx 50\%$ ) образец 3

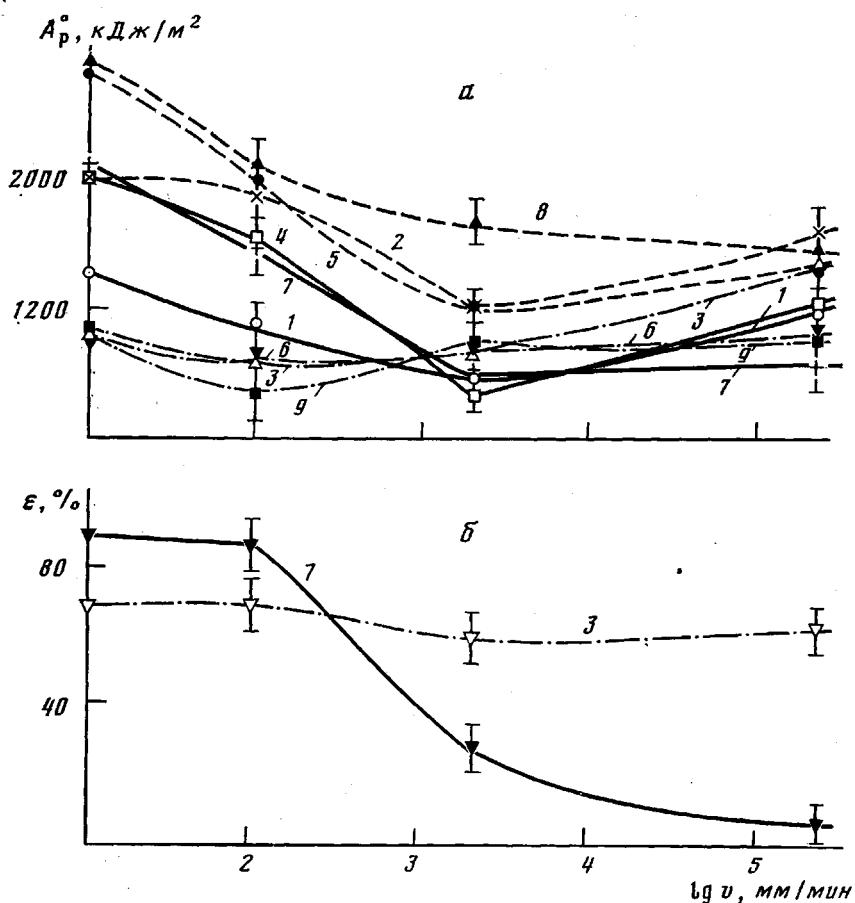


Рис. 2. Зависимость работы разрушения  $A_p^0$  (а) и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon$  (б) от скорости растяжения. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

вие глобулярной структуры материала является специфической чертой лишь высокоскоростного (ударного) нагружения.

Для более детального исследования этого явления были изучены деформационные и прочностные характеристики разрушения. Значения прочности при разрыве и предела текучести материалов при повышении  $S_{yd}$  ПВХ уменьшались, что соответствует представлениям, изложенным в работе [3]. В связи с этим повышение работы ударного растяжения при увеличении  $S_{yd}$  ПВХ могло быть обусловлено лишь увеличением степени ударного деформирования, что и было обнаружено (рис. 2).

На рис. 2 представлены скоростные зависимости относительного удлинения при разрыве в большой степени гетерогенного образца микросупензионного ПВХ с СКН-18 (образец 3) и гомогенного образца стеклообразного (компактного) ПВХ (образец 7). В первом случае значения деформации остаются практически неизменными во всем интервале скоростей нагружения; при низкой скорости они ниже, а при ударной — существенно выше, чем у однородного гомогенного образца. В последнем случае (образец 7) происходит существенное снижение удлинения (более чем на порядок) до уровня, характерного для хрупкого материала. Наиболее интересным и практически важным результатом является высокая степень деформирования гетерогенного образца при ударном воздействии.

Для выявления особенностей ударного деформирования гетерогенных образцов было проведено изучение распределения деформаций в их рабочем участке с помощью меток (рис. 3). Представленные кривые свидетельствуют о весьма широком и сравнительно однородном распределении деформаций по образцу при ударе. Это свидетельствует о практически

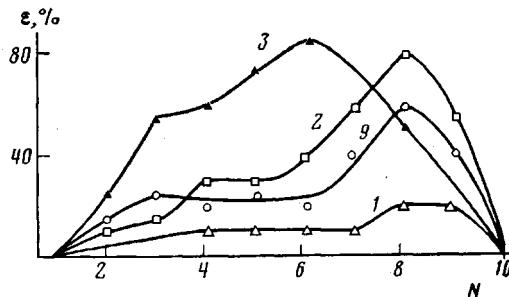


Рис. 3. Значения относительного удлинения во всех интервалах рабочего участка образцов после ударного растяжения (исходное расстояние между метками 5 мм)

одновременном (разрушение происходит за доли секунды) деформировании множества микрообъемов рабочего участка, что дает ощутимые значения макродеформаций. Для образца на основе более компактного полимера (образец 9) уровень деформаций при ударе (по сравнению с образцом 3) значительно ниже, что еще раз подтверждает полученные ранее результаты. Состав образцов из микросус펜зионного ПВХ влияет не столько на характер распределения деформаций по длине рабочего участка, сколько на общий уровень деформаций. Последнее свидетельствует о том, что процессы усиления композиций при ударе за счет структуры матрицы и за счет модификации ее эластомером проявляются в достаточной степени независимо друг от друга. Ту же независимость двух механизмов усиления можно наблюдать и из рис. 2, где уровень значений работы разрушения определяется не только величиной  $S_{уд}$  полимера, но и составом композиции.

Измеренные методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69) значения плотности исходных и ударно-деформированных (в части образца, где достигалось относительное удлинение  $\varepsilon \approx 50\%$ ) образцов показали, что плотность при деформации уменьшается тем больше, чем выше степень сохранения глобуллярной структуры за счет исходного ПВХ или использования в композиции СКН-18. Понижение плотности свидетельствует о процессах микрорастрескивания при деформации. Следовательно, чем выше степень гетерогенности материала, тем в большей степени деформирование его обусловлено микрорастрескиванием. В связи с этим местами локализации процессов микроразрушения естественно считать пограничные межглобуллярные области, являющиеся местами концентрации напряжений, и вследствие этого начала деформирования и разрушения.

Из электронной микрофотографии (рис. 1, *δ*) ударно-деформированного гетерогенного образца видно, что в результате удара произошла некоторая деформация материала в области между глобулами, о чём непосредственно свидетельствуют вытяжка каучуковых прослоек и «размытость» межглобуллярных границ.

Таким образом, структурные исследования показали, что специфической чертой ударного деформирования жестких ПВХ-материалов с высокой степенью сохранения глобуллярной структуры является локализация очагов деформирования в пограничных (межглобуллярных) областях, не затрагивая материал самой глобулы. В связи с этим подобный характер деформирования был условно назван структурным в отличие от обычных представлений о деформировании материалов за счет ориентационных процессов. Обнаруженное в работе возрастание степени ударного деформирования образцов с повышением степени их гетерогенности полностью согласуется с представлениями о локализации очагов деформирования в ослабленных межглобуллярных промежутках гетерогенных материалов. Специфической чертой такого деформирования является незначительное изменение его со скоростью нагружения, так как структурное деформирование меньше связано с ориентационными процессами в материале.

Сохранение достаточно высокого уровня ударного деформирования гетерогенных материалов (в условиях высоких напряжений в образцах) создает предпосылки для повышения сопротивления ударному разрушению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 235.
2. Будгов В. П., Гандельсман М. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1729.
3. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 175.
4. Гузеев В. В., Борт Д. Н., Передореева С. И. Коллоид. журн., 1971, т. 33, № 3, с. 349.
5. Menges G., Berndtsen N., Opfermann J. Kunststoffe, 1979, № 9, р. 562.
6. Fleischer D., Kloos F., Brandrum J. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, № 62, S. 69.
7. Киселев А. В., Древина В. П. Экспериментальные методы адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: МГУ, 1973, с. 214.
8. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 245.
9. Шевчук Л. М., Мильченко Е. Н., Вишневская И. Н., Зайцева А. Б., Куликова А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 12, с. 897.
10. Гудимов М. М., Перов Б. В. Органическое стекло. М.: Химия, 1981, с. 96.

Поступила в редакцию  
1.XI.1984

#### INFLUENCE OF THE MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF A MATRIX ON REGULARITIES OF IMPACT FRACTURE OF POLYVINYL CHLORIDE MATERIALS

Smirnova K. N., Lebedev V. P., Monakhova T. G., Zavarova T. B.,  
Savel'ev A. P., Batueva L. I.

#### Summary

The influence of the morphological structure of PVC and its compositions with elastomers on the work of fracture has been studied in the wide range of loading rates under stretching. The relation of the specific surface of the initial polymer powder with the character of rate dependences of the work of fracture was shown. The possibilities of enhancing of impact strength of PVC materials as a result of increasing of the degree of heterogeneity of their structure were found.