

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Т. Г. Монахова, А. Д. Гуткович, Л. И. Батуева,
Т. Б. Заварова, Н. В. Киселева, В. Г. Маринин,
А. П. Савельев, В. В. Гузеев, Ю. М. Малинский

МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УДАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Определены подходы к количественному определению прочности полимерного зерна. Установлена определяющая роль прочности связи глобул в полимерном зерне в формировании гетерогенной и однородной по размерам структуры ПВХ-матрицы при переработке и получении ударопрочного материала.

Ранее [1] была установлена корреляция между ударной вязкостью композиций на основе ПВХ и исходной морфологической структурой полимера, которая в большей или меньшей степени сохраняется при переработке [2] и определяет структуру ударопрочной композиции. Степень сращенности структурных элементов в исходном полимерном зерне характеризовали такими интегральными параметрами как удельная поверхность порошка $S_{уд}$ и его пористость ε . Однако использование этих параметров для описания пористой структуры полимеров не дает точных знаний о детальном строении пористого тела, о форме, размерах, взаимном расположении и плотности упаковки элементов, из которых оно состоит.

В настоящей работе с помощью математической модели, описывающей процесс формирования пористой структуры ПВХ [3], были оценены количественно размеры глобул, плотность их упаковки, величины площадей или «пятен» контактов глобулярных структур микронного уровня в полимерном зерне. Указанные параметры, характеризующие строение

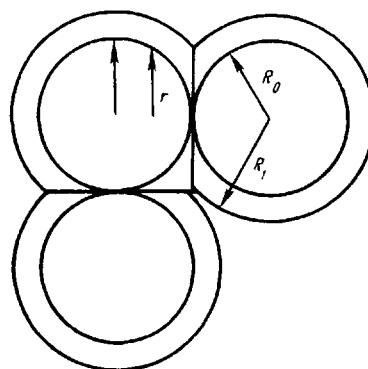


Рис. 1. Схема для расчета системы пересекающихся глобул

пористого тела, определяют его прочностные свойства и поведение при переработке.

Данная работа позволяет уточнить интегральные параметры, свойственные пористому телу, установить связь прочности P полимерного зерна с ударной вязкостью композиционного материала.

Для описания пористой структуры ПВХ мы воспользовались подходом [4], согласно которому анализируется однородная глобулярная модель в виде пересекающихся глобул радиусом R , радиусом пятна контакта r и плотностью упаковки K (рис. 1). Параметры R , r и K определяются из совместного решения уравнений, связывающих указанные параметры для данной геометрической системы с экспериментально определяемыми интегральными морфологическими характеристиками ПВХ: пористостью и удельной поверхностью

$$\varepsilon = 1 - \frac{1-\varepsilon_0}{(1-\eta)^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \frac{K}{4} (1 - \sqrt{1-\eta^2})^2 (2 + \sqrt{1-\eta^2}) \right], \quad (1)$$

где ε_0 — пористость вспомогательной системы из частиц с радиусом R_0 и числом точечных контактов с соседними частицами, равными K ; $\varepsilon_0 = \psi(K)$. Степень срошенности глобулярных структур $\eta = r/R$.

$$S_{уд} = \frac{3}{R\rho_m} \frac{1-k/2(1-\sqrt{1-\eta^2})}{1-k/4(1-\sqrt{1-\eta^2})^2(2+\sqrt{1-\eta^2})} \quad (2)$$

Здесь ρ_m — плотность полимера.

Искомые параметры входят также и в уравнение материального баланса, связывающее объем частиц ПВХ с конверсией при условии неизменности их числа в процессе полимеризации при степени превращения большей 0,01.

$$V_r = \frac{4}{3}\pi R^3 [1-k/4(1-\sqrt{1-\eta^2})^2(2+\sqrt{1-\eta^2})] N \rho_m / \rho_m, \quad (3)$$

где ρ_m — плотность мономера; N — число частиц ПВХ в единице объема ВХ [3–5].

Расчет параметров R , r , η и K необходим для того, чтобы рассчитать P пористой структуры ПВХ. Прочность характеризует способность пористой структуры распадаться в процессе переработки под действием температуры и сдвиговых напряжений на отдельные структурные единицы глобулы [6, 7].

$$P \sim P_{инд\chi} \sim \frac{P_{инд}}{R^2 n^2} \sim \frac{\sigma_k S_k}{R^2 n^2} \sim \frac{\sigma_k \pi r^2}{n^2 R^2} \sim \boxed{\frac{\sigma_k \pi}{n^2}} \frac{R^2 \eta^2}{R^2} \sim \eta^2 \quad (4)$$

const

Здесь R — радиус пересеченных глобул; n — параметр, зависящий от K (для представленных в таблице образцов плотность упаковки K отличается незначительно, поэтому можно принять $K=const$); χ — число контактов, вычисляется как отношение общей площади пористой структуры к площади занятой контактирующими глобулами; $P_{инд} = \sigma_k S_k$ — прочность индивидуального контакта; S_k — площадь контакта; σ_k — напряжение контакта (зависит от природы полимера и обусловлено в основном ван-дерваальсовыми силами притяжения) [7].

Таким образом, прочность пористой структуры полимерного зерна пропорциональна изменению площади контакта структурных элементов в зерне $P \sim \eta^2$.

В работе были исследованы поливинилхлоридные образцы, которые изготавливали вальцеванием при 175° в течение 12 мин и последующим прессованием под давлением 2·10³ Па при 180°. Композиция состояла из стабилизаторов — солей свинца (4,5 вес. ч.) и модификаторов ударопрочности (12 вес. ч.) — эластомерных добавок: бутадиенитрильного каучука (СКН-18) и тройного сополимера метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС) (таблица).

Различие в структуре полимерного зерна достигалось варьированием условий перемешивания, концентрации эмульгатора (метоцела) и конверсии. Значения параметров пористой структуры полимерных образцов (R , K , η , η^2), рассчитанных по приведенной выше схеме, представлены в таблице.

Расчет параметров пористой структуры ПВХ и показатель A_K для ПВХ-материалов

Образец	Число об/мин (мешалка)	Концентрация метоцела в воде, %	Конверсия, %	ε , %	$S_{уд}$, м ² /г	K	R , м/м	η	η^2	A_K , кДж/м ²	
										СКН-18 = 10 вес. ч.	МБС = 20 вес. ч.
<i>а</i>	250	0,02	0,4	0,42	2,4	2,9	0,53	0,75	0,56	25	17
<i>б</i>	250	0,02	0,7	0,24	1,4	2,9	0,714	0,86	0,74	19	14
<i>в</i>	250	0,02	0,9	0,22	1,1	2,9	0,82	0,894	0,8	18	—
<i>г</i>	200	0,1	0,9	0,11	0,66	2,7	0,953	0,95	0,9	13	9
<i>д</i>	300	0,04	0,9	0,22	1,1	2,9	0,82	0,894	0,8	17,5	—
<i>е</i>	400	0,1	0,9	0,20	1,1	2,9	0,82	0,894	0,8	17	13

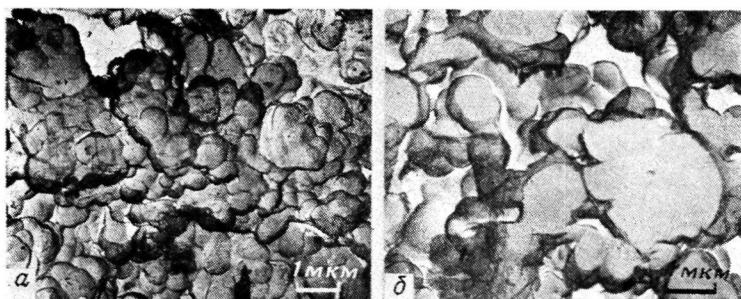


Рис. 2. Реплики с поверхности срезов зерна супензионного ПВХ.
А – образец а, Б – образец г

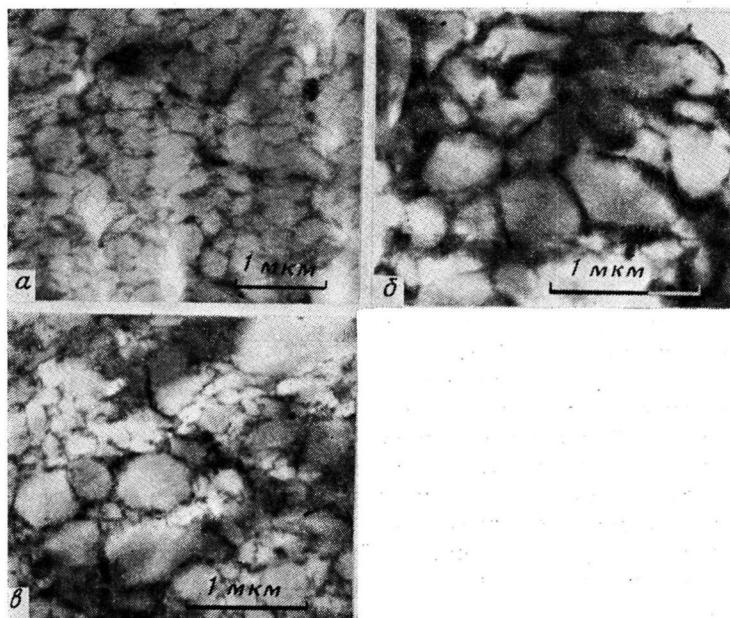


Рис. 3. Микрофотографии ультратонких срезов смесей ПВХ – СКН-18. А – образец а, Б – образец г, В – образец г

Данные таблицы свидетельствуют о том, что прочность полимерного зерна увеличивается с ростом конверсии от 40 до 90%, т. е. от образца *а* к образцу *в*. Кроме того, *P* уменьшается с повышением скорости перемешивания от 200 об/мин (образец *г*) до 400 об/мин (образец *е*). С увеличением конверсии возрастают размеры первичных частиц выделяемого продукта, увеличивается их стремление к агломерации, и, таким образом, снижается общая площадь поверхности, т. е. растет степень сращенности глобул. Увеличение пористости продукта в условиях высокой скорости перемешивания вызывается, по-видимому, нарушением внутренней структуры зерен полимера, причем оболочки отдельно полимеризующихся капель частично разрываются и частично разрушаются в процессе агломерации, в результате чего уменьшается прочность зерна [8].

Для образцов *а*, *г*, *е* с разной прочностью зерна (таблица) было исследовано внутреннее строение полимерного зерна с помощью электронного микроскопа. С поверхности срезов, произведенных лезвием бритвы, были сняты реплики (рис. 2). На рис. 2 видно, что структура зерна образца *а* более рыхлая по сравнению с образцом *г* и представлена структурными единицами меньшего диаметра. Контакты между глобулами в образце *а* малы и непрочны и воздействие на зерно лезвием приводит к раскальванию его на части. Реплика с поверхности скола такого зерна получа-

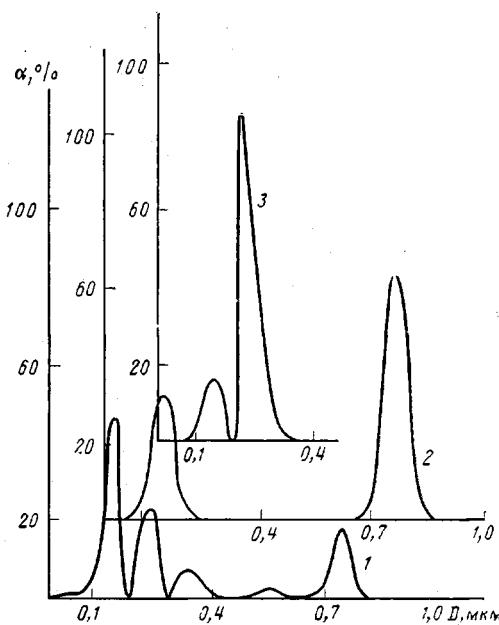


Рис. 4

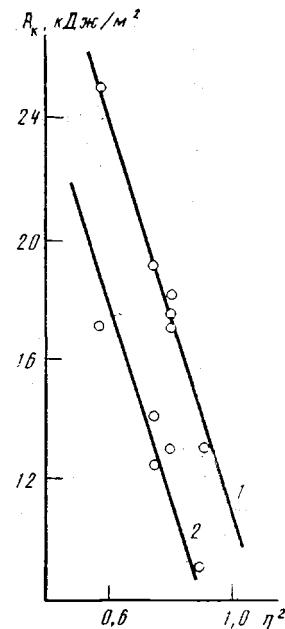


Рис. 5

Рис. 4. Распределение глобул по размерам. 1–3 – образцы *г*, *е* и *а* соответственно. *D* – диаметр глобул ПВХ, α – содержание глобул ПВХ по размерам

Рис. 5. Зависимость ударной вязкости от параметра η^2 для систем ПВХ – СКН-18 (1) и ПВХ – МБС (2). Испытания проводили при 0°

ется с четко выраженнымми границами между структурными элементами (рис. 2, А). В образце *г* с конверсией 90% (рис. 2, Б) глобулы сращены друг с другом в прочные агломераты и лезвие уже не раскалывает зерно, а разрезает структурные единицы, что приводит к размытости границ между ними.

Структуру переработанных образцов изучали на ультратонких срезах, контрастированных OsO₄ (рис. 3). Предварительными опытами было установлено, что модификатор СКН-18 является более удобной меткой структурных элементов ПВХ, чем МБС, так как распределяется в полимере в виде сплошной фазы, которая окаймляет глобулы ПВХ. На рис. 3 представлены микрофотографии срезов переработанных образцов *а*, *г*, *е* (таблица). Видно, что структура матрицы образца *а* характеризуется меньшим размером глобул по сравнению с образцами *г* и *е*, а образец *г* резко отличается неоднородностью сохранившихся при переработке структурных единиц. Неоднородность размеров сохранившихся структурных единиц в образце *г* обусловлена тем, что монолитное зерно, где прочность связей между глобулами соизмерима с внутриглобулярной прочностью, разрушается произвольно.

Результаты количественной обработки микрофотографий (кривые распределения глобул по размерам) приведены на рис. 4. Расчет параметров гетерогенной структуры ПВХ-матрицы проводили методами, принятыми в стереометрической металлографии [9]. При относительно правильной геометрической форме сечений микрочастиц, что имеет место в нашем

случае, когда двумерный фактор формы ($\Phi = 3,545 \frac{\sqrt{F}}{p}$ — F – площадь фигуры, p – периметр фигуры) равен 0,9, правомерен индивидуальный замер их линейных размеров.

Расчет распределения шаровидных частиц по размерам проводили по методике [9]. Полученные данные (рис. 4) свидетельствуют о том, что наиболее характерным размером структурных элементов для образца *а* является 0,2–0,3 мкм, а для образца *е* главный максимум смешается

в сторону более крупных частиц ($D=0,7-0,8$ мкм). Кроме того, на рис. 4 видно, что для образца g характерны несколько размеров структурных фрагментов (0,1–0,2; 0,2–0,3; 0,3–0,4; 0,5–0,6; 0,7–0,8 мкм), что указывает на неоднородность структуры матрицы по размерам.

Ударную вязкость A_k полимерных образцов, представленных в таблице, определяли по ГОСТу 4647-69 и на образцах типа 2 с надрезом. В таблице приведены значения ударной вязкости ПВХ-материалов, а на рис. 5 представлена зависимость A_k образцов от параметра η^2 , определяющим, как указывалось выше, степень сращенности структур в полимерном зерне или прочность полимерного зерна. Видно, что A_k возрастает с уменьшением η^2 , т. е. согласно уравнению (4), с уменьшением прочности полимерного зерна. Это характерно для обеих систем ПВХ – МБС и для ПВХ – СКН-18. Более низкое численное значение ударной вязкости в системе ПВХ – МБС, очевидно, связано с отличием в механизме поглощения энергии удара в этой системе, обусловленным различным распределением фазы эластомера в ПВХ-матрице при переработке. Низкое значение A_k для образца g связано, по-видимому, с произвольным разрушением первоначальной структуры полимера из-за ее повышенной прочности. Под действием сдвиговых усилий, развиваемых в процессе переработки, определенное количество структурных фрагментов полимерных зерен переходит в текучее состояние и теряет свою индивидуальность. В результате микротрещины, образующиеся при ударном воздействии, будут проходить по гораздо менее извилистому пути, чем в матрице с большим количеством граничных поверхностей раздела, и материал быстрее разрушится. Кроме того, в матрице образца g более вероятно не поединичное распределение модификатора ударопрочности, а его неравномерные скопления, что снижает число концентраторов напряжений и ударную вязкость материала.

Таким образом, установлено, что ударная вязкость материала зависит от размера и степени сращенности структурных элементов в полимерном зерне. Эта связь вытекает из определяющей роли прочности связи глобул в полимерном зерне в формировании гетерогенной и однородной по размерам структуры ПВХ-матрицы при переработке. Прочность полимерного зерна оценена количественно, что дает возможность сформулировать требования к исходному ПВХ для получения ударопрочного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монахова Т. Г., Борт Д. Н., Батуева Л. И., Маринин В. Г., Заварова Т. Б., Савельев А. П., Гузев В. В., Малинский Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2441.
2. Гузев В. В., Борт Д. Н., Передереева С. И. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 3. С. 349.
3. Карнаухов А. П. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 3. С. 1025.
4. Гуткович А. Д., Маринин В. Г., Шебырев В. В., Рыбкин Э. П., Каменщиков А. Ф., Каминский В. А. // Пласт. массы. 1986. № 8. С. 7.
5. Маринин В. Г., Борт Д. Н., Завьялова В. С., Вольфкович Ю. М., Школьников Е. Н., Рыбкин Э. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1736.
6. Щукин Е. Д. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 4. С. 641.
7. Амелина Е. А., Щукин Е. Д. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 6. С. 795.
8. Class J. E., Fiebels J. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1972. V. 16. № 9.
9. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., 1970. С. 276.

Поступила в редакцию
30.11.88

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

MORPHOLOGICAL STUDY OF IMPACT-RESISTANT COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYVINYL CHLORIDE

S u m m a r y

Approaches to the quantitative determination of the strength of a polymer grain are described. The predominant role of the bond strength of globules in a polymer grain in the formation of heterogeneous and homogeneous towards dimensions structure of the PVC matrix in the processing and preparation of the impact-resistant material is shown.