

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и **ТЕХНОЛОГИИ**

POLYMER BLENDS

Volume 2: Performance

Edited by

D. R. Paul

*Department of Chemical Engineering
and Texas Materials Institute
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712-1062*

C. B. Bucknall

*School of Industrial and Manufacturing Science
Cranfield University
Cranfield, Bedford MK43 0AL, United Kingdom*



A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION

JOHN WILEY & SONS

New York / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

Том II: Функциональные свойства

Под редакцией
Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла

Перевод с английского
под редакцией
проф., д-ра хим. наук В.Н. Кулезнева

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2009

УДК 543.07
ББК 22.251Англ
П50

П50 Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 606 с.

ISBN 978-5-91703-006-7 (2 тома)
ISBN 978-5-91703-014-2 (том II)
ISBN 978-0-471-24825-8 (англ., 2 тома)
ISBN 978-0-471-35280-2 (англ., том II)

В двухтомном издании собраны и обобщены все последние достижения в технологии получения полимерных смесей. Представленный материал — это уникальная комбинация различных взглядов на проблему со всех точек зрения: от ученых-теоретиков до технологов-практиков.

Второй том «Функциональные свойства» (*Performance*) на половину объема посвящен проблеме пластичности хрупких пластмасс. Отдельно рассмотрены оптические, барьерные свойства смесей полимеров, закономерности распределения наполнителей в фазах гетерофазной смеси и их влияние на свойства. Смесей эластомеров стоят особняком — глава, им посвященная, характерна хорошим анализом влияния на их свойства исходных факторов — взаимодействия каучуков и роли сшивки внутри- и межфазной.

Данная книга больше, чем просто справочник, — это практическое руководство, предоставляющее замечательную возможность работать над созданием смесей с превосходными свойствами. А в целом собранный в двухтомнике материал должен явиться авторитетным источником информации для специалистов в предстоящие несколько десятилетий.

УДК 543.07
ББК 22.251Англ

All Right Reserved. This translation published under license.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

В оформлении обложки использована фотография оборудования
ICMA San Giorgio (Италия), предоставленная компанией «Амина Консалтинг»

ISBN 978-5-91703-006-7 (2 тома)
ISBN 978-5-91703-014-2 (том II)
ISBN 978-0-471-24825-8 (англ., 2 тома)
ISBN 978-0-471-35280-2 (англ., том II)

© John Wiley & Sons, Inc., 2000
© Изд-во «Научные основы и технологии», 2009
© Чмель А.Е., перевод, 2009

Содержание

Список авторов	13
19. Квазиупругие механические свойства	15
I. Введение	15
II. Аналитические методы	15
А. Классическая механика	16
Б. Анализ конечных элементов	17
III. Описание микроструктуры	18
IV. Модели распределения частиц	19
А. Модели регулярного распределения	19
Б. Модели стохастического распределения	19
V. Упругие свойства	21
А. Твердые частицы	21
Б. Мягкие частицы	23
В. Более сложные морфологии	27
VI. Выводы	28
VII. Литература	29
20. Применение механики разрушения для оценки вязкости разрушения полимерных смесей	31
I. Введение	31
II. Концепции механики разрушения	32
А. Линейная механика упругого разрушения хрупких полимеров	32
Б. Нелинейная механика разрушения пластичных полимеров	36
III. Оценка вязкости разрушения полимерных смесей методами механики разрушения	51
А. Описание смесей ПК–ПБТ на основе линейной механики упругого разрушения	51
Б. Оценка вязкости разрушения упрочненных каучуком смесей на основе J -интеграла	57

В. Удельная необходимая работа разрушения удароупрочненных жестко-жестких смесей	60
Г. Удельная необходимая работа разрушения смесей, усиленных короткими волокнами и частицами	63
IV. Заключительные замечания	66
V. Литература	67
21. Определение стойкости к удару с помощью стандартных эмпирических испытаний	72
I. Для чего нужны эмпирические испытания?	72
II. Испытания на растяжение	74
А. Меры ударной вязкости	74
Б. Локализация деформаций	74
III. Испытания на изгиб брусков без надреза	77
А. Упругий прогиб	77
Б. Пластическое разрушение при изгибе	80
IV. Испытания на изгиб образцов с надрезом	81
А. Преимущество стандартных испытаний по Шарпи и Изоду	81
Б. Хрупкое и пластичное разрушение	83
В. Влияние радиуса надреза	86
Г. Влияние старения на ударопрочность	88
Д. Пластическое разрушение при изгибе образцов с надрезом	89
Е. Ограничения в стандартных процедурах испытаний по Шарпи и по Изоду	90
V. Испытание на прочность с помощью заостренного груза	91
VI. Выводы	95
VII. Литература	97
22. Механизмы деформации в полимерах, упрочненных каучуком	99
I. Введение	99
II. Основные принципы повышения ударной вязкости	99
III. Кавитация частиц каучука	103
А. Микроскопия	104
Б. Светорассеяние	106
В. Термическое сжатие и расширение	108
Г. Динамический механический термический анализ	110
Д. Напряжения в кавитированных частицах	112
Е. Моделирование	113
IV. Сдвиговая текучесть	117
А. Факторы, влияющие на текучесть	117
Б. Полосы дилатации	121
V. Множественное трещинообразование	125
А. Свидетельства множественного крэйзообразования	125
Б. Кинетика множественного крэйзообразования	127
VI. Связь структура–свойства	130
А. Свойства матрицы	130

Б. Минимальный размер частиц	131
В. Расстояния между частицами	131
Г. Крупные частицы каучука и их внутренняя морфология	132
Д. Сшивание каучуковой фазы	133
VII. Выводы	133
VIII. Литература	134
23. Усиление межфазных границ «полимер–полимер»	136
И. Введение	136
II. Измерение прочности границы	137
III. Модели граничного разрушения и прочность	139
IV. Диблок–сополимеры на границах раздела стеклообразных полимеров	142
V. Трिблочный, статистический и другие структурные типы сополимеров	145
VI. Реакционноспособные системы и кристаллические полимеры	147
VII. Эластомеры	151
VIII. Выводы	152
IX. Литература	152
24. Эластификаторы типа «ядро–оболочка»	155
И. Введение	155
II. Общие подходы	155
III. Получение	157
А. Химический аспект	157
Б. Формирование структуры «ядро–оболочка»	160
В. Производство	161
IV. Методы исследования	162
V. Взаимодействие матрица–модификатор	165
А. Термодинамика	165
Б. Динамика диспергирования и связанные проблемы	171
VI. Упрочнение полимерных матриц с помощью эластификаторов типа ядро–оболочка	172
А. Основные факторы, влияющие на упрочнение эластификаторами типа ядро–оболочка	173
Б. Упрочнение термопластичных матриц	176
В. Упрочнение термореактопластов	184
VII. Влияние на другие физические свойства	185
VIII. Кавитация в частицах эластификатора типа ядро–оболочка	186
IX. Литература	188
25. Упрочнение кристаллических термопластов	194
И. Введение	194
II. Формирование смеси	197
А. Экструзионный процесс	198
Б. Частицы типа «ядро–оболочка»	199

III. Смеси с кристаллическими полимерами	200
А. Полиамиды	200
Б. Полиэфиры	201
В. Полипропилен	202
Г. Полиоксиметилен	202
IV. Параметры матрицы	203
А. Молекулярный вес	204
Б. Крэйзообразование	206
В. Кристалличность	206
Г. Переход матрицы в стеклообразное состояние	207
V. Параметры дисперсной фазы	207
А. Концентрация каучука	209
Б. Размер частиц	211
В. Распределение частиц по размерам и распределение частиц в матрице	217
Г. Состав дисперсной фазы	217
Д. Межфазные эффекты	218
VI. Образцы и параметры испытаний	220
А. Метод испытания	220
Б. Скорость испытания	221
В. Повышение температуры	224
Г. Неоднородная деформация	227
VII. Картина разрушения	227
А. Побеление под напряжением	228
Б. Поверхность разрушения	229
В. Структура слоя под поверхностью разрушения	230
VIII. Заключение	233
IX. Литература	236
26. Упрочнение эпоксидных смол	243
I. Введение	243
II. Деформация и разрушение немодифицированных эпоксидных смол	245
А. Деформационное поведение немодифицированных эпоксидных смол	245
Б. Поведение немодифицированных эпоксидных смол при разрушении	246
В. Итоги рассмотрения	248
III. Упрочнение эпоксидных смол каучуком	248
А. Общий обзор проблемы	249
Б. Качественные механизмы упрочнения	259
В. Количественные модели упрочнения	261
Г. Некоторые новые разработки в области модифицированных каучуком эпоксидных смол	265
Д. Итоги рассмотрения	268
IV. Упрочнение эпоксидных смол термопластами	269
А. Общий обзор проблемы	269
Б. Качественные механизмы упрочнения	279

В. Количественные модели упрочнения	280
Г. Итоги рассмотрения	282
V. Заключительные замечания	283
VI. Литература	283
27. Распространение усталостных трещин в полимерных смесях	287
I. Введение	287
А. Обзор проблемы роста трещин при постоянном нагружении	288
Б. Механизмы экранирования вершины трещины при постоянном нагружении	289
В. Моделирование источников упрочнения	289
Г. Обзор проблемы роста трещин при циклическом нагружении	291
Д. Проблемы моделирования поведения растущей трещины	293
II. Распространение усталостной трещины в полимерах, упрочненных каучуком	305
А. Корреляция ударной прочности и поведения растущей усталостной трещины	306
Б. Медленный рост трещины	306
В. Влияние размера частиц каучука	308
Г. Влияние морфологии смеси	311
III. Распространение усталостных трещин в усиленных смесях, упрочненных каучуком	312
А. Краткий обзор поведения РУТ в наполненных полимерах	312
Б. Поведение растущей усталостной трещины в гибридных композитах	312
IV. Заключительные замечания	316
V. Литература	318
28. Прохождение и отражение света в многофазной среде	321
I. Введение	321
II. Основные положения	322
III. Модели прозрачности, блеска и светопроницаемости	332
А. Прозрачность	333
Б. Скалярная теория блеска Кирхгофа	340
В. Светопроницаемость	344
IV. Выводы	351
V. Литература	352
29. Термомеханические свойства полимерных смесей	356
I. Введение	356
II. Теплостойкость (температура допустимой деформации)	357
III. Динамический механический анализ	358
IV. Аморфные смеси	360
А. Взаиморастворимые смеси	360
Б. Смеси, наполненные волокнами	360
В. Частично взаиморастворимые смеси	362
V. Аморфно-кристаллические смеси	363
А. Наполнители	363

Б. Изменения в аморфной фазе	367
В. Изменения в кристаллической матрице	367
Г. Компатибилизация	371
VI. Время тепловой деформации и релаксация напряжений	375
VII. Литература	378
30. Создание барьерных материалов посредством смешения	379
I. Введение	379
II. Проницаемость взаиморастворимых смесей	381
А. Общие сведения	381
Б. Моделирование переноса через взаиморастворимые смеси	382
В. Смеси ПМА и ПММА	387
III. Моделирование переноса через многофазные полимерные смеси	390
IV. Получение барьерных материалов путем управления морфологией смесей	394
А. Формирование морфологии смеси	395
Б. Роль компатибилизаторов и управления переработкой в формировании морфологии	396
В. Процессы ламеллярного литья под давлением и экструзии	399
Г. Полиолефиновые смеси	399
Д. Смеси полиэтилентерефталата	401
Е. Смеси ЭВС с ароматическими полиамидами	403
Ж. Смеси полиамидов с полиэтиленом: барьерные свойства по отношению к водяному пару	403
З. Барьерные смеси: механические и реологические свойства	404
И. Методы определения морфологии	406
V. Специфические аспекты использования жидкокристаллических полимеров	407
А. Смеси ЖКП–полиэфир	407
Б. Смеси ЖКП–полиолефин	409
В. Смеси ЖКП–полисульфон	409
Г. Смеси ЖКП–термопластичные полиимиды	410
VI. Заключительные замечания и выводы	411
VII. Литература	412
31. Полимерные смеси с наполнителем	416
I. Введение	416
II. Полимерная матрица	418
III. Усиливающие наполнители	419
IV. Граница/межфазная граница	421
V. Смеси с дискретным наполнителем	423
А. Производство	423
Б. Переработка	423
В. Свойства и их предсказание	425
Г. Модификация свойств	429
VI. Смеси с непрерывными волокнами	437

А. Производство	438
Б. Переработка	441
В. Свойства и их предсказание	442
VII. Перспективы и тенденции	444
VIII. Литература	445
32. Смеси с жидкокристаллическими полимерами	450
I. Введение	450
II. Композиты, полученные прямой переработкой смесей	452
III. Композиты с предварительно созданными фибриллами ТЖКП	464
IV. Выводы и рекомендации	471
V. Литература	472
33. От полимерных смесей – к композитам, усиленным микрофибриллами	477
I. Введение	477
А. Определение и классификация композитных материалов	477
Б. Самоупрочняющиеся полимеры и молекулярно-фибриллярные композиты	479
II. Приготовление КМФ	480
III. Существуют ли КМФ на самом деле?	481
IV. Химические взаимодействия в КМФ и их последствия	486
V. Переработка КМФ прессованием в форме или литьем под давлением	490
VI. Выводы и перспективы	493
VII. Литература	496
34. Смеси эластомеров	498
I. Введение	498
II. Взаиморастворимые смеси эластомеров	501
А. Термодинамика	501
Б. Кинетика	502
В. Анализ	503
Г. Сополимеры с градиентом состава	505
Д. Примеры смесей эластомеров	509
Е. Реакционноспособные эластомеры	510
III. Смеси взаимонерастворимых эластомеров	511
А. Получение	511
Б. Кинетика фазового структурообразования	511
В. Методы исследования морфологии	512
Г. Межфазное распределение наполнителя, вулканизирующих агентов и пластификаторов	516
Д. Анализ межфазного переноса	521
Е. Компатибилизация	523
Ж. Свойства взаимонерастворимых смесей	524
З. Применения	530
IV. Выводы	530

V. Сокращения для распространенных эластомеров	531
VI. Литература	532
35. Термопластичные вулканизаты	539
I. Введение	539
II. Характерные свойства термопластичных вулканизатов	542
А. Совместимость	542
Б. Степень вулканизации	543
В. Типы агентов вулканизации	544
Г. Морфология	546
Д. Что необходимо для стабильной морфологии	548
Е. Наполнители, пластификаторы и модифицирующие добавки	549
Ж. Выбор каучуков и пластиков	551
З. Сравнение термопластичных вулканизатов с реактопластами	553
III. Типы ТПВ	556
А. Неполярный каучук с неполярным термопластом	556
Б. Полярный каучук с неполярным термопластом	564
В. Неполярный каучук с полярным термопластом	568
Г. Неполярный каучук с полярным термопластом	570
IV. Технологии переработки	571
А. Реология	571
Б. Переработка	572
В. Раздувное формование	572
Г. Литье под давлением	573
Д. Экструзия	575
V. Заключение	575
VI. Литература	575
36. Рециклинг полимерных смесей	579
I. Введение	579
II. Смеси и сплавы	580
А. Стабильность модификаторов, повышающих ударную прочность	581
Б. Стабильность морфологии	585
В. Химическая реакционноспособность	588
Г. Восстановление	588
III. Рециклинг промышленных полимерных смесей	589
А. Таблицы совместимости	591
Б. Термодинамические особенности	595
В. Состав и морфологические особенности	599
IV. Тенденции и перспективы	603
V. Литература	604

Список авторов

С. Абду-Сабет (S. Abdou-Sabet)

Advanced Elastomer Systems L.P., Akron, OH 44311

Р. Александер-Кац (R. Alexander-Katz)

Depto. de Fisica, Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340 Mexico, D.F., Mexico

К.Б. Бакнелл (C.B. Bucknall)

School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield University, Cranfield, Bedford MK43 0AL, United Kingdom

Х.Р. Браун (H.R. Brown)

BHP Steel Institute, University of Wollongong, Wollongong, NSW 2522, Australia

Д. Дж. Бэрд (D.G. Baird)

Department of Chemical Engineering and the Center for Composite Materials and Structures, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061-0211

С.-Ч. Вонг (S.-C. Wong)

Department of Mechanical Engineering, Center for Advanced Materials Technology, University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

С. Датта (S. Datta)

Baytown Polymers Center, Exxon Chemical Co., Baytown, TX 77522-5200

Дж. Дю (J. Du)

Department of Materials Science and Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109

М. Евстатиєв (M. Evstatiev)

Laboratory for Structure and Properties of Polymers, University of Sofia, 1126 Sofia, Bulgaria

А.Ф. Йи (A.F. Yee)

Department of Materials Science and Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109

Ф.Дж. Гилд (F.J. Guild)

Department of Mechanical Engineering, Queen's Building, University of Bristol, Bristol, BS8 1TR, United Kingdom

Р.Дж. Гэйманс (R.J. Gaymans)

Faculty of Chemical Technology, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands

Й. Каргер-Кочис (J. Karger-Kocsis)

Institute for Composite Materials Ltd., University of Kaiserslautern, D-67663

Kaiserslautern, Germany

К.А. Круз-Рамос (C.A. Cruz-Ramos)

Plastics Additives Research Department, Rohm and Haas Company Research Laboratories, Bristol, PA 19007

М.А. МакЛеод (M.A. McLeod)

Department of Chemical Engineering and the Center for Composite Materials and Structures, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061-0211

Ю.-В. Май (Y.-W. Mai)

Department of Mechanical Engineering, Center for Advanced Materials Technology, University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

Р.А. Пирсон (R.A. Pearson)

Department of Materials Science and Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015

И.Г. Плоцкер (I.G. Plotzker)

Central Research and Development, Du Pont Company, Wilmington, DE 19880-0323

Л. Прюйт (L. Pruitt)

Department of Mechanical Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, CA 94720

Дж. Дж. Скоббо (J.J. Scobbo)

GE Plastics, One Noryl Avenue, Selkirk, NY 12158

П.М. Субраманиан (P.M. Subramanian)

S.P.M. Technologies, Hockessin, DE 19707

М.Д. Тулисс (M.D. Thouless)

Department of Mechanical Engineering and Applied Mechanics, The University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109

С. Факиров (S. Fakirov)

Laboratory for Structure and Properties of Polymers, University of Sofia, 1126 Sofia, Bulgaria

К. Фридрих (K. Friedrich)

Institute for Composite Materials Ltd., University of Kaiserslautern, D-67663

Kaiserslautern, Germany

С.Х. Чен (X.H. Chen)

Department of Mechanical Engineering, Center for Advanced Materials Technology, University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

Т.С. Эллис (T.S. Ellis)

Delphi Automotive Systems Research and Development, Warren, MI 48090

19. Квазиупругие механические свойства

Фелисити Дж. Гилд

I. Введение

Развитие полимерных технологий ведет к непрерывному расширению класса полимеров, наполненных частицами (твердыми или пластичными), что, в свою очередь, повышает необходимость прогностического моделирования. Полное экспериментальное исследование всех возможных материалов становится невозможным и неэкономичным, поэтому прогностическое моделирование становится все более значимым как малозатратный метод исследования материалов. С помощью этого метода возможно осуществлять предсказание упругих свойств и изучать механизмы разрушения. В этой главе в качестве главной проблемы будет рассмотрено предсказание квазиупругих свойств. Хотя такое исследование никогда не заменит эксперимент, его значение становится вполне очевидным.

Теоретические методы моделирования будут рассмотрены в первую очередь. Следует заметить, что первые попытки моделирования упругих свойств композитных материалов встречаются в литературе XIX века; даже сегодня этот сюжет не устарел. Рассмотрение методов аналитического моделирования указывает на необходимость микроструктурного описания мультифазного материала и поиска подходящих моделей распределения частиц. Здесь речь пойдет об упругих свойствах некоторых наполненных полимеров, разделенных на обобщающие категории по типу частиц.

II. Аналитические методы

Для описания общих упругих свойств мультифазных материалов и распределений напряжений в них предложено множество теоретических моделей. Некоторые методы анализа и основные допущения, лежащие в их основе, представлены в этом разделе.

А. Классическая механика

Распределения напряжений в матрице вокруг изолированного сферического или цилиндрического включения в виде полости или линейно-упругого материала впервые были получены Гудьером [1]. Позже для нахождения распределения напряжений вокруг жестких [2] или упругих сфер или эллипсоидов [3], внедренных в бесконечную упругую матрицу, использовался самосогласованный подход, основанный на теории упругости. Теория Эшелби была обобщена на включение взаимодействий частиц наполнителя, а Чоу [4] получил выражения для упругих постоянных. Идентичные уравнения для материалов, содержащих сферические частицы, были независимо получены Кернером [5]. Эти аналитические выражения основаны на моделях композита как ансамбля элементов, каждый из которых представляет собой сферическую частицу наполнителя, внедренную в сферическую оболочку матрицы, которая в свою очередь окружена бесконечной матрицей из материала, обладающего свойствами «композита». Таким образом, существенной деталью этого самосогласованного подхода является пренебрежение взаимодействием между частицами.

Последующие подходы, в которых накладываются ограничения на модули упругости, основаны на определении моментов первого порядка случайных полей напряжения и деформации в неоднородном твердом теле. Точные поля напряжений вокруг неоднородностей можно найти в виде аналитических решений только в случаях, позволяющих определить регулярные элементарные ячейки. Эти «классические» аналитические методы основаны на допущении определенной элементарной ячейки, окружающей каждую частицу наполнителя. Ограничения обычно возникают из-за задания условия одинакового напряжения или одинаковой деформации внутри всех элементарных ячеек. Такие подходы хорошо известны в анализе композитов из сплошных волокон, в котором эти простые усреднения используются для предсказания величин продольной и поперечной жесткости всего композита [6, 7]. Они основаны на моделях последовательно или параллельно включенных пружин, в которых взаимодействиями между соседними волокнами пренебрегают.

Ограничения в некоторых из этих моделей весьма широкие. Пол [8] устанавливал ограничения на объемный модуль и сдвиговой модуль, вводя колебательные принципы, и его анализ включал усреднение полей напряжений. Эти ограничения были улучшены Хашином и Штрикманом [9] введением колебательного принципа. Такой подход основан на представлении об однородной стандартной среде, что позволяет дать стандартное определение величинам напряжения и деформации. Можно показать, что ограничения Пола [8] связаны с предельными величинами поля пробного напряжения. Полный вывод ограничений Хашина и Штрикмана позже был выполнен Уиллисом [10].

Различные модели, которые развивали Ишаи и Коэн [11], ведут к наиболее узким ограничениям применительно к материалу, наполненному частицами. Рассматривались (кубические) частицы, регулярно расположенные, позволяющие обеспечить идеальную кубическую упаковку. Ограничения были получены только для

величин модуля растяжения; боковые сжатия игнорировались, так что эти ограничения не включают все упругие свойства композитного материала. Взаимодействия между соседними частицами не полностью принимались во внимание. Эти ограничения сравниваются с экспериментальными величинами модулей растяжения наполненных полимеров, содержащих жесткие и мягкие частицы, ниже в настоящей главе.

Альтернативный теоретический подход основан на приближении эффективной среды. Такие подходы основываются на допущении о том, что вторая фаза занимает лишь незначительную долю объема композитного материала, так что суммарные различия упругих постоянных между отдельно материалом матрицы и композитом относительно невелики. Эффективные упругие постоянные затем можно рассчитать с помощью теории возмущений. Отсюда ясно, что эти методы применимы только к материалам, содержащим низкие концентрации второй фазы. Следующее допущение предполагает, что «длины связей», то есть расстояний между частицами являются независимыми переменными; другими словами, величина одного межчастичного расстояния не зависит от других таких расстояний. Это допущение, очевидно, не справедливо при наличии распределения частиц. Теория возмущений применялась для описания свойств материалов, наполненных частицами [12, 13].

Б. Анализ конечных элементов

Границы применимости упомянутых выше аналитических методов очевидны. Многие из этих границ преодолеваются путем использования численных методов. В последние годы анализ конечных элементов стал более доступным для неспециалистов благодаря распространению цифровых графических интерфейсов как для предварительной, так и для постериорной оценок, а также благодаря увеличению мощности «настольных» рабочих станций для обработки решений. Однако важно подчеркнуть, что увеличение доступности и повышение мощности компьютеров не обязательно коррелирует с увеличением точности полученных решений. Правильный выбор множества параметров, необходимых для анализа, включая анализируемую геометрию, тип элементов (в том числе состав и интегрируемость), плотность сетки, модель материала и граничные условия, остается за исследователем. Этим список не исчерпывается, но число имеющихся параметров указывает на сложность, которую придется преодолеть, принимаясь за этот анализ.

Численные модели учитывают боковое сжатие; иначе говоря, можно получить величины коэффициента Пуассона. Полагая, что материал макроскопически изотропен, величины модуля сдвига G и объемного модуля K можно просто рассчитать из величин коэффициента Пуассона и модуля Юнга E , воспользовавшись общеизвестными выражениями для изотропного упругого твердого тела:

$$G = E/[2(1 + \nu)]; \quad (19.1)$$

$$K = E/[3(1 - 2\nu)]. \quad (19.2)$$

Значение полного описания упругих свойств наполненных полимеров становится все более важным по мере роста их приложений.

Выбор полной геометрии, которую необходимо анализировать, — это первый шаг при проведении любого численного анализа. Расчет всегда основан на анализе элементарной ячейки, представляющей общую структуру. Выбор элементарной ячейки зависит от выбранной модели материала, что обсуждается в разделе IV. Граничные условия, налагаемые на ячейку, отражают ее взаимодействия с соседними ячейками. Подобным образом, другие определения, касающиеся элементарной ячейки, — например, необходимы ли двумерные, трехмерные или асимметричные элементы — следуют непосредственно из определения элементарной ячейки. Более подробные детали, касающиеся элементов, используемых для построения сетки, такие как встраивание или состав, связанные с данной задачей, а также наиболее подходящая плотность сетки, выходят за рамки этой главы, но их обсуждение можно найти в других работах (например, [14–16]).

Также следует рассмотреть модели, выбранные для представления свойств различных компонентов. Поскольку эта глава сосредоточена на квазиупругих свойствах мультифазных материалов, материальные свойства рассматриваемых здесь моделей предполагают линейную упругость. Все виды анализа, проведенные «классическими» методами, описанными в предшествующих главах, основаны на линейно-упругом поведении. Дальнейшее моделирование этих материалов методом конечных элементов может включать модели с более сложными свойствами, когда используются модели, учитывающие упаковку или новые модели, разработанные специально для данного объекта; некоторые результаты моделирования свойств материалов описаны в недавней работе [17].

III. Описание микроструктуры

Количественные описания пространственного расположения частиц теперь можно получить с помощью автоматического анализа изображений. Описываемые здесь количественные методы ведут к описаниям микроструктуры, которые могут быть непосредственно использованы в аналитических методах, таких как анализ конечных элементов. Другие методы, используемые для описания расположения частиц, можно отнести к функциональным методам; микроструктура описывается через определенный параметр или функцию. Параметр пространственного распределения измеряется с помощью специального анализатора изображений или пакета программного обеспечения, а данные затем часто передаются, например, на ПК для дальнейшей обработки. В число этих функциональных методов входят методы, описанные в главе 9; их применение к волоконным композитам было предметом недавнего обзора Гилд и Саммерскейла [18]. Серьезным слабым местом множества анализов является допущение того, что описание частиц эквивалентно описанию точек. Другими словами, конечный размер частиц игнорируется. Измерения распределений продемонстрировали значение использования моделей «твердой сердцевины», которые учитывают конечный размер частиц [19].

Анализ микроструктуры с использованием либо прямых методов, либо автоматического анализа изображений, существенно основывается на наблюдениях в двух измерениях. Определение трехмерных структур типа микроструктуры наполненной частицами полимера с помощью двумерных измерений является предметом стереологии, с основами которой можно ознакомиться в других источниках (например, [20, 21]).

Разработка более мощных анализаторов изображений открыла возможность более строгого определения микроструктуры, в результате чего могут быть зафиксированы положения самих частиц. Такие методы тесно связаны с определением элементарной ячейки, необходимым для анализа, который будет описан в разделе IV. Способы строгого количественного определения микроструктуры наполненных частицами материалов сейчас находятся в стадии разработки, и необходима дальнейшая экспериментальная и теоретическая работа. Потребность в таком определении становится все более очевидной по мере углубления исследования связи между микроструктурой и свойствами.

IV. Модели распределения частиц

Анализ механических свойств наполненных частицами полимеров требует определения представительной элементарной ячейки материала, основанной на допущении о распределении наполнителя. Имеется два подхода к описанию свойств наполненных частицами полимеров; их можно назвать «регулярные модели» и «стохастические модели». Регулярные модели основаны на представлении о фиксированном, регулярном распределении частиц. Другой подход предполагает стохастическое распределение частиц.

A. Модели регулярного распределения

Применение моделей регулярного распределения частиц для анализа полимеров, наполненных частицами, предполагает, что частицы находятся в фиксированных положениях и распределены равномерным образом. Элементарная ячейка тогда выводится с помощью зеркальной симметрии. Равномерное кубическое распределение является наиболее часто используемой конфигурацией как для аналитических методов, основанных на упругости (например, [11]), так и для методов численного анализа (например, [22]).

Б. Модели стохастического распределения

Случайное распределение частиц концептуально более правдоподобно, чем регулярный массив. Адекватные ячейки, описывающие стохастическое распределение в пространстве, могут быть построены на основе теоретических рассмотрений.

Дэви и Гилд [23] выполнили описание композитных материалов через межчастичные расстояния ячеек Вороного. Ячейка Вороного связана с частицей в области вокруг частицы, в которой все точки ближе к ней, чем другая частица. Изменчивость полумежчастичного расстояния (или радиус ячейки Вороного) рассчитывалась для стохастического распределения. Предполагалось, что частицы имеют постоянный радиус, и они не могут пересекаться. Эту рассчитанную изменчивость можно использовать для описания стохастического распределения как набора сферических ячеек Вороного различного размера, в центре каждой из которых находится частица наполнителя. Существенное различие между этой основной гипотезой, выдвинутой Дэви и Гилд, и функциональными методами, описанными в разделе III и в главе 9, является то, что принимается в расчет конечный размер упрочняющих доменов или частиц. Подход, учитывающий этот эффект, можно назвать «стохастической моделью частиц с твердой сердцевиной». Разделение ячеек Вороного также носит название «ячеечная мозаика Дирихле» [24].

Параметры ячеек Вороного, полученные при пренебрежении конечным размером частицы, то есть пуассоновское распределение, на основе модели твердой сердцевины были определены и сравнивались с измеренными параметрами материалов [25, 26]. Сравнение показало справедливость модели твердой сердцевины. Однако такой анализ не включает определение межчастичного расстояния, так что представленные результаты невозможно непосредственно использовать для применения в аналитических моделях. Янг и Колтон [27] пытались определить размеры двумерных ячеек Вороного путем приблизительного измерения ячеек в рамках ближайшего прямоугольника в данной ориентации. Применение произвольных осей для определения ориентаций этих прямоугольников трудно аргументировать.

Альтернативный путь определения межчастичных расстояний для стохастического распределения основан на теории перколяции [12, 13]. Однако, как говорилось выше, такое описание стохастического распределения включает несколько допущений, включая рассмотрения длин «связок» как независимый параметр. Длины связок здесь аналогичны межчастичным расстояниям, и описание стохастических распределений частиц с привлечением ячеек Вороного не включает такого допущения.

В анализ Дэви и Гилд [23] входит метод определения общих механических свойств по анализу элементарных ячеек, представляющих стохастическое распределение частиц в ограниченной зоне. Эта модель материалов основана на концепции, которая рассматривает взаимодействия соседних частиц с данной частицей как ненаправленные; то есть общим эффектом взаимодействий является ненаправленное усреднение индивидуальных взаимодействий. Очевидно, что «в среднем» форма элементарной ячейки сферическая. Таким образом, правильная модель материалов при стохастическом распределении частиц — это набор сферических частиц различного размера, каждая из которых содержит одну сферу. В идеальном случае, анализ должен проводиться по всему диапазону размеров элементарных ячеек, представляющему данную объемную долю частиц, а все свойства должны выводиться из правильно взвешенной суммы. Однако Дэви и Гилд [23] разработали более плодотворный подход на основе «дисперсионного фактора», то есть численной харак-

теристики свойства (или простой функции этой величины), рассчитанной для средней объемной доли. Такой дисперсионный фактор учитывает изменение величины упругих свойств, которое имеет место, когда ячейки «частица-матрица» с каждой стороны среднего состава неодинаково влияют на величину данного свойства. Суммарные результаты применения этой модели обязательно должны включать ограничения, возникающие вследствие допущения того, что различные ячейки испытывают либо одинаковое напряжение, либо одинаковую деформацию. Причем эти ограничения должны быть жесткими.

Недавно смоделированные на компьютере стохастические распределения, в том числе распределения частиц по размерам, были проанализированы в терминах статистических параметров и свойств материалов методом анализа конечных элементов [28, 29]. Этот анализ обязательно учитывает направленность взаимодействий между соседними частицами, но он проводится в двух измерениях в предположении плоскодеформированного состояния (нулевая деформация в направлении выхода из плоскости). Анализ такого типа требует применения мощных компьютеров.

V. Упругие свойства

A. Твердые частицы

Интуитивно понятно, что добавление наполнителя в виде частиц высокой твердости должно увеличивать общий модуль материала. Величина этой возросшей жесткости в течение многих лет обсуждалась в литературе; в итоге было предложено несколько прогностических моделей для описания этого эффекта, о чем говорилось в разделе II.

В литературе имеются примеры сравнения экспериментальных данных и выводов различных моделей. В представлении своей модели Ишаи и Коэн [11] сравнивали экспериментальные величины для модулей с предсказаниями своей модели и с более широкими ограничениями, отвечающими анализу по Хашину [2] и анализу по Полу [8]. Экспериментальные данные превышали предсказанные ими величины по всему диапазону объемных концентраций; различие было больше при более высоких объемных долях. Подобным образом Янг с сотр. [30] обнаружили, что измеренные величины модуля Юнга для эпоксидной смолы, наполненной стеклянными шариками, были близки к нижней границе, ожидаемой по модели Ишаи и Коэна при низких объемных долях шариков, но превышали верхнюю границу при высоком объемном содержании шариков.

Набор тщательно определенных экспериментальных данных для эпоксидной смолы, наполненной стеклянными шариками, имеется в литературе [31]. Эти данные сравниваются с предсказаниями модели Ишаи и Коэна на рис. 19.1. Различия между экспериментальными значениями и предсказанными границами аналогичны таковым, опубликованным ранее [30]. При низких объемных долях шариков экспериментально полученные величины лежат вблизи нижней границы; при самом высоком объемном содержании шариков экспериментальные величины превыша-

ют верхнюю границу. Общий ход кривой зависимости жесткости от объемной доли шариков не очень хорошо согласуется с границами.

Эти наблюдения указывают на необходимость более тщательного моделирования механических свойств мультифазных материалов. Такое моделирование требует использования численных методов. Подчеркнем следующее преимущество численного моделирования: в отличие от аналитических методов, численное моделирование позволяет получить полный набор упругих свойств для наполненного полимера, о чем говорилось в разделе II этой главы.

Численное моделирование механических свойств требует определения элементарной ячейки. Как показано в разделе IV, это определение может основываться на допущении регулярного или случайного распределения наполнителя. Термония [32] использовал метод конечных разностей для предсказания жесткости полимера, наполненного стеклом, в предположении регулярного распределения наполнителя. Автор обнаружил хорошее согласие между предсказанием и экспериментальными данными работы [31], показанными на рис. 19.1. В литературе имеется ряд примеров, в которых используется осесимметричное моделирование, основанное на элементарной ячейке, содержащей сферу или цилиндр из полимера. Результаты применения этой модели, в которой предполагается, что объемную долю можно рассчитать по зазорам между цилиндрами, заполненными матрицей, показали хорошее согласие с результатами трехмерного моделирования на основе предположения о кубическом массиве [33, 34]. Предположение о регулярном кубическом массиве позволяет, как было найдено, хорошо описать экспериментально наблюдаемую связь между жесткостью и включенной объемной долей керамических частиц, диспергированных в полиэтилене [22]. С помощью этой модели также удастся получить величины модуля сдвига, совпадающие с измеренными. Сравнение экспериментальных данных [35] с величинами, предсказанными на основе допущения о регулярном кубическом массиве наполнителя, показано на рис. 19.2. Видно разумное согласие как для модуля Юнга, так и для модуля сдвига во всем диапазоне изменения объемной доли. Этот материал служит замещающим материалом для костной ткани; важно точно описать его упругие свойства, поскольку распределение напряжений внутри человеческого тела весьма сложное.

Альтернативой для вышеуказанных регулярных распределений может быть допущение о стохастическом распределении частиц наполнителя. Эта модель для материалов должна применяться в предположении сферической формы частиц; аналитический метод для элементарных ячеек такого типа был разработан Гилд и Кинлохом [36]. Предсказанные величины модуля Юнга и коэффициента Пуассона для эпоксидной смолы, наполненной стеклянными шариками, сравниваются с измеренными величинами [31] на рис. 19.3. Кроме того, такое сравнение ранее проводилось для цилиндрической элементарной ячейки [23]; в последнем анализе было получено хорошее согласие между измеренными и расчетными величинами модуля Юнга, а для коэффициента Пуассона было достигнуто удовлетворительное согласие. Результаты, представленные на рис. 19.3, свидетельствуют, что величины модуля Юнга, рассчитанные по модели сферической элементарной ячейки, занижены относительно экспериментальных величин, в особенности при высокой объем-

ной доле частиц, но согласие измеренных и предсказанных величин коэффициента Пуассона удовлетворительное. Заниженный модуль Юнга может быть результатом отсутствия направленности в моделях взаимодействия; такой эффект был выявлен при моделировании полиэтилена, наполненного керамикой [22]. Улучшение согласия для величин коэффициента Пуассона может быть отражением сильной зависимости этого свойства от формы элементарной ячейки.

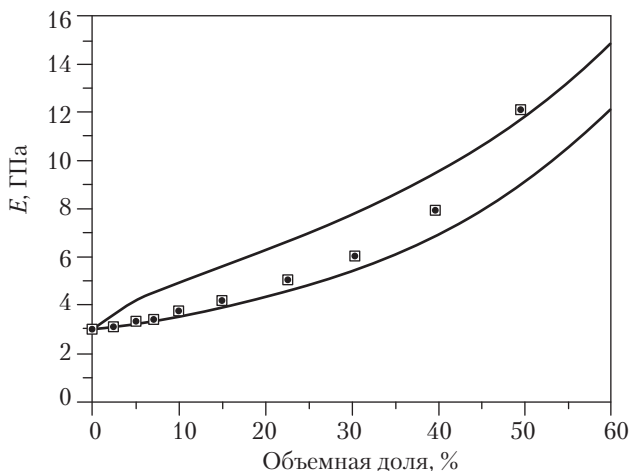


Рис. 19.1. Изменение модуля Юнга в зависимости от объемной доли стеклянных шариков, усиливающих эпоксидную смолу: сравнение экспериментальных значений из работы [31] (□) с предсказанными в работе [11] границами (—)

Б. Мягкие частицы

Моделирование механических свойств полимеров, наполненных мягкими частицами, в последние годы привлекает большое внимание исследователей. Этот интерес связан с улучшением прочностных свойств при добавлении мягких эластомеров в твердые, хрупкие полимеры; хорошо известный пример из этой области — упрочненная каучуком эпоксидная смола. Эти материалы применяются во многих приложениях, в том числе в монтажных клеях и высококачественных композитных материалах. Для развития этих приложений необходимы сведения о квазиупругих свойствах наполненного полимера, которые позволят анализировать и предсказывать поведение конечных структур или материалов, то есть их свойства должны быть надежно определены.

Интуитивно можно ожидать, что добавление мягких частиц снижает общую жесткость наполненного полимера. В литературе имеется несколько примеров сравнения экспериментальных результатов с результатами прогностического моделирования смесей этого типа. В представлении своей аналитической модели Ишаи и Коэн [11] сравнивали экспериментальные величины для пористого полимера с предсказан-

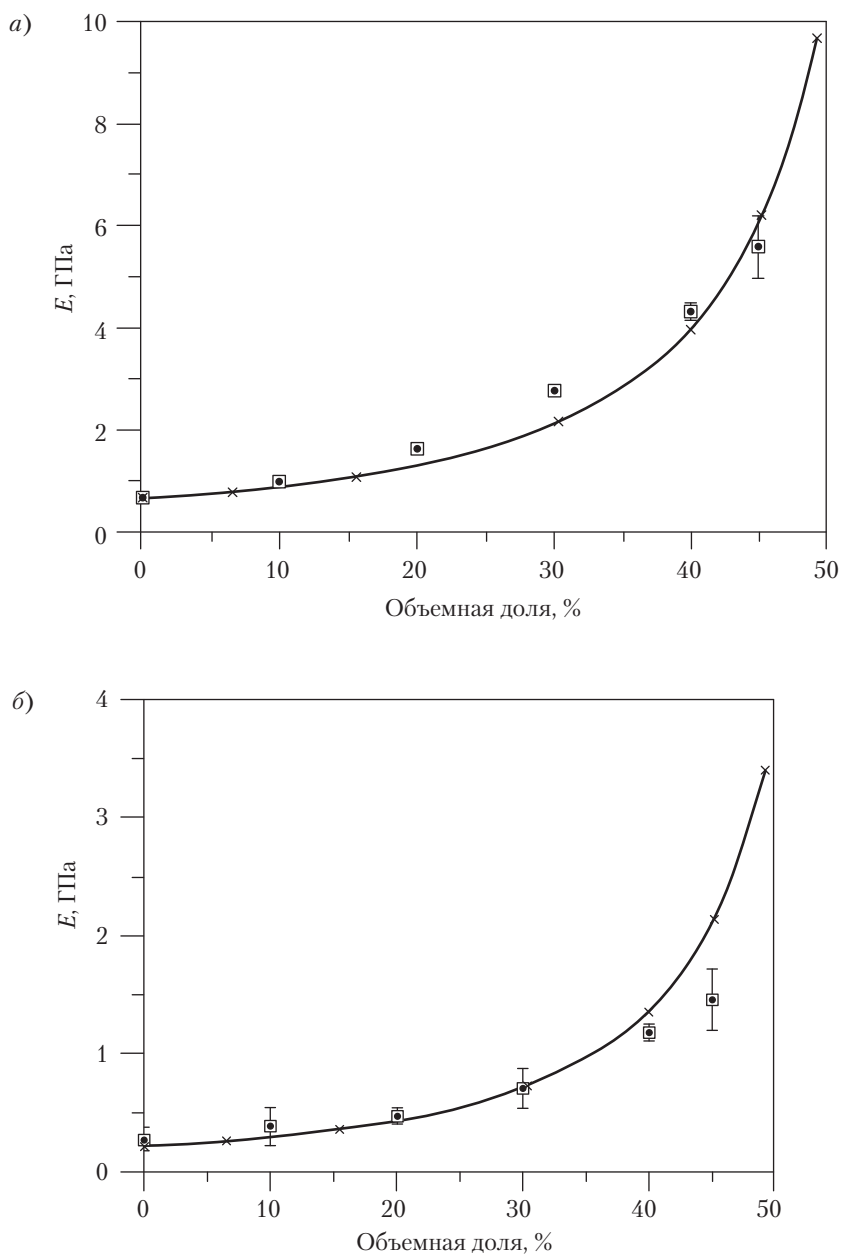


Рис. 19.2. Зависимость модуля Юнга от объемной доли частиц гидроксиапатита, усиливающих полиэтилен: сравнение экспериментальных величин, взятых из работы [35] (\square) с величинами, рассчитанными с помощью анализа конечных элементов для кубической модели материала (\times); а — модуль Юнга; б — модуль сдвига

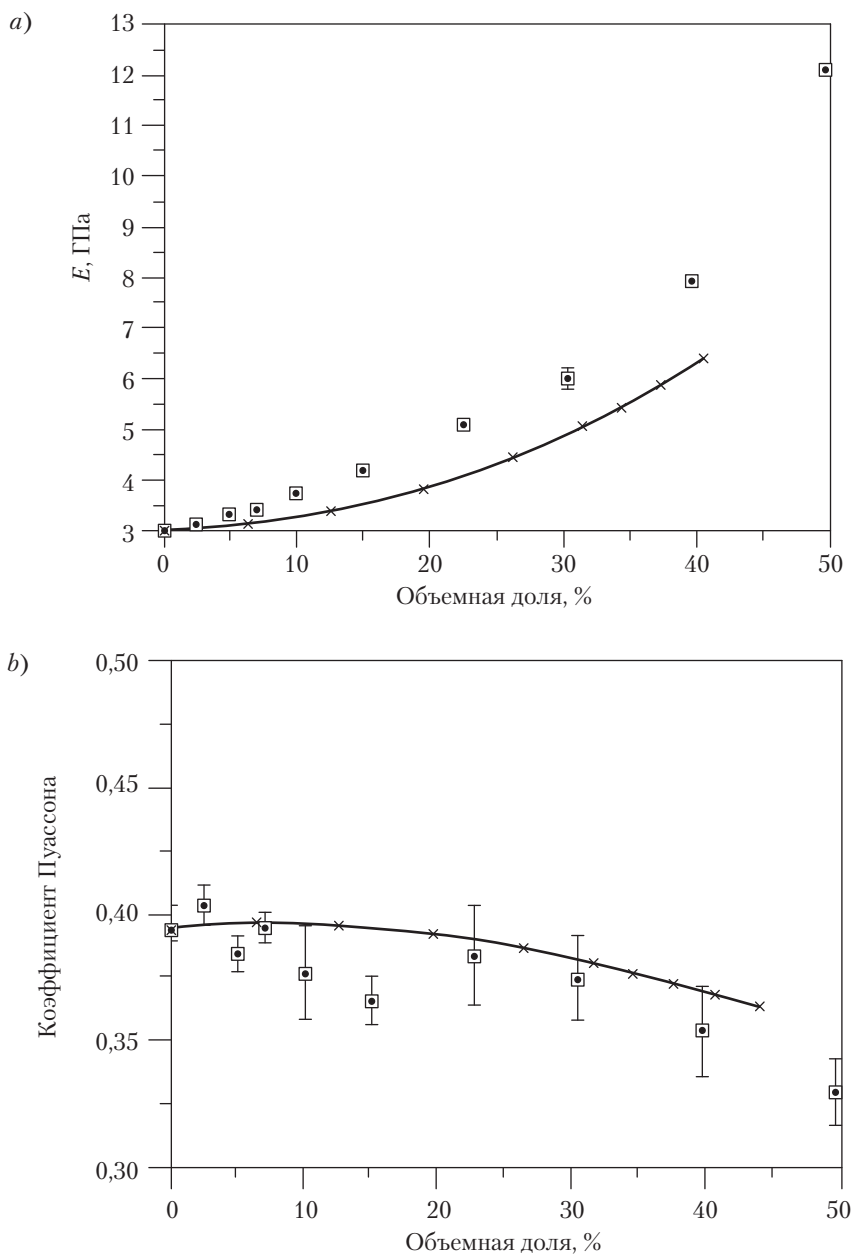


Рис. 19.3. Зависимость упругих свойств от объемной доли стеклянных шариков, упрочняющих эпоксидную смолу: сравнение экспериментальных величин, взятых из работы [31] (\square) с величинами, рассчитанными с помощью анализа конечных элементов для цилиндрической модели материала (\times); a — модуль Юнга; b — коэффициент Пуассона

ным уменьшением жесткости. Экспериментальные величины оказались ниже, чем их предсказания, и ниже, чем предсказания, основанные на моделях Хашина [2] и Пола [8]. Йи и Пирсон [37] измеряли величину модуля Юнга в эпоксидной смоле с каучуковым наполнителем при различной объемной доле последнего. Их результаты сравниваются с результатами расчета по модели Ишаи и Коэна на рис. 19.4. Экспериментальные данные ближе к предсказанной верхней границе при низких объемных долях каучука, и лежат посредине между границами при высоких концентрациях. Измеренные величины демонстрируют приблизительно линейное падение при увеличении объемной доли в соответствии с ходом с верхней теоретической границы. Изменение жесткости с увеличением доли мягких частиц достаточно хорошо описывается аналитической моделью, но, как отмечалось в разделе II этой главы, модель не предсказывает всех упругих свойств наполненного полимера.

Альтернативный (численный) метод моделирования также можно применить к этому классу материалов. Бойс с сотр. [38] моделировали механические свойства наполненного полимера в предположении наличия регулярного массива осесимметричных цилиндров, каждый из которых содержит в середине сферу. Свойства упрочненной каучуком эпоксидной смолы моделировались для случая стохастического распределения и элементарных ячеек в цилиндрической [39] или сферической форме [40]. Сравнение предсказания с экспериментальными результатами [37] обнаруживает характер поведения, аналогичный наблюдаемому для твердых частиц.

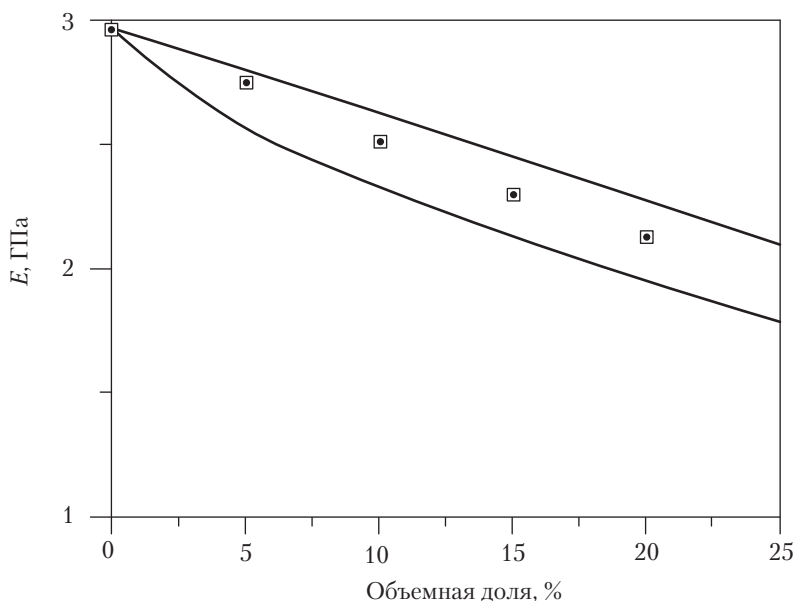


Рис. 19.4. Зависимость модуля Юнга от объемной доли каучуковых шариков в упрочненной эпоксидной смоле: сравнение экспериментальных величин, взятых из работы [37] (\square) с предсказанными границами [11] (—)

Цилиндрическая модель предсказывает более сильные изменения жесткости в зависимости от объемной доли наполнителя; это предсказание дает результат, более близкий к эксперименту. Сферическая модель материала логически более правильная, но она исключает все направленные взаимодействия. Наиболее точное предсказание, по-видимому, требует полного трехмерного моделирования.

В. Более сложные морфологии

Существует несколько примеров наполненных полимеров, которые можно разделить на две обобщенные категории. В первой категории сложную морфологию имеют частицы наполнителя. Сюда входит растущий набор частиц типа сердцевина–оболочка, используемых, в частности, в полиметилметакрилате (ПММА) (глава 18), и закономерно встречающаяся структура «салями» упрочняющих частиц в ударопрочном полистироле (УПС) (глава 22). Эти частицы наполнителя содержат некоторое количество материала каучука наряду со стеклообразным материалом, имеющим свойства, близкие к матрице. Вторая категория отвечает случаю введения в материал матрицы более чем одного наполнителя. Имеется несколько примеров такой морфологии в области клеев, в частности, клеев на основе эпоксидной смолы, которые могут, например, содержать относительно крупные, твердые частицы типа баллотини¹ чтобы обеспечить толщину связи, и более мелкие, мягкие частицы для улучшения ударной вязкости материала. В другом варианте могут быть различные распределения частиц одного типа [41].

В настоящее время проводятся серьезные исследования роли частиц типа сердцевина–оболочка (глава 24), используемых чаще всего в качестве модификаторов для термопластов, таких как ПММА. Эти частицы могут улучшить ударную вязкость до уровня, достигаемого при введении простых каучуковых частиц, но их присутствие не ухудшает механической жесткости, что характерно для добавления частиц чистого каучука. Кроме того, при использовании сложной морфологии возможно получение более точного совпадения оптических свойств (глава 28), ведущего к прозрачности, сравнимой с прозрачностью чистого ПММА. Внешний вид этих материалов приобретает все большее значение, поскольку санитарные нормы и правила техники безопасности требуют применения полимерных материалов вместо, например, стеклянных витринных полок.

В литературе имеется множество данных по измерениям упругих свойств смесей, содержащих частицы сердцевина–оболочка. Ожидалось, что добавление этих частиц, содержащих некоторое количество каучука, понизит жесткость, и, изменяя морфологию частиц, можно будет добиться того, что это уменьшение будет коррелировать с объемной долей каучука [42]. Однако измеренное уменьшение жесткости с увеличением объема частиц оказалось выше ожидаемого, и его величина была сравнима с величиной, получаемой при добавлении частиц из чистого каучука [42–44]. Эта аномалия требует дальнейшего изучения, которое предпочтительно

¹ Стеклянных гранул. — *Примеч. перев.*

проводить с помощью динамических измерений, позволяющих подробно исследовать морфологию частиц [45, 46].

Как говорилось выше, структура «салими» каучуковых упрочняющих частиц в УПС, содержащих включения из полистирола, характерна для структуры, встречающейся в современной промышленной продукции [47]. Эта морфология высоко изменчива, так что упругие свойства трудно поддаются измерениям [43]. Недавно для упрочнения полистирола были использованы более простые морфологии в виде хорошо контролируемых частиц типа сердцевина–оболочка, используемых для упрочнения ПММА [48, 49].

Предсказание упругих свойств обеих категорий более сложных материалов с помощью методов классической упругости можно будет осуществить только на последующих этапах исследований. Для сложной морфологии второго типа, при которой частицы наполнителя имеют более одного типа распределений, сначала следует рассмотреть более высокодисперсные частицы, чтобы определить свойства «модифицированной матрицы». Свойства модифицированной матрицы затем можно использовать для моделирования свойств условного композита, содержащего частицы второго типа. Такие шаги проведения анализа можно использовать при применении для моделирования этих материалов методом конечных элементов.

Такие же подходы можно использовать в классических методах расчета упругих свойств смесей с более сложной морфологией частиц. В этом случае сначала должны определяться свойства «модифицированных частиц», и на основании этих свойств далее моделируются свойства композита. Такой двухстадийный процесс можно использовать при моделировании этих материалов методом конечных элементов. Иначе, сложную морфологию частиц можно сразу включить непосредственно в модель конечных элементов [50]. Как говорилось выше, результаты моделирования этого типа не согласуются с результатами экспериментальных данных по свойствам; это расхождение является предметом будущих исследований.

Альтернативный подход на основе микроструктурной трансформации, который может быть полезным для описания микроструктуры этих более сложных морфологий, предложили Фэн с сотр. [51]. Микроструктурная трансформация включает в себя описание микроструктуры в определенных терминах, таких как «чистая частица», «чистая матрица», «межфазные области» и т. д. Субъекты этих определений называются «топологическими параметрами». Таким образом, это описание микроструктуры ведет к определению числа и типов топологических параметров, характеризующих микроструктуру. Анализ проводится для различных структур, описываемых топологическими параметрами, и свойства материала затем выводятся суммирующей процедурой. Этот метод применялся для предсказания упругих свойств ряда материалов, наполненных частицами [52, 53].

VI. Выводы

Квазиупругие свойства композитных материалов остаются предметом изучения в течение более века, но по-прежнему многие вопросы остаются без ответа. Интуитивные ожидания увеличения жесткости пропорционально введению жестких

частиц и уменьшения жесткости пропорционально введению каучуковых частиц оправдались как в эксперименте, так в прогностическом анализе. Однако даже при использовании мощных компьютеров трудно воспроизвести экспериментальные результаты только путем моделирования. Расхождение особенно заметно для новых частиц типа сердцевина–оболочка.

Очевидно, что в основе моделирования должно лежать описание распределения частиц и морфологии частиц. Повышение точности результатов прогностического моделирования может быть достигнуто только на пути развития пространственного описания композитных материалов и при понимании морфологии частиц типа сердцевина–оболочка.

VII. Литература

1. J.N. Goodier, *J. Appl. Mech.*, 55, 39 (1933).
2. Z. Hashin, *J. Appl. Mech.*, 29, 143 (1962).
3. J.D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. Series, A*(241), 376 (1957).
4. T.S. Chow, *J. Polymer Sci.*, 16, 959 (1978).
5. E.H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, B(69), 808 (1956).
6. A. Reuss, *Zeit. Angew Math. U. Mech.*, 9, 49 (1929).
7. W. Voigt, *Ann. Phys.*, 33, 573 (1889).
8. B. Paul, *Trans. AIME*, 218, 36 (1960).
9. Z. Hashin and S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids*, 11, 127 (1963).
10. J.R. Willis, *J. Mech. Phys. Solids*, 25, 185 (1977).
11. O. Ishai and L.J. Cohen, *Int. J. Mech. Sci.*, 9, 539 (1967).
12. A. Margolina and S. Wu, *Polymer*, 29, 2170 (1988).
13. M. Zheng and X. Zheng, *Metalurgical Trans.*, A(22), 507 (1991).
14. M.J. Fagan, *Finite Element Analysis: Theory and Practice*, Longman, London, 1992.
15. R.D. Cook, *Finite Element Modeling for Stress Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
16. R.J. Astley, *Finite Elements in Solids and Structure*, Chapman & Hall, London, 1992.
17. G.B. McKenna, *J. Res. NIST*, 99, 169 (1994).
18. F.J. Guild and J. Summerscales, *Composites*, 24, 383 (1993).
19. Q.F. Li, R. Smith, and D.G. McCartney, *Mater. Char.*, 28, 189 (1992).
20. E.E. Underwood, *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1970.
21. J.C. Russ, *Practical Stereology*, Plenum Press, New York, 1986.
22. F.J. Guild and W. Bonfield, *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*, 9, 497 (1998).
23. P.J. Davy and F.J. Guild, *Proc. Roy. Soc. Series A*, 418, 95 (1988).
24. A. Getis and B. Boots, *Models of Spatial Processes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
25. R. Pyrz, «Stereological Quantification of the Microstructure Morphology for Composite Materials», in *Optimal Design with Advanced Materials*, P. Pederson (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 81.
26. R. Pyrz, *Composites Sci. Technol.*, 50, 197 (1994).
27. H. Yang and J.S. Colton, *Polymer Composites*, 15, 46 (1994).

28. S. Ghosh, Z. Nowak, and K. Lee, *Acta. Mater.*, 45, 2215 (1997).
29. S. Ghosh, Z. Nowak, and K. Lee, *Composite Sci. Technol.*, 57, 1187 (1997).
30. R.J. Young, D.L. Maxwell, and A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, 21, 380 (1986).
31. J.C. Smith, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (Phys. Chem.)*, 80A, 1 (1976).
32. Y. Termonia, *J. Mater. Sci.*, 22, 1733 (1987).
33. B.D. Agarwal and L.J. Broutman, *Fibre Sci. Tehnol.*, 7, 63 (1974).
34. B.D. Agarwal, G. Panizza, and L.J. Broutman, *J. Amer. Cer. Soc.*, 54, 620 (1971).
35. M. Wang, S. Deb, K.E. Tanner, and W. Bonfield, *Proc. ECCM-7*, 2, 455, Woodhead Publishing Ltd., 1996.
36. F.J. Guild and A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 484 (1992).
37. A.F. Yee and R.A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, 21, 2562 (1986).
38. M.E. Boyce, A.S. Argon, and D.M. Parks, *Polymer*, 28, 1680 (1987).
39. F.J. Guild and R.J. Young, *J. Mater. Sci.*, 24, 2454 (1989).
40. F.J. Guild and A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, 30, 1689 (1995).
41. R.A. Hall and I. Burnstein, «Bimodal-Distribution Models of the Discrete Phase in Toughened Plastics», in: *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), American Chemical Society, Washington, DC, 1996, p. 27.
42. P.A. Lovell, M.M. Sherratt, and R.J. Young, «Mechanical Properties and Deformation Micromechanics of Rubber-Toughened Acrylic Polymer», in: *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), American Chemical Society, Washington, DC, 1996, p. 211.
43. C.B. Bucknall, I.K. Partridge, and M.V. Ward, *J. Mater. Sci.*, 19, 2064 (1984).
44. J. Milios, G.C. Papanicolaou, and R.J. Young, *J. Mater. Sci.*, 21, 4281 (1986).
45. R. Hu, V.L. Dimonie, M.S. AlAsser, R.A. Pearson, A. Hiltner, S.G. Mylonakis, and L.H. Sperling, *J. Polymer Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 1501 (1997).
46. H.J. Ha, Y.J. Park, J.H. An, and J.H. Kim, *Polymer—Korea*, 21, 438 (1997).
47. R.J. Young and P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd Ed., Chapman & Hall, London, 1991.
48. M. Schneider, T. Pith, and M. Lambla, *Polym. for Adv. Technol.*, 6, 326 (1995).
49. M. Schneider, T. Pith, and M. Lambla, *J. Mater. Sci.*, 32, 6343 (1997).
50. F.J. Guild, R.J. Young, and P.A. Lovell, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, 10 (1994).
51. Z. Fan, A.P. Miodownik, and P. Tsakiroopoulos, *Mat. Sci. & Technol.*, 9, 1094 (1993).
52. Z. Fan, P. Tsakiroopoulos, and A.P. Miodownik, *Mat. Sci. & Technol.*, 8, 922 (1992).
53. Z. Fan, P. Tsakiroopoulos, and A.P. Miodownik, *J. Mater. Sci.*, 29, 141 (1994).

20. Применение механики разрушения для оценки вязкости разрушения полимерных смесей

Ю-Винг Май, Синг-Чунг Вонг и Сяо-Хонг Чен

I. Введение

Прогресс в области полимерных смесей указал новые рубежи для исследований в части описания разрушения многих упругих и упруго-пластичных мультифазных материалов. Для развития разработок и применения полимерных смесей необходимо установить связь между поведением макроскопического разрушения и микроморфологией. Механика разрушения предоставляет солидную основу для выбора материалов и фундаментального понимания явления, что необходимо для конструирования микроструктуры новых полимерных смесей. В отличие от общепринятых способов оценки ударной вязкости, таких как определение стойкости к удару по Изоду, падающего груза, разрывной деформации и работы разрушения, механика разрушения основана на механике сплошных сред и анализе работы в единицу времени. В ней делается различие между упругим и пластичным разрушением и между фазами инициации и распространения при оценке полученной общей ударной вязкости. Хотя стандартные измерения ударной прочности с надрезом являются общепринятыми в полимерной промышленности, Янкар и Дибенедетто [1] показали, что для большинства изученных наполненных частицами и модифицированных каучуком полипропиленов не имеется функциональной зависимости ударной вязкости по Шарпи или по Изоду от свойств материала (см. также главу 21). Только параметры, связанные с механикой разрушения, измеренные при ударных нагрузках, могут иметь различную зависимость от геометрии образца и от собственных свойств материала. Поэтому мы подчеркиваем, что сравнение стандартной ударной вязкости различных полимерных материалов в испытании с надрезом не дает надежных данных об их относительной ударной вязкости разрушения и эти величины имеют малую ценность как параметры, определяющие выбор материала [1].

Механизмы разрушения, характерные для упрочненных полимеров и смесей, как правило, лучше всего описываются механикой разрушения. Например, повышение ударной вязкости [2–6], инициированное мягкими частицами второй фазы, подверженными кавитации, которые последовательно стимулируют сдвиговое течение перемычек матрицы, может вести к значительной пластической деформации вокруг вершины трещины (глава 22). Связывание возникающих трещин в фазе ПБТ посредством фазы ПК в смеси ПК–ПБТ [7] также ведет к высоким уровням ударной вязкости. Параметры механики разрушения, такие как J -интеграл и удельная необходимая работа разрушения, могут определять начальные величины ударной вязкости при точно заданных напряжениях. Механизмы фазы распространения разрушения могут быть представлены в количественном виде с помощью метода кривой сопротивления образованию и росту трещин.

В этой главе мы представляем обзор методов определения характеристик механики разрушения для ряда упрочненных полимеров и полимерных смесей. Излагаются основные концепции разработки этих методов, а также области, которые требуют дальнейшего изучения и обсуждения.

II. Концепции механики разрушения

Механика разрушения дает количественное описание условий, при которых нагруженное твердое тело может разрушиться из-за распространения острой трещины, имеющейся в теле [8, 9]. Оценки ударной вязкости в рамках концепции механики разрушения широко использовались для металлических сплавов [10, 11], полимеров [12], волоконных композитов [13, 14] и совсем недавно — бетона и упрочненного волокнами цемента [15, 16]. Основные концепции механики разрушения были развиты в течение последних 50 лет, и интересующийся читатель может познакомиться с ними в монографиях [17, 18].

А. Линейная механика упругого разрушения хрупких полимеров

1. Подход на основе коэффициента интенсивности напряжения. Линейная механика упругого разрушения (ЛМУР) в настоящее время широко используется для описания закономерностей разрушения полимеров [12]. Параметры, относящиеся к механике разрушения, могут быть выведены либо из приближения интенсивности напряжения, либо из приближения энергетического баланса [9, 17]. Однако имеются определенные ограничения на параметры механики разрушения, выведенные из любого из этих приближений; соответствующие слабости подходов мы обсудим ниже. Поле напряжений вокруг вершины трещины связано с конкретными режимами раскрытия трещины, обозначаемыми римскими индексами I, II и III. Эти индексы относятся к раскрытию трещины перпендикулярно плоскости трещины, сдвигу вдоль или параллельно плоскости трещины и внеплоскостному разрыву соответственно. Режим трещин I наиболее важен в инженерных приложениях; эти

приложения обсуждаются в настоящей главе. Мы будем рассматривать острую трещину в режиме I в линейно-упругом твердом теле. Поле напряжений вблизи вершины трещины, где членами высокого порядка θ можно пренебречь, хорошо описывается формулой

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta), \quad (20.1)$$

где K_I — коэффициент интенсивности напряжения; f_{ij} зависит от напряженного состояния и является функцией угла θ относительно плоскости трещины.

При разрушении критический коэффициент интенсивности напряжения K_c определяется как

$$K_c = \sigma_c Y \sqrt{a}, \quad (20.2)$$

где σ_c — приложенное критическое напряжение; Y — геометрический фактор; a — длина трещины.

Для образца типа «одиночный простой надрез с изгибом» (*SENB*), нагруженно-го по трехточечной схеме с расстоянием между опорами S и шириной W , Сроли [19] показал, что K_I можно записать как

$$K_I = \frac{PS}{\pi r^{3/2}} \frac{3\left(\frac{a}{W}\right) \left[1,99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W}\right) \left(2,15 - 3,93 \frac{a}{W} + 2,7 \frac{a^2}{W^2}\right) \right]}{2 + \left(1 + 2 \frac{a}{W}\right) \left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}}. \quad (20.3)$$

Для образца со сжимающим напряжением (*CT*) K_I выражается как

$$K_I = \frac{PS}{BW^{1/2}} \frac{\left(2 + \frac{a}{W}\right) \left[0,886 + 4,64 \frac{a}{W} - 13,32 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14,72 \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5,6 \left(\frac{a}{W}\right)^4 \right]}{\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}}, \quad (20.4)$$

где P — приложенная нагрузка; B толщина образца.

Выражения для K_I , применимые к образцам различной геометрии, можно найти в работах [9, 17]. Коэффициент K_c определяется как K_{Ic} , если он удовлетворяет конкретной толщине образца и требованиям к размеру (см. уравнение (20.5)). Эта переменная называется вязкость разрушения при раскрытии при плоскостной деформации, которая является свойством материала, не зависящим от геометрии и размера образца. Для хрупких твердых тел K_{Ic} представляет надежный и воспроизводимый параметр, который следует принимать во внимание при выборе и разработке материалов.

Метод определения вязкости разрушения K_{Ic} пластмасс недавно был принят в качестве стандарта *ASTM D5045* [20]. Уравнения (20.3) или (20.4) впервые применялись для определения кажущегося K_{Ic} , обозначенного в формуле стандарта как K_Q . При измерении K_{Ic} важно различать нелинейность из-за пластичности и нелинейность из-за постепенного роста трещины перед разрушением. K_Q отвечает 2,5%

прорастанию трещины. Нелинейность вследствие избыточной пластичности должна исключаться. Это требование ясно выражено в стандарте испытания. Если K_Q отвечает требованиям к размеру для измерения вязкости разрушения при плоскостной деформации, то K_Q становится K_{Ic} . Чтобы получить острую трещину, в стандарте предусмотрены некоторые спецификации для инициации трещин. Вместо усталостной инициации, которая обычно применяется при испытаниях металлических материалов (стандарт *ASTM E399* [21]), острая начальная трещина в пластмассах создается погружением нового бритвенного лезвия и постукиванием по нему для создания надреза. Однако требования к размеру для получения правильного K_{Ic} остаются для пластмасс неизменными. То есть размер образца должен удовлетворять следующему соотношению [21]:

$$B, a, (W - a) \geq 2,5 \frac{K_Q^2}{\sigma_y^2}. \quad (20.5)$$

2. Подход на основе энергетического баланса. Критерий энергетического баланса Гриффитса [17] предоставляет простой способ оценки работы разрушения, необходимой для распространения трещины на единичную площадь. Баланс энергий требует, чтобы

$$F - U_a = U_\beta + U_k, \quad (20.6)$$

где F — механическая работа в образце, произведенная внешними силами; U_a — изменение энергии упругой деформации, вызванное введением трещины; U_β — изменение упругой поверхностной энергии вследствие образования поверхности трещины; U_k — изменение кинетической энергии системы.

Дифференцируя уравнение (20.6) по площади поверхности трещины, получаем:

$$\frac{d}{dA} (F - U_a) = \frac{dU_\beta}{dA}. \quad (20.7)$$

Пусть U представляет полную энергию упругой деформации или потенциальную энергию, запасенную нагруженной системой, то есть $U = U_o + U_a - F$, где U_o — постоянная упругая энергия нагруженной пластины без трещины. Скорость освобождения энергии Гриффитса G определяется следующим образом:

$$G \equiv \frac{1}{B} \frac{d}{dA} (F - U_a) = -\frac{1}{B} \frac{dU}{dA}, \quad (20.8)$$

где B — толщина образца.

При равновесном распространении трещины $G = G_c$, то есть равна критической скорости высвобождения энергии, определяемой сопротивлением росту трещины R :

$$R = \frac{1}{B} \frac{dU_\beta}{dA}. \quad (20.9)$$

Из уравнений (20.7)–(20.9) мы находим, что рост начальной трещины происходит, когда $G = G_c = R$, и стабильный рост трещины может поддерживаться, только если $dG/dA < dR/dA$. Следует отметить, что R не всегда остается постоянной и в некоторых материалах (таких как полимерные смеси, наполненные короткими волокнами) оно может изменяться по ходу трещины. Далее, пользуясь принципом эффективного распространения трещины, можно показать, что G_c связана с K_{Ic} . Для режима I роста трещины:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E^*}, \quad (20.10)$$

где $E^* = E$ (модуль Юнга) для плоского напряжения и $E^* = E/(1 - \nu^2)$ для плоскостной деформации, где ν — коэффициент Пуассона.

Уравнение (20.10) позволяет рассчитать G_{Ic} из K_{Ic} . Более важно, что уравнение (20.8) дает простое, но полезное выражение для скорости G_{Ic} , которую можно связать с полной энергией упругой деформации U [12, 22]. То есть

$$G_{Ic} = \frac{U}{BW\phi}, \quad (20.11)$$

где W — ширина образца; ϕ — поправочный множитель, зависящий от пластичности образца C как

$$\phi = \frac{C}{\frac{dC}{d(a/W)}}. \quad (20.12)$$

ϕ можно получить из уравнения (20.12) [12] для различной геометрии образца с различным отношением a/W . В стандарте *ASTM D5045* даются численные значения ϕ для образцов *SENB* и *CT*.

Уравнение (20.11) также позволяет оценить G_{Ic} непосредственно из наклона линейной зависимости между энергиями разрушения U и $BW\phi$, полученными для серии образцов с различной длиной начальной трещины (рис. 20.1). В условиях ударной нагрузки потерями кинетической энергии U_k пренебрегать нельзя, и уравнение (20.11) должно быть записано как

$$U_i = G_{Ic} BW\phi + U_k, \quad (20.13)$$

где U_i — полная энергия ударного разрушения [22–24].

Если построить график зависимости U_i от $BW\phi$, то он будет представлять собой прямую линию с наклоном G_{Ic} , и можно определить U_k по точке пересечения с осью y (рис. 20.1). Обратите внимание на то, что уравнение (20.13) справедливо только для истинно хрупкого разрушения, которое удовлетворяет требованиям ЛМУР. Сведения об описании ударного разрушения полухрупких и полупластичных полимеров интересующийся читатель может найти в работах [12, 25–26].

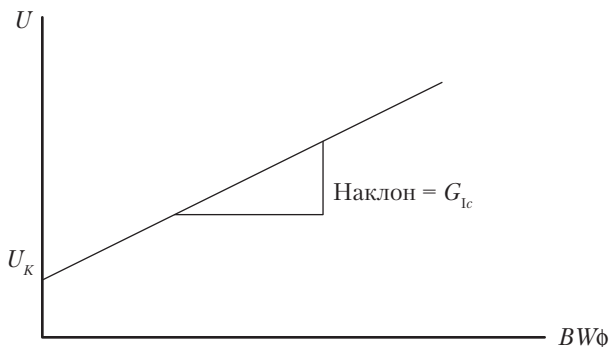


Рис. 20.1. Определение скорости высвобождения линейной упругой энергии G_{Ic}

В. Нелинейная механика разрушения пластичных полимеров

1. Измерение ударопрочности с помощью J -интеграла. J -интеграл является независимым от пути интегрирования контурным интегралом, который описывает напряжения, деформации и смещения по любому пути вокруг отдельной трещины при условии, что росту трещины предшествует линейная или нелинейная пластическая деформация. Эшелби [27, 28] определил число таких контурных интегралов, но лишь Райс [29, 30] применил J -интеграл к упруго-пластичным материалам и разработал концепцию средств анализа задач механики разрушения. Для двумерной трещины J -интеграл задается как

$$J = \int_C \left(w dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right), \quad (20.14)$$

где (x, y) — прямоугольные координаты, нормальные к фронту трещины; ось y перпендикулярна к поверхности трещины; ds — прирост длины дуги по контуру C ; T и u — векторы напряжения и смещения, действующие на C ; w — плотность энергии деформации, равная $\{\}$.

Определение J -интеграла по уравнению (20.14) удобно для анализа механики и для расчетных методов. Чтобы концепция J -интеграла стала полезной и пригодной для описания разрушения материалов в лаборатории, необходимо воспользоваться энергетической интерпретацией контурного интеграла. Математически J можно рассматривать как скорость высвобождения нелинейной упругой энергии, эквивалентной G в линейно-упругом случае [17]. В предположении, что пластическая деформация при постепенном нагружении идет также, как нелинейная упругая деформация в присутствии трещины, Райс [29] и Лэнд и Бэгли [31, 32] показали, что уравнение (20.14) является более общим случаем уравнения (20.8). Отсюда J становится аналогом G в нелинейно-упругом случае. То есть J связан с высвобождением потенциальной энергии при движении или распространении трещины в упругом материале, линейном или нелинейном.

При линейно-упругом разрушении $J_c = G_c$. Для случая упруго-пластичного разрушения Самптер (*Sumpter*) и Тернер (*Turner*) [33] предположили, что J можно разделить на упругую J_e и пластичную часть J_p , так что

$$J = J_c + J_p \equiv \frac{\eta_e U_e}{(W-a)B} + \frac{\eta_p U_p}{(W-a)B}, \quad (20.15)$$

где U_e и U_p — компоненты упругой и пластической энергии в полной энергии, соответственно, а η_e и η_p — поправочные множители для учета геометрии.

Уравнение (20.15) является просто расширенным вариантом уравнения (20.11) для упруго-пластичного режима. η_e , фактически, идентичен $(1 - (a/W))/\phi$. Кроме того, было найдено, что $\eta_e = \eta_p = 2$ в случае глубокой трещины в геометрии *SENB* ($a/W > 0,5$) [17, 33]. Отсюда

$$J = \frac{2U}{Bb}, \quad (20.16)$$

где U — полная поверхность под кривой нагрузка-прогиб (рис. 20.2), а $b = (W - a)$. Уравнение (20.16) существенно упростило теоретический анализ, необходимый для определения критической величины J при начале роста трещины (то есть J_{Ic}). Значение уравнения (20.16) очевидно по распространенности его применения для описания вязкости разрушения многих пластичных материалов на основе стандарта *ASTM E813* [34]. Для образца под сжимающим напряжением это выражение необходимо умножить на коэффициент учета геометрии $f(a/W)$, который зависит от отношения длины трещины к толщине (a/W):

$$J = \frac{2U}{Bb} f(a/W). \quad (20.17a)$$

Отсюда f определяется как

$$f(a/W) = (1 + \alpha)/(1 + \alpha^2), \quad (20.17b)$$

где

$$\alpha = 2\sqrt{(a/b)^2 + a/b + 1/2} - 2(a/b + 1/2). \quad (20.17c)$$

a. J_{Ic} -тест. Определение J , основанное на энергии, позволяет его определить непосредственно по записи экспериментальной нагрузки P в зависимости от прогиба в точке нагружения U с помощью уравнения (20.8). В последние годы было выполнено много исследований по оценке ударной вязкости полимеров, упрочненных каучуком, и смесей с помощью J -интеграла [5, 35–49]. Наиболее распространенный метод основан на концепции кривой сопротивления распространению трещины для серии образцов J_R , развитой Лэндсом и Бэгли [32, 50]. Руководства по применению этого метода имеются во многих пособиях [9, 17], но наиболее обстоятельно — в стандарте *ASTM E813* [34] для металлов и металлических сплавов. Имеется две версии метода «серии образцов»: *ASTM E813-81* и *ASTM E813-87*. Основное

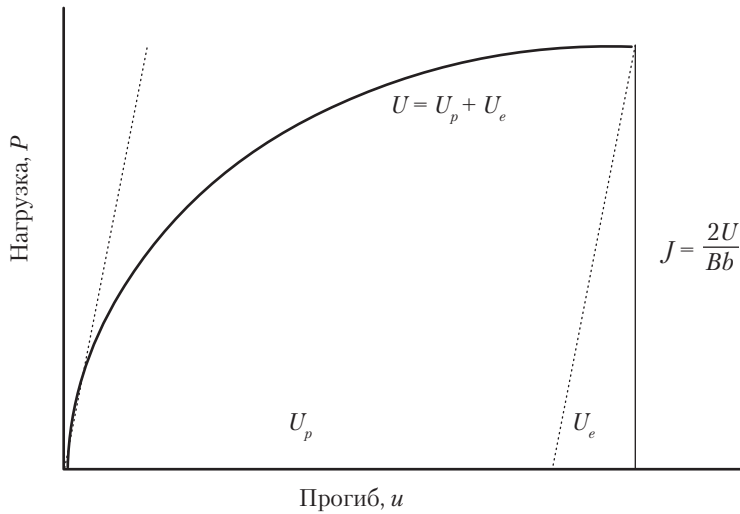


Рис. 20.2. Схема кривой деформации под нагрузкой для анализа с помощью J -интеграла образца с надрезом, подвергнутого глубокому трехточечному изгибу

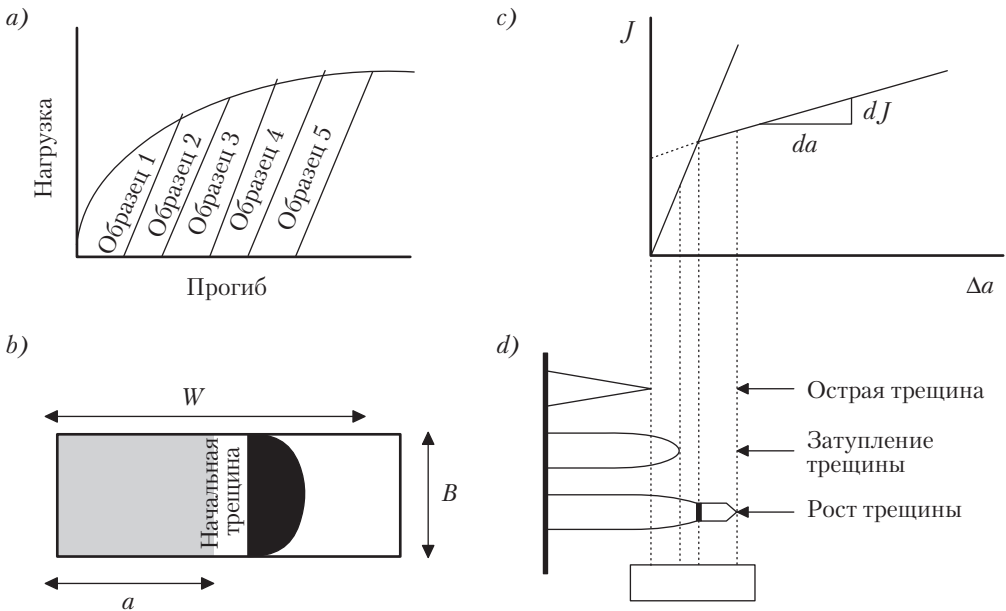


Рис. 20.3. Схема кривой построения J_R и определение J_{Ic} . (Из работы Лэндс и Бэгли [50] и из ASTM E813-81 [34])

различие между этими двумя версиями возникает из способа анализа данных, используемого для построения кривых J_R и определения ударной вязкости с критической J -инициацией. Поскольку стандартная процедура для измерения J -интеграла для полимеров пока не установлена, большинство исследований было направлено на определение применимости стандартов *ASTM*, первоначально разработанных для металлов. Хуанг [39–41] предложил при этом определенные спецификации для J_{Ic} -теста упрочненных пластмасс.

На рис. 20.3 представлена схема испытательных методов *ASTM* для опытного измерения J_{Ic} . Требуемая нагрузка, геометрия образца и процедуры приготовления образца подобны таковым, рекомендованным для испытания K_{Ic} . В случае полимеров серия образцов с одинаковой длиной начальной трещины, такой что $a/W > 0,5$, нагружается до различных точек вдоль кривой $P-u$. После снятия нагрузки область стабильного роста трещины может быть определена по криогенному разрушению оставшейся перемычки и величина распространения трещины может быть измерена с помощью оптического или стерео-микроскопа-катетометра. Площадь под кривой $P-u$ для каждого образца вводится в уравнения (20.16) или (20.17) в зависимости от геометрии образца, и результаты для J строятся в зависимости от измеренного роста трещины Δa . В табл. 20.1 показаны различия между анализом данных и построением кривой J_R между двумя версиями стандартов *ASTM E813-81* и *E813-87* для металлов и предлагаемым протоколом *ASTM* для J_{Ic} -теста пластмасс.

Таблица 20.1. Главные различия в построении кривых $J-R$ в стандартах *ASTM* для пластмасс

	<i>ASTM E813-81</i> для металлов (обычно адаптируется для пластиков)	<i>ASTM E813-87</i> для металлов (обычно адаптируется для пластиков)	Новый протокол для пластиков (<i>ASTM Task Group, Committee D-20 Group, X-10-155</i>)
Метод	Набор образцов или единичный образец	Набор образцов или единичный образец	Набор образцов или единичный образец
R -кривая	Линейная регрессия	Степная регрессия	Степная регрессия
Линия затупления	$2\Delta a\sigma_y$ от 0 распростране- ния трещины	$2\Delta a\sigma_y$ от отступа 0,2 мм распространения трещины	Вертикальная линия от отступа 0,2 мм распространения трещины
Линии исключения	Параллельно линии зату- пления при $0,006(W - a)$ и $0,06(W - a)$	Параллельно линии зату- пления при 0,15 и 1,5 мм	
Прочее	1. Инициация трещины должна быть моди- фицирована согласно <i>ASTM E5045-93</i> 2. Боковые канавки не нужны	1. Инициация трещины должна быть моди- фицирована согласно <i>ASTM E5045-93</i> 2. Боковые канавки не нужны	1. Инициация трещины должна быть модифицирована согласно <i>ASTM E5045-93</i> 2. Рекомендуются боковые канавки

b. ASTM E813-81 J_{Ic} определяется по пересечению линейной регрессии кривой J_R , полученной по уравнениям (20.16) или (20.17), и линии затупления трещины, определяемой как

$$J = 2\sigma_y \Delta a. \quad (20.18)$$

Уравнение (20.18) учитывает кажущееся увеличение длины трещины из-за затупления ее вершины. Предполагается, что процесс затупления трещины происходит таким образом, что изначально острая трещина под нагрузкой деформируется в полукруг (рис. 20.3). Отсюда кажущееся увеличение длины трещины равно радиусу затупленной вершины трещины, который составляет половину от смещения раскрытия трещины (СРТ). Связь СРТ с J ведет к уравнению (20.18).

На графике $J-\Delta a$ вычерчиваются две ограничительные линии, параллельные линии затупления на отступах 0,15 и 1,5 мм (или 0,6 и 6% для образца толщиной 25 мм, соответственно) по оси абсцисс. Никакие данные вне этих ограничительных линий для построения кривой J_R не используются. Ограничительная линия верхней границы обеспечивает соответствие отобранных данных критериям роста, контролируемым J , то есть положение, при котором упругое разгружение вследствие продвижения трещины достаточно мало или Δa меньше 6% от длины перемычки для не зависящего от геометрии J . Ограничительная линия нижней границы позволяет выполнить точное измерение роста трещины. Тем не менее Чунг и Вильямс [51] показали, что максимально допустимое распространение трещины Δa , рекомендуемое при росте под контролем J , является слишком заниженным для полимеров. Очевидно, что линейность кривой J_R для жестких полимеров может простираться далеко за расстояние распространения трещины, равное 6% от длины перемычки.

В стандарте *ASTM E813-81* линейная экстраполяция достоверных данных J дает критическую величину J_c по пересечению с линией затупления. J_c представляет скорость высвобождения потенциальной энергии при инициации трещины, и если она удовлетворяет всем условиям роста трещины под контролем J и требованиям к размеру

$$B, b \geq 25 \frac{J_c}{\sigma_y}, \quad (20.19)$$

то $J_c = J_{Ic}$, который является вязкостью разрушения при плоскостной деформации.

Концепция линии затупления многократно подвергалась критике при ее применении к полимерным смесям. Так, Нарисава и Такемори [37] предлагали отказаться от использования линии затупления при работе с ударопрочными полимерами. Они не обнаружили затупления вершины трещины в своих экспериментах. Вместо этого развивалась весьма сложная зона разрушения, в которой проявлялись сдвиговое течение, мелкомасштабное растрескивание и образование полости около вершины трещины. Хаунг и Уилльямс [38], однако, утверждали, что затупление трещины может быть незаметным в разгруженном образце. Также Чунг и Вильямс [51] показали, что концепция линии затупления, построенная на основе упрощенной модели СРТ, не подходит для пластичных полимеров. Недавно Май и Пауэлл [52] проанализировали данные Нарисавы и Такемори [37] и подтвердили, что линия за-

тупления не имеет отношения к процессу зарождения разрушения. Таким образом, стандарт *ASTM E813-81* по-видимому не обеспечивает надежного параметра инициации трещины как характеристики разрушения ударопрочных полимеров и полимерных смесей.

c. *ASTM E813-87* и -89. Разработанные процедуры измерения начальной ударной вязкости с J -интегралом требуют подгонки кривой, отвечающей степенному закону, к экспериментальным данным $J_R - \Delta a$. То есть

$$J = C_1 \Delta a^{C_2}, \quad (20.20)$$

где C_1 и C_2 — числовые постоянные, а J_c определяется по точке пересечения кривой $J_R - \Delta a$ с линией отступа 0,2 мм, параллельной линии затупления.

Фактически, J_c определяется как точка $J_{0,2}$, в которой уже произошел рост трещины на 0,2 мм. Отсюда величина $J_{0,2}$ существенно выше, чем величины J_c , полученные по другим схемам анализа данных [23, 53, 54]. Произвольная величина $J_{0,2}$ не имеет теоретического обоснования, но преимуществом является простота метода для описания и сравнения материалов. Величина отступа 0,2 мм для J позволяет не идентифицировать инициацию трещины и дает менее заниженный результат для оценки безопасной работы изделия. Кроме того, кривая, отвечающая степенному закону, проводимая через экспериментальные данные, получила признание специалистов по тестированию ударопрочных полимеров [39–41], поскольку с ее помощью можно легко сравнивать сопротивление росту трещины различных материалов.

Совсем недавно Лю и Чанг [46] экспериментировали с различными функциональными корреляционными моделями, которые включали линейную (*ASTM E813-81*) и степенную (*ASTM E813-87*) регрессии, полиномиальные функции и логарифмические и экспоненциальные регрессии, при описании разрушения смеси ПК–ПБТ. Они также сравнивали величины J_c , полученные из трех различных окон данных, одно из которых превышало установленную ограничительную линию верхней границы. Их результаты показали, что линия затупления на отступе 0,1 дает наиболее согласованные значения J_c независимо от того, какая модель регрессии или окно данных выбирается. Полиномиальные функции более высокого порядка (третьего и четвертого) давали лучшее совпадение для всех данных в различных окнах вплоть до $\Delta a = 3$ мм для образцов шириной 20 мм. Полиномиальные функции обоих высоких порядков и степенная регрессия, по-видимому, нечувствительны к диапазону окон данных. Однако эти выводы получены только для смеси ПК–ПБТ. Для других ударопрочных полимеров и смесей необходимо подтверждение.

d. Кривая $J_R J_{Ic}$ предоставляет информацию только о начале роста трещины. Однако при конструировании желательно иметь представление о полном потенциале повышения ударной вязкости в фазе распространения трещины. Методы механики разрушения дают определенный выигрыш по сравнению с другими общепринятыми методами, такими как испытание по Изоду, деформирование до разрыва и испытание на прокол, потому что позволяют различить фазы инициации и распространения трещины. Сравнение кривых сопротивления распространению трещин как средство описания роста трещин в пластиках, упрочненных каучуком, активно

продвигал Хуанг [40, 41]. Подобные сравнения использовались также в полимерах, упрочненных короткими волокнами [55–57]. Делались попытки охарактеризовать материалы через наклон кривой J_R при заданном распространении трещины. Очевидно, что более пологая кривая J_R отвечает более сильному сопротивлению продвижению трещины. Наклон кривой J_R обычно численно определяется через безразмерный модуль разрыва T_R :

$$T_R = \frac{E}{\sigma_y^2} \frac{dJ_R}{da}. \quad (20.21)$$

Нижний индекс R показывает заданную величину J на кривой J_R . Понятно, что T_R имеет смысл как параметр сопротивления материала, только если кривая J_R изменяется при росте, контролируемом J , что справедливо для малого распространения трещины. Что касается упругого разрушения, рост трещины становится нестабильным, когда $T_a = T_R$ и $dT_a/da > dT_R/da$.

2. Концепция необходимой работы разрушения для хрупких и пластичных полимеров. Высокая ударная прочность составляет значительную часть из 38% основных свойств, упоминаемых в патентах на вновь разработанные полимерные смеси и сплавы [58]. Упрочненные смеси составляют важный класс вновь разрабатываемых материалов, требующих оценки по вязкости разрушения при различных скоростях тестирования и различной толщине образцов. Однако имеющиеся в настоящее время процедуры измерения J -интеграла ограничены лишь квазистатистической нагрузкой. Весьма дорого и сложно (если вообще возможно) оценить ударную вязкость при разрушении полимера, применяя метод J -интеграла (см. например, Мартинатти и Рикко [59, 60]). Кроме того, процедура *ASTM* определения вязкости при разрушении с помощью J -интеграла обычно включает трудоемкие измерения роста трещины. Также обременительна процедура испытания разрушения тонких полимерных пленок на основе измерения J -интеграла. Поэтому имеется потребность в разработке более адекватных методов описания разрушения пластичных полимеров, в особенности при плоскостном напряжении. Предпочтительной техникой в настоящее время является широко распространенный метод необходимой работы разрушения (НРР).

Концепция НРР восходит к унифицированной теории разрушения Броберга [61, 62]. Стабильный рост трещины происходит потому, что ввод работы в автономную зону фильтруется постепенно возрастающим экранирующим действием пластической работы во внешней зоне. Общая работа разрушения для любого прироста длины трещины включает как диссипативную работу во внешней пластической зоне (которая зависит от геометрии), так и необходимую работу во внутренней автономной зоне (которая является свойством материала). Ниже мы будем называть автономную область «зоной развития разрушения» (ЗРР).

Коттрел, Май и их коллеги в Сиднее [23, 52, 53, 63–66] разработали элегантный и к тому же простой метод разделения этих двух компонентов полной работы разрушения. Недавно Европейское общество конструктивной прочности (*European Structural Integrity Society, ESIS*) установило протокол испытания по методу НРР [67].

Метод НРР успешно применялся ко многим пластичным материалам, включая металлические сплавы [63, 65, 68, 69], бумагу [70, 71], полимерные пленки [53, 72–78], упрочненные полимеры и их смеси [23, 52, 79–86] и (недавно) стеклопластики [87, 88]; целью было получение однозначных результатов по удельной необходимой работе разрушения w_e . Метод был распространен на определение ударной вязкости разрушения смесей ПК–ПБТ–ИМ [23]. В последующей дискуссии концепция НРР развивалась в терминах физического процесса, имеющего место в ЗРР, и его определение связано с J -интегралом через уравнение (20.14).

При квазистатистическом росте трещины полную работу разрушения W_f можно разделить на два компонента: a — необходимая W_e , осуществляемая в ЗРР и b — ненормальная работа W_p , осуществляемая во внешней пластической зоне. Когда в перемычке содержатся и ЗРР и пластическая зона, необходимая работа разрушения пропорциональна длине перемычки l , а ненормальная работа разрушения пропорциональна квадрату длины перемычки, l^2 . Отсюда

$$W_f = w_e l B + \beta w_p l^2 B \quad (20.22a)$$

и

$$w_f = w_e + \beta w_p l, \quad (20.22b)$$

где w_f — удельная полная работа разрушения ($= W_f/lB$); β — коэффициент, зависящий от геометрии пластической зоны; w_p — удельная ненормальная работа пластического разрушения.

Построение графика w_f в зависимости от l дает прямую линию, точка пересечения которой с осью y указывает w_e , а наклон прямой равен βw_p . Уравнение (20.22) обеспечивает хорошую теоретическую основу для простого экспериментального метода определения w_e из опытов по измерению полной работы разрушения, используя перемычки различной длины и образцы различной геометрии [69, 80].

Физический смысл w_e можно интерпретировать следующим образом: рассмотрим полностью сформированную ЗРР длиной p_c и шириной d у вершины трещины. Полная работа разрушения, выполненная в этой рабочей зоне, включает работу, необходимую для образования шейки, и последующую работу, необходимую для вытяжки и, в конечном счете, — разрушения материала в шейке. Таким образом, при взятии контурного интеграла по краю зоны развития разрушения в соответствии с уравнением (20.14) имеем:

$$w_e = d \int_0^{\bar{\epsilon}_n} \bar{\sigma} d\bar{\epsilon} + \int_{\epsilon_n^d}^{\delta_c} \sigma(\delta) d\delta, \quad (20.23)$$

где σ и $\bar{\epsilon}$ — истинные напряжение и деформация; $\bar{\epsilon}$ и ϵ_n — истинная и эффективная деформация шейки; δ — раскрытие вершины трещины внутри зоны развития разрушения; δ_c — критическая величина раскрытия при разрыве.

В типичном хрупком стеклообразном полимере, например, полистироле или поликарбонате, ЗРР представляет собой зону микротрещин (крэйзов) у вершины трещины. Работа, необходимая для зарождения, ориентации, стабилизации и разрушения крэйзов — w_e . В термопластах, усиленных короткими стеклянными

ми волокнами (*SGFRT*) w_e — это работа, необходимая для разрыва связи, смещения и вытягивания волокон, для деформирования и разрыва матрицы и, далее, для разрыва материала, связывающего плоскость трещины внутри ЗРР. w_p учитывает все диссипативные процессы, зависящие от геометрии образца и конфигурации нагрузки вне ЗРР.

3. Примечания к применению метода необходимой работы разрушения при измерении ударной вязкости. Уравнение (20.22) подразумевает четыре важных допущения, которые должны быть удовлетворены при применении метода НРР для определения вязкости разрушения:

- Перемычка должна быть полностью пластически деформирована до инициации трещины.
- Чтобы w_e и β_w оставались постоянными при различных длинах перемычки, уравнение (20.22) должно теоретически применяться только для разрушения при истинно плоскостном напряжении. Линейная связь между w_f и l может нарушаться, если разрушение происходит в зоне смешанного режима плоскостной деформации и плоскостного напряжения.
- При росте трещин должно быть геометрическое подобие между образцами с различной длиной перемычек, которое отражается на кривых зависимости нагрузки от смещения точки нагружения.
- Объем наружной пластической зоны, окружающей разрушенную перемычку, должен изменяться как корень квадратный от длины перемычки. Как предполагается в протоколе *ESIS* для измерений НРР [67], могут быть получены зоны пластичности трех различных форм — круговые, эллиптические и ромбические (рис. 20.4).

Многие исследователи [23, 52, 53, 63–66, 68–88] проверяли эти допущения и предлагали внести изменения в методологию испытаний для соответствия различным материалам.

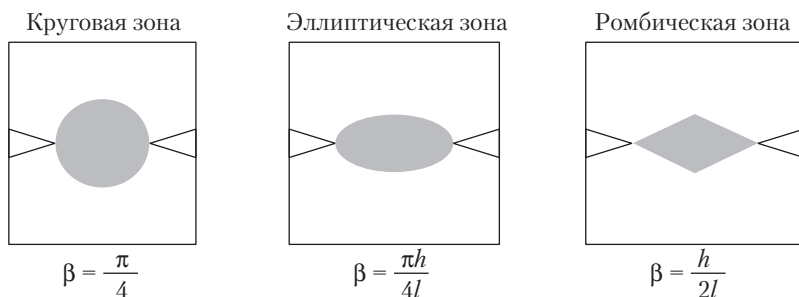


Рис. 20.4. Некоторые примеры формы пластических зон, изменяющиеся с изменением длины перемычки [67]

Проведенные к настоящему моменту исследования подтвердили, что для данной толщины листа и при плоскостном напряжении w_e — свойство материала. Обсудим

требования к размеру для проведения достоверных измерений удельной необходимой работы разрушения, а затем другие необходимые условия применения метода НРР.

Для того чтобы условия плоскостного напряжения превалировали в перемычке, отношение между длиной перемычки и толщиной листа должно превышать критическую величину. Первоначально было задано $l > 5B$ для холодно-катанных низколегированных сталей [63] и $l > 3B$ для пластичных полимеров [64]. Салими и Найрн [79]) подтвердили этот предел ($l > 3-5B$), когда исследовали нейлоны, упрочненные каучуком; напряжение на сечении нетто σ_n плавно возрастает после $l < 3B$, указывая на растущее пластическое ограничение по мере уменьшения длины перемычки. Позже Ву и Май [53] тестировали пленки линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) толщиной 0,285 мм и обнаружили, что σ_n быстро растет при $l < 14B$, что указывает на то, что переход плоскостное напряжение–плоскостная деформация происходит гораздо быстрее, чем ожидалось. Хашеми [75] также сообщал, что переход в смешанном режиме имеет место при перемычке, превышающей $5B$ в полимерных пленках толщиной 0,125 мм. Однако Каргер–Кошиц с сотр. [85] высказывали предположение, что нижний предел перемычки, задаваемый условием $l > 3B$, слишком занижен для пластин аморфного сополиэфира толщиной от 0,5 до 3 мм; хорошая линейность при этом наблюдалась в тех случаях, когда экспериментальные точки брались ниже нижнего предела. Эти результаты обуславливают размерные требования, необходимые для проведения достоверных измерений необходимой работы разрушения. Было высказано предположение [53, 67], что предел нижней границы отношения длины перемычки к толщине листа не является универсальным при определении необходимой работы разрушения при плоскостном напряжении. Тем не менее более толстые образцы [53, 79], по-видимому, менее чувствительны, чем тонкие полимерные пленки к пластическому ограничению при надрезе [72–78]. Протокол *ESIS* для измерения НРР [67] требует построения графика σ_n от l , чтобы подтвердить достоверность экспериментальных данных при плоскостном напряжении.

Верхний предел достоверных измерений необходимой работы разрушения при плоскостном напряжении возникает вследствие того, что перемычка должна быть полностью пластически исчерпана до инициации трещины [63], и что пластическая зона радиусом r_p свободна от помех со стороны краевых эффектов в образце. Обычно принято, что когда l меньше, чем меньшее из $W/3$ и $2r_p$, то данные по работе разрушения при плоскостном напряжении достоверны [52, 64]. Однако результаты, продемонстрированные Каргер–Кочищем с сотр. [78, 85], показывают, что ограничение по верхней границе также является избыточным. Хорошая линейность и геометрическое подобие сохраняются при больших длинах перемычки. То же самое сообщал Хашеми [75]. По-видимому, отступление от линейности в верхней области не связано с минимумом $W/3$ или $2r_p$. Продуманный отбор данных испытания требует опыта. *ESIS* произвольно рекомендует максимальную длину перемычки 15 мм для образцов с двухсторонним надрезом в условиях растяжения (*DENT*) [67].

Май и Котрелл [69] проверяли независимость НРР от геометрии образца, применив *DENT*, глубокий центральный разрез при растяжении (*DCNT*), глубокий односторонний надрез при растяжении (*DSEN*) и модифицированный двухсторонний надрез при растяжении (*MDENT*) к низколегированному алюминиевому сплаву,

склонному к наклепу. Только образцы *DENT* и *MDENT* удовлетворяли условиям достоверных измерений НРР. Однако геометрия *MDENT* была сложна в приготовлении, а образцы *DSEN* давали геометрически непохожие кривые P – u из-за больших вращений на малых перемычках. Геометрия *DCNT* также вызывала коробление под нагрузкой. Май и Пауэлл [52] работали с образцами *DENT* и *DCNT* (последний стабилизировался с помощью устройства, предотвращающего коробление) и получили идентичные величины w_e для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Ву и Май [53] изучали влияние геометрии на w_e на двух полимерных смесях, АБС–ПК и ПК–ПБТ–ИМ, используя образцы *DENT*, *CT* и *SENB*. Рис. 20.5 демонстрируют графики зависимости w_f от l для двух этих смесей в диапазоне $l < 6B$. Хорошая линейность наблюдается на смесях АБС–ПК (рис. 20.5, *a*). Четкого перехода плоскостное напряжение–плоскостная деформация не наблюдается. Полученное плоскостное напряжение w_e не зависит от геометрии образца. Однако для смесей ПК–ПБТ–ИМ (рис. 20.5, *b*) замечен переход плоскостное напряжение–плоскостная деформация при $l = 3B$; прямые линии проходят через данные выше и ниже этой точки. Вновь плоскостное напряжение w_e нечувствительно к геометрии образца. Эти результаты показывают, что нижняя граница для оценки плоскостного напряжения w_e зависит от материала. Другие исследователи [72–76, 80] также подтверждают независимость w_e от геометрии образца.

a. Переход плоскостное напряжение–плоскостная деформация и зависимость от толщины необходимой работы разрушения при плоскостном напряжении. По мере того как перемычка длиной l продолжает укорачиваться относительно толщины листа B , возрастает пластическое ограничение в вершине надреза. Наконец, при приближении l к нулю смешанное напряженное состояние становится чисто плоскостной деформацией. На рис. 20.6 схематически показано влияние B на w_e при плоскостном напряжении и определение плоскостной деформации w_{le} в переходной области. При этом толщина листа удовлетворяет условию стандарта *ASTM E813* для измерения J_{Ic} , а именно:

$$B \geq 25 \frac{w_{le}}{\sigma_y}, \quad (20.24)$$

w_{le} – истинная удельная необходимая работа разрушения при плоскостной деформации, идентичная J_{Ic} при плоскостной деформации; в противном случае w_{le} – это только ударная вязкость при «почти плоскостной деформации», которая не зависит от B .

В области очень малой перемычки в направлении чисто плоскостной деформации ожидается, что данные по разрушению для всех величин B при контролируемом J росте трещины будут попадать примерно на одну кривую и их можно экстраполировать к единственному значению w_{le} ($\equiv J_{Ic}$) при длине перемычки, равной нулю. Отметим, что в области плоскостного напряжения наклоны, представляющие βw_p при различных величинах B , могут быть параллельны один другому, если форма наружной пластической зоны, окружающей ЗРР, не зависит от B . В противном случае, наклоны будут уменьшаться с увеличением толщины листа. Многочисленные измерения показывают, что w_{le} нечувствительна к толщине [76, 79], но w_e для плоскостного напряжения зависит от толщины [72, 73, 76].

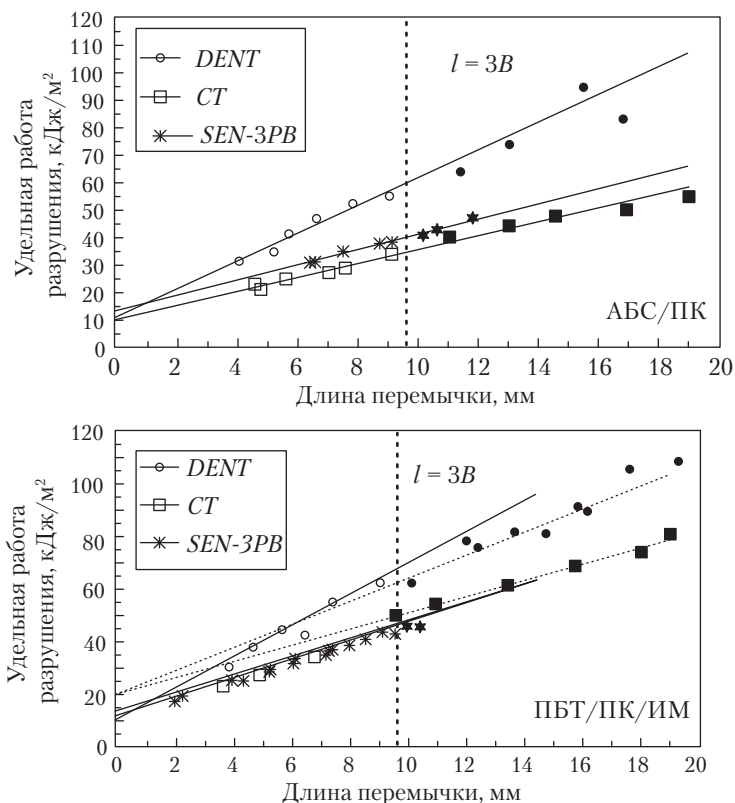


Рис. 20.5. Зависимость удельной работы разрушения w_f от длины перемычки l для смесей: а – АБС–ПК и б – ПБТ–ПК–ИМ при различной геометрии образцов

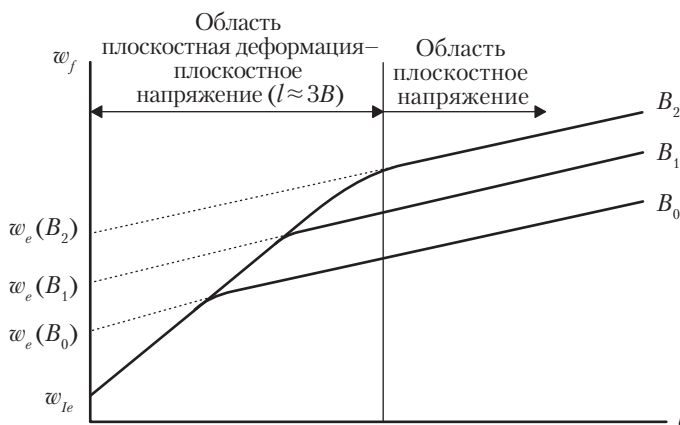


Рис. 20.6. Схематический график зависимости w_f от l для различных толщин образца B при плоскостном напряжении и в области перехода плоскостное напряжение–плоскостная деформация (из работы Мая и Пауэлла [52])

Определение удельной необходимой работы разрушения при плоскостной деформации путем экстраполяции w_f в смешанном режиме на нулевую длину перемычки впервые было предложено Маем и Коттреллом [64]. Другие исследователи [76] позже поддержали этот метод испытаний. Понимая, что в переходной области смешанного режима w_e есть функция как l , так и B , то есть $w_e = w_e(l, B)$, но что βw_p инвариантно относительно l , независимо от того, происходит ли разрушение в области плоскостной деформации или плоскостного напряжения, Салими и Найрн [79] разработали улучшенный метод, в котором они задавали, что $w_e(l, B) = (w_f - \beta w_p)l$ и строили график зависимости этой величины от длины перемычки l . График представляет собой прямую линию, которая при экстраполяции к $l = 0$ дает удельную необходимую работу разрушения при плоскостной деформации, $w_e(0, B) = w_{le}$.

Каргер-Кочиш с сотр. [78, 85] недавно опубликовали результаты, которые находятся в противоречии с установленной зависимостью от толщины ударной вязкости при плоскостном напряжении. Они утверждали, что большая часть предшествующих исследований, привлекающих НРР для описания вязкости при разрушении полимеров, являются некорректными, поскольку они не выявляли заметного падения нагрузки на кривых $P-u$. Авторы полагали, что падение нагрузки является необходимым условием для образования шейки из начальной перемычки, и что только аморфный сополиэфир проявлял такое поведение. Это верно, что шейка не образуется в тонких листах, но ее образование обычно не ведет к резкому падению нагрузки. Предшествующие исследования Мая и Коттрелла на металлах и полимерах подтверждают эту точку зрения. Важно то, что течение перемычки происходит до начала разрушения. Этот момент лучше всего проверяется путем построения графика зависимости площади сечения нетто от длины перемычки при максимальной нагрузке, как предлагает протокол *ESIS*. Каргер-Кочиш с сотр. [78, 85, 89] также предполагали, что необходимая работа разрушения при плоскостном напряжении w_e , не зависит от B и состоит из двух компонентов: $w_{e,y}$ для течения и $w_{e,n}$ для деформации от образования шейки до разрыва. Это предположение точно следует определению w_e по уравнению (20.23). Первый интеграл — это $w_{e,y}$, а второй интеграл — $w_{e,n}$. Поскольку $w_{e,y}$ — это работа течения и она пропорциональна ширине d зоны процесса, которая линейно зависит от толщины листа B , w_e должна увеличиваться с увеличением B ; $w_{e,n}$ — это работа, произведенная от появления шейки до инициации разрыва. Эта переменная вновь зависит от d (и, следовательно, от B) и δ_c (которая может изменяться вместе с B). Поэтому w_e будет зависеть от B в области плоскостного напряжения. Это лишь простая случайность, что w_e при плоскостном напряжении в некоторых случаях не зависит от толщины листа B .

б. Эквивалентность J-интеграла и необходимой работы разрушения. Если преобладает контролируемый J рост трещины, то сопротивление росту трещины J_R является приблизительно линейной функцией распространения трещины Δa и задается выражением:

$$J_R = J_c + \frac{dJ}{da} \Delta a = \frac{dU}{da} . \quad (20.25)$$

Второе равенство основано на энергетическом определении J_R . Пренебрегая тем фактом, что первое равенство в уравнении (20.25) применимо только к небольшому росту трещины, интегрирование J_R по a (обоснованность этого была дана Маем и Коттреллом [64]) до завершения разрушения позволяет получить полную удельную работу разрушения, w_f . То есть

$$w_f = J_c + \frac{l}{4} \frac{dJ}{da} \quad (20.26)$$

для образцов *DENT* и *DCNT*. Уравнение (20.26) идентично уравнению (20.22b), так что $w_e = J_c$ и $\beta w_p = (1/4)dJ/da$. Для геометрии *DSEN* $\beta w_p = (1/2)dJ/da$. Подробнее можно посмотреть в работе [64]. Отметим, что при небольшом росте трещины dJ/da является приблизительно постоянной.

в. Замечания о роли необходимой работы разрушения. После того как Ву с сотр. [23] распространили метод НРР на ударные испытания пластичных полимерных смесей, используя образцы *SENB*, возник растущий интерес и обсуждения методологии анализа и испытаний ударной НРР. Хотя множество исследователей — например, Мартинатти и Рикко [59, 60] — показали, что уравнение (20.22) остается пригодным для оценки ударной НРР, Ву-Хаан [90] утверждал, что метод неверен, потому что в нескольких примерах, которые он привел, наклон βw_p на графиках зависимости w_f от l был отрицательным. Однако уравнение для ударной энергии, которое он получил

$$U = G_i A + T_a A^2/2, \quad (20.27)$$

где $U = W_f$, $G_i = w_e$, $A = lB$ и $T_a = 2\beta w_p/B$, идентично уравнению (20.22a) для метода НРР.

Следовательно, если βw_p отрицательно, то отрицательно также и T_a . Может существовать множество физических причин для того, чтобы βw_p или T_a были отрицательными при пластическом разрыве.

Ву-Хаан [90], по-видимому, не учел, что уравнение (20.22) применимо только тогда, когда все перечисленные выше условия полностью удовлетворены. Он ссылался на результаты по АБС Бернала и Фронтини [91], чтобы поддержать свое предположение о том, что метод НРР не может эффективно различать необходимую работу разрушения и полную работу разрушения. Частное сообщение Фронтини [92] прояснило, что аномалия возникла из-за нарушения предварительных условий проведения измерений НРР. Во-первых, данные по АБС были получены на образцах различной толщины, некоторые из которых были с боковыми канавками, и многие образцы с большой длиной перемычки имели воздушные пузырьки. Поэтому не удивительно, что был получен отрицательный наклон. Недавние измерения ударной НРР Фаше с сотр. [93] на образце статистического кристаллического сополимера толщиной 3 мм также показали отрицательный наклон графика зависимости w_f от l (рис. 20.7). Все образцы продемонстрировали инициацию пластического разрушения, что выражалось в образовании большой пластической зоны и последующим хрупким разрушением оставшейся части перемычки. Размер пластической зоны не был пропорционален квадрату длины перемычки, а оставался приблизи-

тельно постоянным. Естественно, подход НРР и, соответственно, уравнение (20.22) не могут применяться при таких обстоятельствах.

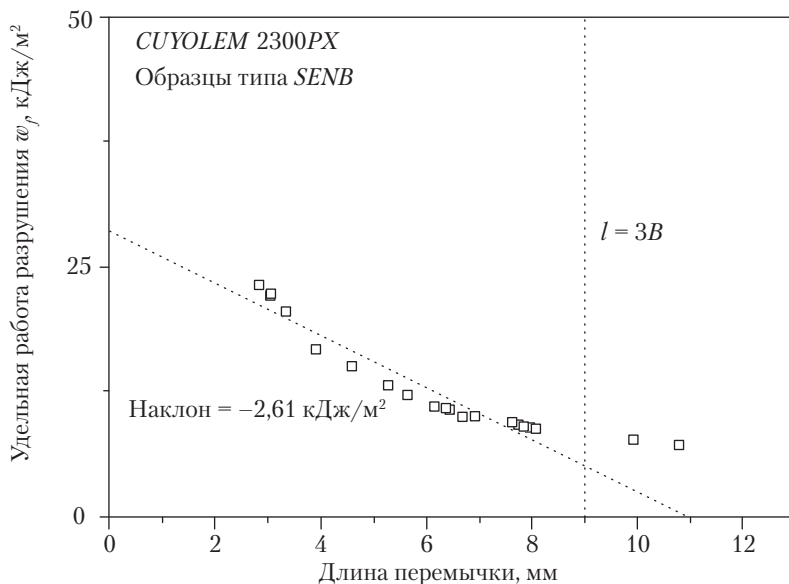


Рис. 20.7. График зависимости w_f от l для образца сополимера ПП ударного SENB [93], демонстрирующий отрицательный наклон, причиной которого было неполное течение перемычки при разрушении

Реальная проблема при использовании уравнения (20.27) заключается в том, является ли в самом деле T_a свойством материала. Имеется достаточно свидетельств, показывающих, что βw_p и, следовательно, T_a зависят от геометрии [52, 53, 69], потому что форма внешней пластической зоны изменяется в зависимости от типа образца. Однако при заданных геометрии и условиях испытания T_a и βw_p потенциально полезны для дифференциации эффектов микроструктуры смесей, например, содержания каучука, молекулярной ориентации и т. д.

В недавней работе на смесях ПК–АБС Уайльдс с сотр. [94] показали, что в условиях удара удельная полная ударная работа разрушения $w_f (= U/Bl)$ выражается как

$$w_f = U/Bl = u_o + u_d l, \quad (20.28)$$

где u_o определяется как предельная удельная энергия разрушения; u_d — плотность диссипативной энергии.

Уравнение (20.28) идентично по форме уравнению (20.22), но из-за того что условия испытания (то есть, динамические или квазистатические) и геометрия образца (то есть SENB или DENT) различны и не отвечают условиям течения, необходимым для анализа НРР, Уайльдс с сотр. [94] осторожно указывали, что наблюдаемые точ-

ка пересечения u_o и наклон u_d могут не давать, соответственно, w_e и βw_p . Однако необходимо заметить, что Ву с сотр. [23] успешно использовали геометрию *SENB* для ударных испытаний в целях оценки удельной необходимой работы разрушения для смесей ПК–ПБТ–ИМ по уравнению (20.22). Оправданием для такой оценки они считали тот факт, что размер пластической зоны побеления в разрушенных образцах был несомненно пропорционален квадрату длины перемычки. О таком же наблюдении стимулированного напряжением побеления перемычки в смесях ПК–АБС сообщали также Уайльдс с сотр. [94], что, безусловно, объясняет применимость уравнения (20.28) для их исследования. Но что не было окончательно доказано в обоих исследованиях [23, 94], так это прошло ли полное течение перемычки до инициации трещины или нет. На этот вопрос можно ответить, только если ударное испытание прекращается немедленно после инициации трещины. Если при осмотре образца обнаруживается, что зона стимулированного напряжением побеления не полностью развилась в неразорванной перемычке, то уравнение (20.22) неприменимо. Если две половинки образца разделены не полностью после ударного испытания, то анализ НРР по уравнению (20.22) будет затруднителен. Однако, как представляется, уравнение (20.28) может быть все-таки применимо при выполнении этих двух условий [94].

III. Оценка вязкости разрушения полимерных смесей методами механики разрушения

В этом разделе мы приведем примеры использования параметров механики разрушения, описанных в предыдущем разделе, для описания ряда смесевых полимерных систем как при ударных, так и при квазистатических условиях нагружения.

А. Описание смесей ПК–ПБТ на основе линейной механики упругого разрушения

1. Квазистатический G_{1c} смесей ПК–ПБТ, упрочненных ЖКП. Упрочнение однокомпонентных полимеров с помощью жидкокристаллических полимеров (ЖКП) привлекло в последние годы значительное внимание [95–97]. Подробный обзор смесей ЖКП имеется в главе 32. Смешение ЖКП с ударопрочными полимерами для формирования самоупрочняющихся смесей — плодотворная идея (см. главу 33); смесь получает, соответственно, жесткость и ударную вязкость от твердых микрофибрил ЖКП и ударопрочность от матрицы. Большая часть результатов по связи структура–свойства в усиленных ЖКП смесях относится к усилению прочности и жесткости [98–105]; основа для понимания механизмов деформации в таких самоупрочняющихся смесях по-прежнему отсутствует. При этом для оценки поведения при разрушении этих новых композитов необходимы достоверные сведения о морфологии. Вонг с сотр. [106] определяли вязкость при разрушении усиленных ЖКП смесей ПК–ПБТ через параметры ЛМУР K_{1c} и G_{1c} .

а. Эксперимент. Поликарбонат (*Calibre 300-15*) был предварительно смешан с полибутилентерефталатом (*Valox 325*) в отношении 60/40 в двухшнековом экструдере. Материалы смешивались при температуре около 260 °С. ЖКП (*Vectra B950*) был получен от *Hoechst-Celanese* и содержал 58 %мольн. гидроксинафтойной кислоты, 21 %мольн. терефталевой кислоты и 21 %мольн. парааминфенола. ЖКП смешивался в сухом виде с предварительно полученными гранулами смеси ПК–ПБТ в соотношении 10, 20, 30, 40 и 50 %вес. ЖКП в шнековой литьевой машине (*JM88MKIII, Chen Hsong Machinery Co. Ltd.*) при температуре 285 °С в зоне 1 и 270 °С в зоне 2. Температура формы была 23 °С, время впрыска составляло 5 с, время выдержки 44 с. Перед каждой операцией все материалы высушивались в теромошкафу при температуре 120 °С в течение не менее 24 ч. K_{Ic} определялся на образцах *SENB* толщиной 6 мм при квазистатическом нагружении со скоростью 5 мм/мин. Начальный простой надрез выполнялся в середине каждого образца с помощью алмазной пилы. Начальная трещина производилась введением нового бритвенного лезвия в прорезанную щель; отношение a/W при всех испытаниях ограничивалось величинами 0,45–0,55. Размерные требования для обеспечения достоверных измерений K_{Ic} давались по уравнению (20.5), а величина K_{Ic} рассчитывалась с помощью уравнения (20.3). Скорость G_{Ic} измерялась путем интегрирования кривой нагрузка-прогиб, чтобы получить U — энергию, поглощенную до начала разрушения для различных величин a/W , а затем строился график U как функции $BW\phi$ для определения G_{Ic} из наклона линии с помощью уравнений (20.11) и (20.12). Для каждого состава смеси были приготовлены и испытаны десять образцов с различной длиной трещины.

б. Результаты и обсуждение. На рис. 20.8 показаны типичные результаты по разрушению для двух усиленных ЖКП смесей ПК–ПБТ. Можно видеть, что данные для образцов с содержанием ЖКП 40 и 50% ЖКП попадают на две различные прямые линии, расходящиеся из начала координат в соответствии с уравнением (20.11). Наклон каждой кривой дает G_{Ic} для каждой концентрации ЖКП. Величины K_{Ic} были также независимо рассчитаны по уравнению (20.3). На рис. 20.9 показано увеличение как G_{Ic} , так и K_{Ic} в зависимости от концентрации ЖКП. Однако здесь имеется неожиданное падение G_{Ic} при 20% ЖКП, вызванное увеличением модуля упругости при этом уровне ЖКП. Следовательно, тенденция поведения вязкости разрушения, определенная по основанной на энергии G_{Ic} , не всегда идентична тенденции, которую проявляет коэффициент K_{Ic} , основанный на напряжении.

2. Сравнение G_c и w_c при ударных нагрузках для смеси ПБТ–ПК–ИМ. В данном подразделе мы покажем эквивалентность G_c и w_c при хрупком разрушении и продемонстрируем, что только подход НРР можно распространять на полупластическое и пластическое разрушение смеси ПБТ–ПК–ИМ. В этом разделе также будет предложено распространение метода НРР на ударные испытания.

а. Эксперимент. Предметом исследования была промышленная смесь ПБТ–ПК–ИМ, предоставленная *Bayer AG* (Австралия) в виде гранул (*Makroblend PR52*). Исходные гранулы были высушены при 120 °С в течение восьми часов перед тем, как быть подвергнутыми литью под давлением в формочки при 260 °С. Размеры образцов *SENB* были 8,1×60×6 мм. Все образцы получали надрез пилой

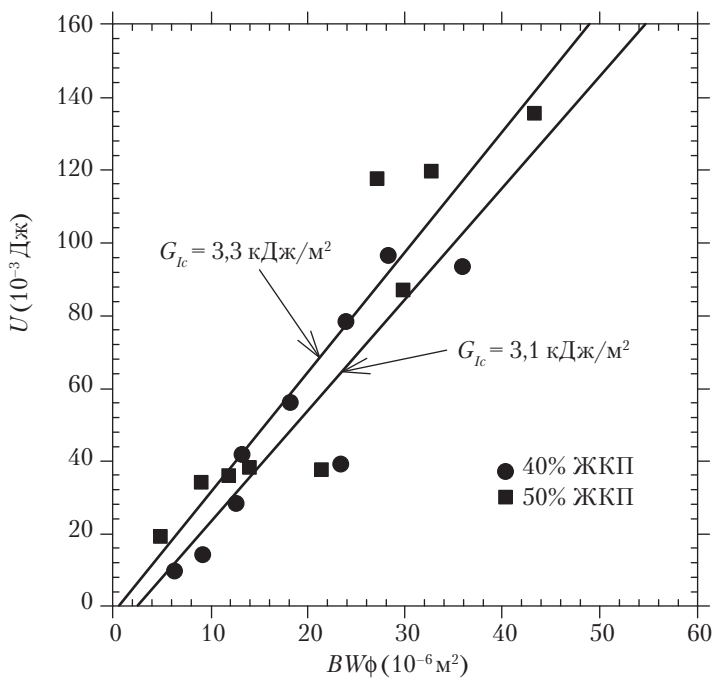


Рис. 20.8. Зависимость U от $BW\phi$ для усиленной ЖКП смеси ПК–ПБТ при квазистатическом нагружении

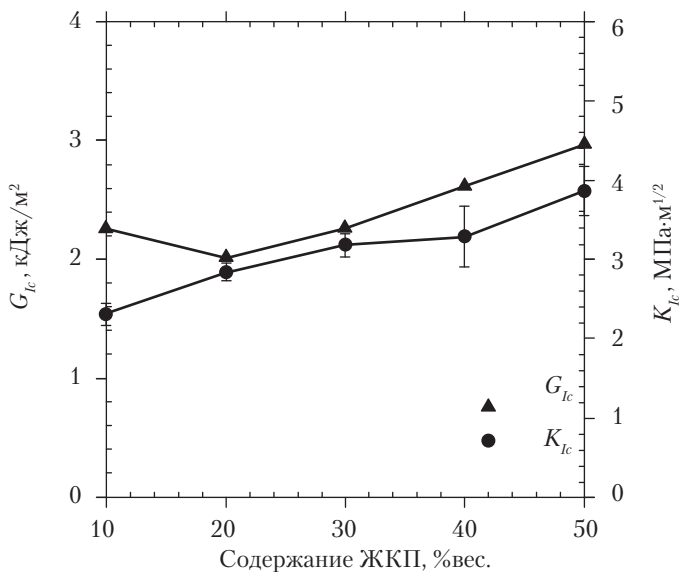


Рис. 20.9. G_{Ic} и K_{Ic} для упрочненной ЖКП смеси ПК–ПБТ в зависимости от содержания ЖКП

в середине одной стороны, а затем винтовой подачей вводилось бритвенное лезвие. Скорость подачи поддерживалась низкой, чтобы избежать избыточной пластической деформации в вершине надреза. Отношение a/W образцов изменялось от 0,05 до 0,75. Тесты были проведены на машине для ударных испытаний *Zwick 5102* в температурном диапазоне от -196 до 23 °С. После поддержания равновесной температуры в течение не менее 0,33 ч в термокамере из жидкого азота и этанола образцы быстро устанавливались в держатель и подвергались разрушению. Энергия разрушения измерялась непосредственно по шкале машины. Скорость удара составляла $2,96 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

б. Результаты и обсуждение. На рис. 20.10 показан график удельной энергии ударного разрушения U/Bl в зависимости от геометрического множителя ϕ согласно уравнение (20.13) для смесей ПК–ПБТ–ИМ при различных температурах. При -196 и -100 °С хорошо видна линейность, что оправдывает допущения ЛМУР. Величины G_{Ic} определяются из наклонов этих кривых и составляют $2,16 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$ и $1,88 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$, соответственно. При повышении температуры (рис. 20.10, $c-f$) начинает превалировать пластичность в кончике трещины и прямая зависимость исчезает.

Те же самые экспериментальные данные были построены по методу НРР (рис. 20.11). Когда в зависимости от l строятся величины w_f , полученные при низких температурах, то при увеличении длины перемычки наблюдается верхняя кривая (рис. 20.11, a, b). Этот верхний изгиб относят к изменению кинетической энергии в зависимости от длины перемычки [23, 24]. Чтобы выделить кинетическую энергию U_k из полной энергии ударного разрушения U , она должна быть измерена независимо или получена с помощью выражения Айрлендера [107]. Тогда уравнение (20.22) принимает вид

$$\frac{(U - U_k)}{B(W - a)} = w_f = w_e + \beta w_p (W - a). \quad (20.29)$$

Если результаты анализируются с помощью уравнения (20.29), то получается горизонтальная линия, пересечение которой дает w_e в отличном согласии с величиной G_{Ic} , определенной с помощью метода Вильямса. Нулевой наклон указывает на очень малую пластическую работу, произведенную на перемычке во время разрушения. Действительно, экстраполяция w_f на нулевую толщину перемычки без коррекции на U_k дает для w_e величины $2,08$ и $1,43 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$ при -196 и -100 °С соответственно, что очень близко к G_{Ic} . Этот метод работает, потому что при нулевой длине перемычки U_k можно пренебречь.

По мере повышения температуры U_k , как и w_p , возрастают. Однако поскольку оба параметра проявляют стремление к нулю при уменьшении до нуля длины перемычки, можно также получить w_e путем экстраполяции w_f к нулевой длине l . В этом случае метод Вильямса измерения G_c неадекватен (рис. 20.11, $c-e$). При 23 °С влияние U_k быстро уменьшается и возникает линейная зависимость, предсказываемая уравнением (20.22). Тогда получаем, что для этой смеси ПК–ПБТ–ИМ w_e равно $9,14 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$, а $\beta w_p = 3,64 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ (рис. 20.11, f).

Приведенные выше результаты показывают явное преимущество использования метода НРР и геометрии *SENB* для описания жестких полимерных смесей в условиях ударного нагружения. Этот метод является полезным инструментом для получения

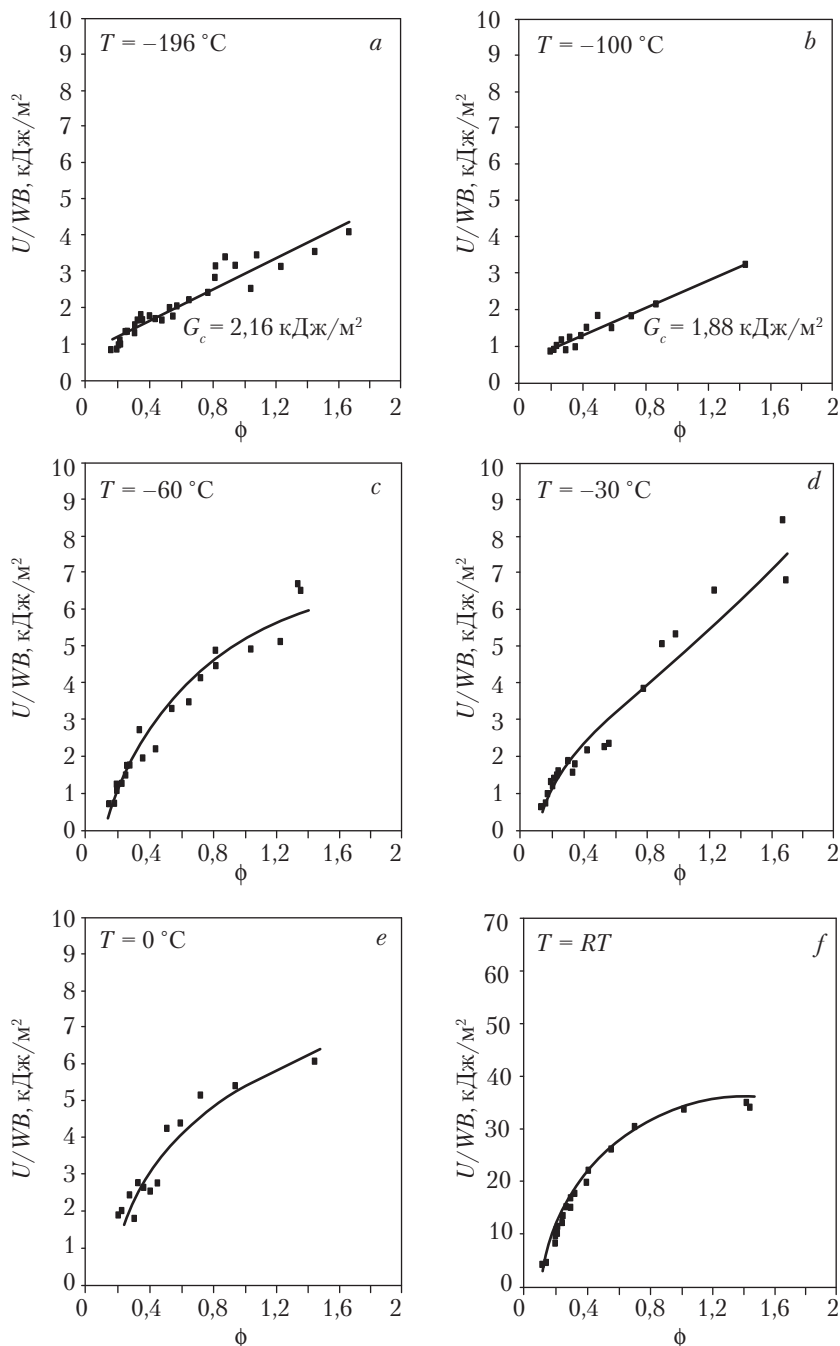


Рис. 20.10. Взаимосвязь между энергией ударного разрушения (U/BW) и множителем поправки на геометрию ϕ , полученная по модели [22] при различных температурах [23]

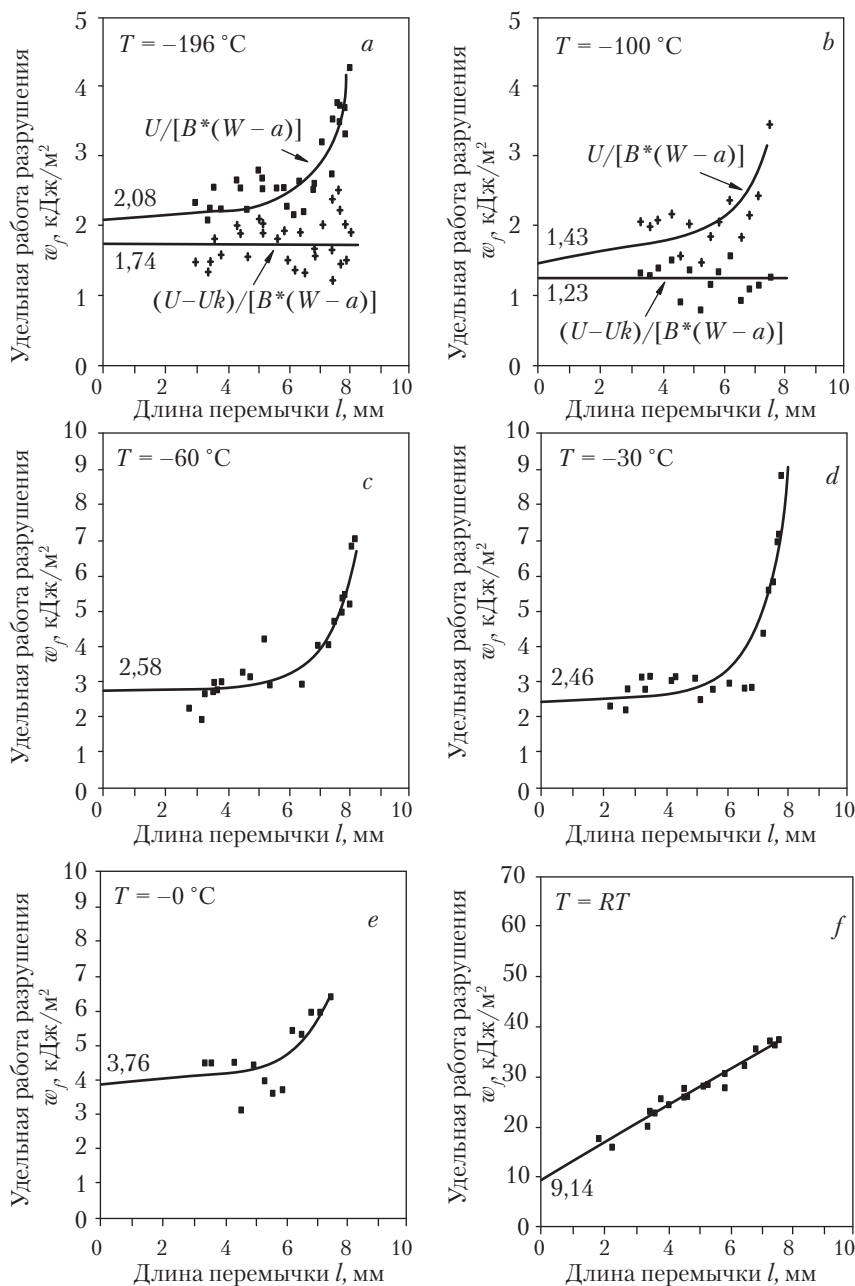


Рис. 20.11. Графики энергии ударного разрушения в форме зависимости удельной работы разрушения w_f от толщины перемычки l при различных температурах T (a) -196°C ; (b) -100°C ; (c) -60°C , (d) -30°C , (e) 0°C и (f) 20°C [23]

характеристик ударной вязкости полимерных смесей при хрупком, полупластичном и пластичном разрушении. Однако требуется еще провести большую работу, прежде чем метод ударной НРР будет адекватно разработан и принят техническим сообществом. Например, необходимо показать, что удельная НРР, то есть w_e , определенная в ударном испытании, не зависит от геометрии при использовании тестов на растягивающий удар в геометрии *DENT*. Также необходимо проверить, зависят ли w_e и βw_f от толщины листа B , фазовой морфологии и микроструктуры полимерных смесей.

Б. Оценка вязкости разрушения упрочненных каучуком смесей на основе J -интеграла

ЛМУР успешно применялась для описания вязкости при разрушении высокосшитых и упрочненных эпоксидных смол [108–112] (см. главу 26). Однако упрочненные каучуком термопласты проявляют тенденцию к сильному течению перед разрушением, при котором для осуществления точного измерения ударной вязкости необходимо знать параметры разрушения после завершения течения, такие как J_c и w_e . Оценка вязкости разрушения с помощью J -интеграла широко использовалась при испытаниях упрочненных каучуком смесей [5, 23, 35–49, 51–54] в последние годы.

Нэйр с сотр. [42, 43] показали, что метод J -интеграла является полезной процедурой для раскрытия роли каучуков, жестких полимеров и волокон в двух полимерных смесях типа жесткий–жесткий, а именно смесях нейлон-66 и АБС, и нейлон-66 и САН. Оттерсон с сотр. [113, 114] применяли модифицированный метод J -интеграла, разработанный Кимом и Джо [115] для изучения влияния содержания агента компатибилизатора [113] и скорости нагружения [114] на кривую J_R для смеси нейлон-6-АБС.

Чанг с сотр. также исследовали вязкость разрушения серии упрочненных пластиков, в том числе УПС [116], АБС [44], ПК–АБС [48, 49, 117] и ПК–ПБТ [45]. Они применяли метод гистерезиса для измерения ударной вязкости при инициации трещины. Физическая основа метода состоит в том, что в момент начала роста трещины происходит резкое увеличение энергии гистерезиса (G) в отличие от плавного подъема G из-за вязкоупругих и неупругих деформаций в зоне вершины трещины. Если построить график зависимости энергии гистерезиса или гистерезисного отношения ($GO = G/U$) в зависимости от смещения (здесь U — работа, произведенная при смещении), то получаются две линии линейной регрессии для инициации первичной трещины [118, 119] и роста трещины соответственно. Точка пересечения (смещение) двух этих линий служит для определения J_{Ic} [44, 45, 48, 49, 116, 117]. Утверждалось, что этот метод дает величины J_{Ic} , сравнимые с такими же величинами, полученными по стандарту *ASTM E813-81*, но они значительно ниже величин, которые получаются при применении стандарта *ASTM E813-87* с линией затупления, отступающей на 0,2 мм. Сложность этого метода, однако, состоит в том, что не всегда возможно определить точно точку, в которой линия гистерезиса, отвечающая изменению в первичной трещине, переходит в резкий подъем из-за начала роста трещины. Здесь всегда присутствует элемент произвольности, поскольку неясно, какие данные следует включать в регрессионный анализ каждой из линий.

Не все полимерные смеси проявляют явное изменение энергии гистерезиса при переходе от первичной трещины к росту трещины. В дальнейшем необходимо устранить эту неоднозначность в методике, прежде чем широко применять ее в качестве альтернативного метода, характеризующего ударную вязкость.

1. Описание вязкости разрушения смесей ПА-66–ПП–СЭБС-*g*–МА с помощью *J*-интеграла

а. Эксперимент. Материалами в опытах по изучению вязкости при разрушении смесей ПА-66–ПП–СЭБС-*g*–МА с помощью *J*-интеграла служили новые смеси ПА-66 и ПП, модифицированные смесью привитого ангидрида малеиновой кислоты (малеинового ангидрида, МА) и непривитого стирол-этилен-бутилен-стирола (СЭБС). Материалы одновременно смешивались в сухом виде при весовом соотношении 75/25 ПА-66/ПП, плюс 20 %вес. смеси СЭБС–СЭБС-*g*–МА с содержанием от 0 до 100 %вес. СЭБС-*g*–МА (пять различных уровней). ПА-66 (*Vydyne* 21) был предоставлен *Monsanto Chemical Company* (США), а ПП (*Propathene GSE52*) — компанией *ICI Australia*. Триблок-сополимер СЭБС (*Kraton G1652*) и его малеинизированная версия (*Kraton F1901X*) были предоставлены компанией *Shell Chemical*. Соединение смесей ПА-66–ПП с 20 %вес. смеси СЭБС–СЭБС-*g*–МА осуществлялось в двухшнековом экструдере с большой скоростью сдвига (*Werner & Pfleiderer ZSK 30*) в температурном диапазоне от 260 до 280 °С (в зависимости от содержания нейлона) с последующим литьем под давлением (*Boy 22S Dipronic*). Все материалы перед смешением подвергались сушке при пониженном давлении в вакуумном термощкафу при температуре 60 °С и в обычной печи перед литьем под давлением полосок толщиной 6 мм.

J-интеграл вязкости при разрушении определялся на образцах с надрезом при глубоком трехточечном изгибе, при $0,5 < a/W < 0,65$, $S/W = 4$; размер образцов был 82×126×6 мм. Подготовительные процедуры для получения надрезов и первичных трещин были аналогичны таковым, примененным к усиленным ЖКП смесям ПБТ–ПК. После нагружения образцов со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре до заданного значения образцы разгружались и погружались в ванну с жидким азотом на время не менее 0,25 ч, а затем подвергались быстрому разрушению. Стабильный рост трещины Δa измерялся с помощью стереомикроскопа (*WILD Heerbrugg*), и *J* определялся по уравнению (20.16). Данные для кривой J_R подбирались в соответствии со степенным законом согласно стандарту *ASTM E813-87*. Начальная ударная вязкость J_c определялась по точке пересечения кривой J_R – Δa при отступе линии затупления 0,2 мм. Для сравнения был также применен анализ данных по *ASTM E813-81*, и J_c измерялся по пересечению линии линейной регрессии и линии затупления вершины трещины.

б. Результаты и обсуждение. Кривая J_c , полученная по *ASTM E813-87* и показанная на рис. 20.12, отражает кривую пластичного растяжения [120], приведенную на рис. 20.13. Максимальная ударная вязкость достигается при прививке 0,92% МА на СЭБС, и это примерно в 2,5 раза выше, чем ударная вязкость немалеинизированной смеси, и в шесть раз выше, чем результат для смеси СЭБС с максимальной прививкой МА. Анализ *J*-интеграла по стандарту *ASTM E813-81* показывает похожий результат в отношении повышения ударной вязкости, но дает меньшие величины ударной вязкости (рис. 20.12). Высокая пластичность смеси СЭБС с 0,92% привитого МА обуслов-

лена способностью диспергированных частиц пластично деформироваться с матрицей, прежде чем произойдет отрыв на межфазной границе. Однако эти механизмы деформации весьма ограничены в смесях СЭБС с большим содержанием привитого МА [121], потому что другая морфология приводит к низким значениям ударной вязкости.

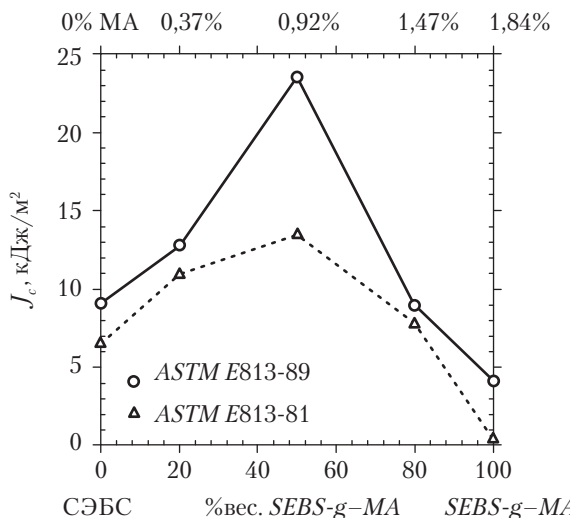


Рис. 20.12. Измерение вязкости разрушения с помощью J -интеграла смесей 75/25 ПА-66–ПП, модифицированных сополимерами СЭБС с различной степенью прививки МА. Суммарное содержание СЭБС (непривитого и привитого) составляло 20 %вес. Величины J -интеграла для начальной ударной вязкости определялись по стандартам ASTM E813-87 и ASTM E813-81

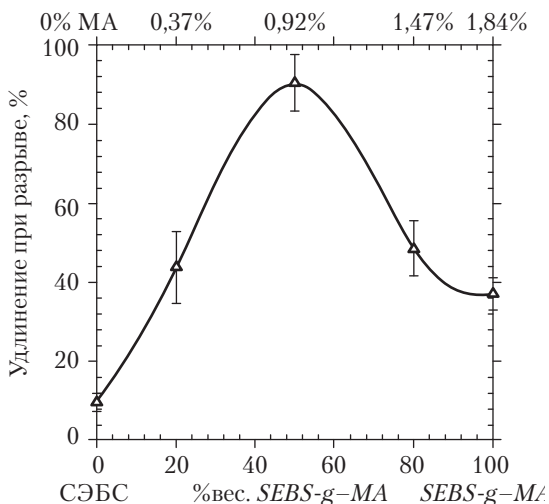


Рис. 20.13. Пластичное растяжение смесей 75/25 ПА-66–ПП, модифицированных сополимерами СЭБС с различной степенью прививки МА

В. Удельная необходимая работа разрушения ударопрочненных жестко-жестких смесей

1. Смесей ПК-ПБТ. Ву с сотр. [7] применяли метод НРР для изучения ударной вязкости при разрушении и механизмов ее повышения в смесях ПК–ПБТ в зависимости от состава смеси. Они нашли, что смеси 60/40 ПК–ПБТ показывают самые высокие значения w_c . Достигнутая ударная вязкость составляла 16 кДж·м⁻² для образцов толщиной 3,2 мм, но несколько уменьшалась при увеличении толщины листа до 6,4 мм [7]. Для смеси этого состава был найден необычный механизм повышения ударной вязкости. С помощью ТЭМ было обнаружено, что домены ПК стабилизировали растущие мельчайшие трещины, возникающие в поле трехосного напряжения вершины трещины. Механизм разрыва-кавитации имел место на межфазной границе ПК–ПБТ, и он стимулировал сдвиговое течение в фазах ПК и ПБТ. Этот механизм поглощает огромное количество энергии до начала роста трещины. Еще более важно, что домены ПК также соединяли края трещины после инициации трещины. Этот эффект вызывал появление большой зоны пластического разрушения в вершине трещины и, следовательно, стимулировал высокое сопротивление развитию трещины.

Хашеми [80] также применял методологию НРР для изучения влияния геометрии и размера образца и скорости деформации на процесс разрушения смеси ПК–ПБТ. Он пришел к выводу, что w_c не зависит от всех этих переменных параметров опыта.

2. Смесей ПА-6–ПП–СЭБС-g–МА. Хейно с сотр. [122] использовали метод НРР для получения необходимого и ненужного компонентов полной работы разрушения w_c и w_p для изделий из смесей ПА-6–ПП, содержащих компатибилизатор СЭБС-g–МА, полученных литьем под давлением. Было показано, что процедура определения НРР может успешно применяться к упрочненным полимерным смесям, подвергнутым литью под давлением. Хотя необычно высокая поверхностная деформация может влиять на измерение НРР [122], этот эффект, зависящий от условий проведения испытания, обычно можно обнаружить на «хвосте» кривой зависимости нагружения от смещения точки приложения нагрузки.

В оставшейся части этого подраздела мы покажем эквивалентность метода НРР и подхода через J -интеграл для описания поведения при разрушении смеси ПА-6–ПП–СЭБС-g–МА.

а. Эксперимент. Смесей ПА-6–СЭБС-g–МА были изучены при наличии и отсутствии дисперсной фазы ПП. Ошинский с сотр. [123, 124] сообщали, что смесь нефункционализированного (*Kraton G1652*) и функционализированного (*Kraton FG 1901X*) СЭБС при 20/80 %вес. является мощным усилителем ударной вязкости нейлона-6 в условиях ударного испытания. Повышение ударной вязкости было отнесено за счет хорошо сбалансированного размера частиц каучука при наличии привитого МА. Этот состав смеси СЭБС и СЭБС-g–МА мы ниже будем называть просто СЭБС-g–МА, если не будет оговорено иное. Материалы смешивались в сухом виде для состава 80/20 нейлон-6/ПП [123] и отдельно нейлона-6 при добавлении к 20 %вес. СЭБС-g–МА. Нейлон-6 (*Ulramid B35*) был предоставлен *BASF*, а ПП (*Propathene GSE52*) — *ICI Australia*. Как малеинизированный, так и немалеинизиро-

ванные СЭБС были получены от *Shell Chemical*. Смешение и гранулирование осуществлялись так же, как в описанной выше процедуре приготовления смесей ПА-66–ПП–СЭБС-*g*-МА при 240 °С. Гранулы перерабатывались литьем под давлением в образцы трех различных типов: лопатки толщиной 3 мм для испытаний на растяжение, образцы в геометрии *SENB* (82×12,6×6 мм) и геометрии *DENT* (164×40×3 мм) для испытаний по определению J_c и HRR. Анализ HRR для образцов *DENT* осуществлялся с помощью уравнения (20.22), а J_c определялся для образцов *SENB* путем линейной экстраполяции экспериментальных данных на нулевой рост трещины (без пересечения с линией затупления).

б. Результаты и обсуждение. Кривые P – u смесей ПА-6–СЭБС-*g*-МА с дисперсной фазой ПП и без таковой проявляют геометрическое сходство при росте трещины для всех длин перемычек. В отличие от результатов Хейно с сотр. [122], поверхностной деформации не наблюдалось. На рис. 20.14 показана удельная полная работа разрушения w_f в зависимости от длины перемычки l для двух смесей. Обе серии проявляют замечательную линейность; однако некоторые данные попадают в смешанный режим при $l < W/3$. Подстановка w_e в уравнение (20.24) показывает, что требование по толщине для ударной вязкости при плоскостной деформации не удовлетворяются. Бай и Май [53], однако, предполагали, что требование по толщине для ударной вязкости может быть менее строгим для этих смесей. Таким образом, используется рекомендация протокола *ESIS* для определения того, имеет ли место переход плоскостное напряжение–плоскостная деформация из-за пластического ограничения надреза. Однако все величины площади сечения нетто σ_n лежат чуть выше $1,15 \sigma_y$, где σ_y — одноосное растягивающее напряжение; явного перехода не наблюдается. Величины w_e , полученные на рис. 20.14, поэтому являются величинами для плоскостного напряжения, характерными для листов толщиной 3 мм. Заметим, что величины w_e для обеих смесей ПА-6–СЭБС-*g*-МА не чувствительны к дисперсной фазе ПП.

На рис. 20.15 показаны кривые J_R для смесей ПА-6, модифицированных СЭБС-*g*-МА, при наличии и отсутствии дисперсного ПП. Данные получены на образцах толщиной 6 мм с использованием геометрии *SENB*; измерения проводились на серии образцов. Критические величины J_c намного меньше, чем таковые, полученные при условиях плоскостного напряжения, что видно по величине w_e на рис. 20.14. Проверка требования по толщине для ударной вязкости при плоскостной деформации показывает, что обе величины J_c очень близки к истинным величинам плоскостной деформации, обозначенным J_{Ic} . При плоскостной деформации условия роста трещины, контролируемого J -интегралом, величина dJ/da может рассматриваться как свойство материала, которое не зависит от геометрии образца и конфигурации нагружения. Если пренебречь толщиной листа, то можно ожидать такой же величины dJ/da для геометрии *DENT*. Следовательно, мы можем воспользоваться уравнением (20.26) для оценки $\beta w_p (= 1/4 dJ/da)$ образцов в геометрии *DENT*. Тогда величины βw_p составляют 12,85 и 12,58 МДж/м³ для 80/20 ПА-6–СЭБС-*g*-МА и 80/20 ПА-6–ПП–СЭБС-*g*-МА соответственно, тогда как измеренные величины на рис. 20.14 составляют 12,39 и 12,54 МДж/м³ соответственно. Отличное согласие, однако, может быть случайностью, поскольку мы допустили, что βw_p не зависит от толщины листа [52] и от того, находится ли вершина трещины в условиях плоскостного напряжения или

плоскостной деформации [79]. Суть проблемы состоит в том, является ли величина dJ/da действительно независимой от толщины, и этот пункт должен быть в дальнейшем проверен. В табл. 20.2 собраны данные по прочностным свойствам ПА-6, модифицированных СЭБС-*g*-МА при наличии и отсутствии дисперсной фазы ПП.

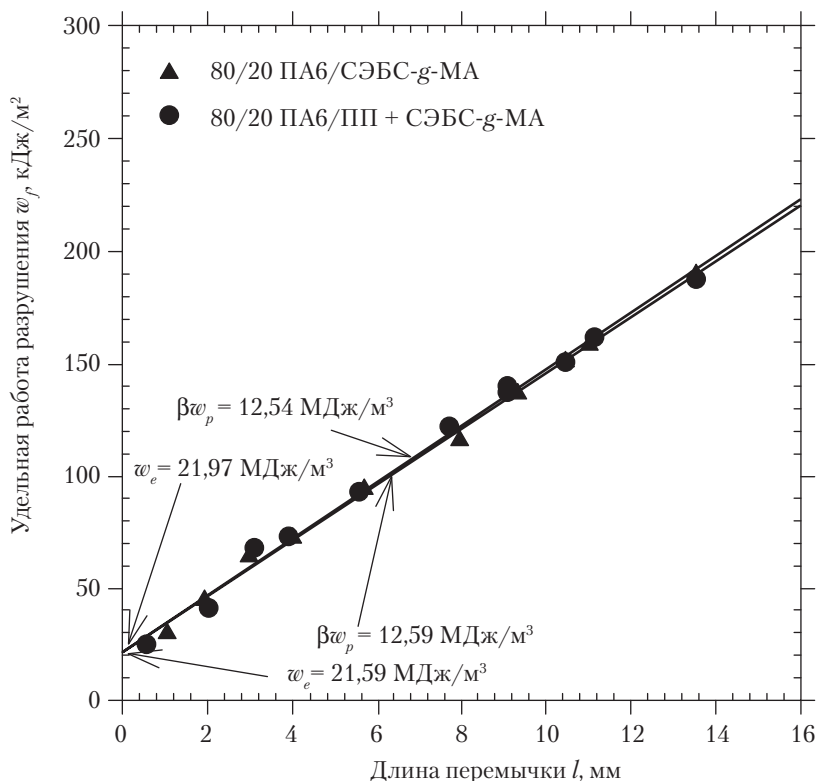


Рис. 20.14. Удельная работа разрушения w_f смесей 80/20 ПА-6–СЭБС-*g*-МА и 80/20 ПА-6–ПП, модифицированных 20 %вес. СЭБС-*g*-МА, в зависимости от длины перемычки l

Таблица 20.2. Необходимая работа разрушения смесей ПА-6–ПП, модифицированных СЭБС

	80/20 ПА-6–СЭБС- <i>g</i> -МА	80/20 ПА-6–ПП + СЭБС- <i>g</i> -МА
σ_y , МПа	35,05	30,27
$1,15 \sigma_y$, МПа	40,31	34,81
w_e , кДж/м²	21,59	21,97
βw_p , МДж/м³	12,39	12,54
J_{Ic} , кДж/м²	8,8	9,4
$\frac{dJ}{da} \Big _{\Delta a = 1 \text{ мм}}$, МДж/м³	51,39	50,33

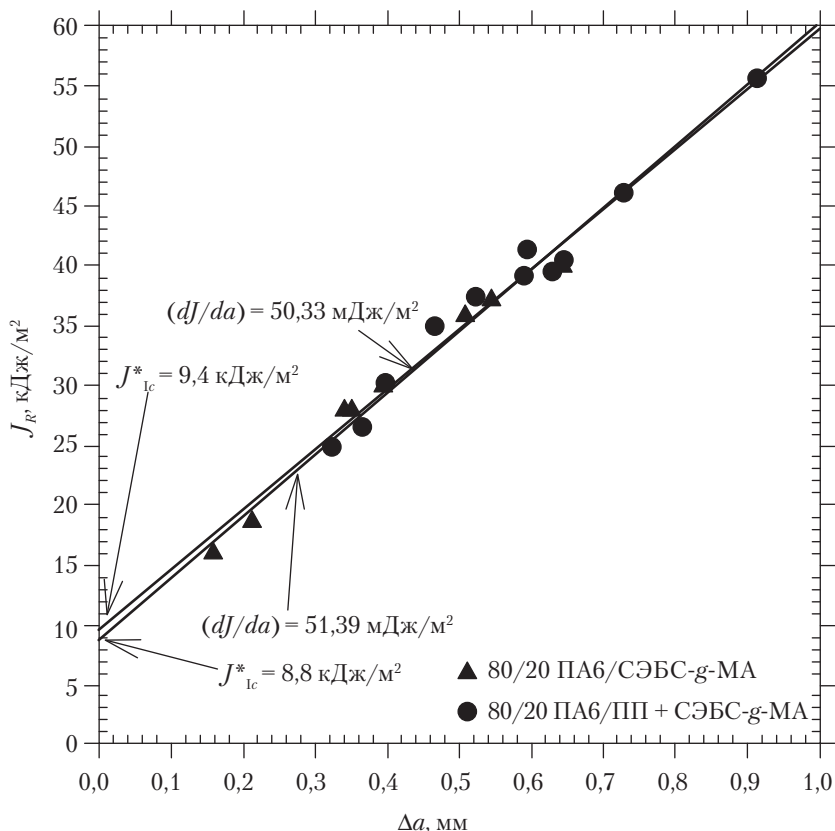


Рис. 20.15. Кривые J_R для смесей 80/20 ПА-6–СЭБС-g-МА и 80/20 ПА-6–ПП, модифицированных 20 вес.% СЭБС-g-МА, для оценки J_{Ic} при инициации трещины (при $\Delta a = 0$)

Г. Удельная необходимая работа разрушения смесей, усиленных короткими волокнами и частицами

Музакис с сотр. [87] недавно применили метод НРР для описания разрушения композитов ПП–стеклянные шарики–СЭБС. Образцами СЭБС служили материалы с коммерческими названиями *Kraton G1652* и *FG 1901X*, которые уже упоминались выше. Для измерения w_f по кривым нагрузка–прогиб использовались образцы *DENT*, а результаты анализировались по уравнению (20.22). При введении в матрицу ПП стеклянных шариков имела место выраженная пластическая деформация. Было найдено, что w_e возрастала при увеличении количества каучукового модификатора. Однако СЭБС с привитым МА изменял морфологию композита и резко снижал величину w_p , которую можно было рассчитать из пластического объема. Ввиду трудности идентификации роста трещины в композитах ПП–стеклянные шарики–

ки, метод J -интеграла был неприменим. Метод НРР предоставляет альтернативное средство для описания разрушения. Подробные сведения об обработке, определении характеристик и применении полимерных смесей, усиленных стеклянными волокнами, содержатся в главе 31.

1. Смеси ПА-66–ПП–СЭБС-*g*-МА, упрочненные короткими стеклянными волокнами

а. Эксперимент. Материалы матриц, используемые в смесях ПА-66–ПП–СЭБС-*g*-МА, усиленных короткими волокнами (*SGFR*) были такими же, как при использовании неусиленных смесей ПА-66–ПП–СЭБС-*g*-МА. Короткие стеклянные волокна (6 мм длиной и 13 мкм диаметром) предварительно смешивались с сухой матричной смесью в соотношении стекло–полимер 20/80 (все составы даны в %вес.). Усиленные волокнами смеси ПА-66–ПП–СЭБС высушивались при температуре 80°C в вакуумном термощкафу при пониженном давлении, а затем при температуре от 280 до 285 °C приготавливался композит. Гранулы перерабатывались в прямоугольные бруски литьем под давлением при температуре 260 °C.

Для проверки эквивалентности w_e и J_e была выбрана геометрия *SENB*. Для испытаний НРР образцы с надрезом с различной длиной перемычки готовились механическим способом с помощью алмазной пилы; первичные трещины в диапазоне $0,10 < a/W < 0,88$ готовились введением нового бритвенного лезвия в вершину надреза и постукиванием по нему. Также определялась ударная вязкость по J -интегралу с применением той же самой геометрии *SENB*, но отношение a/W ограничивалось до величины 0,5 и 0,65 [30], а S/W устанавливалось на 4 ($L = 82$ мм, $W = 12,6$ мм и $B = 5,8$ мм).

б. Результаты и обсуждение. В табл. 20.3 собранные данные по w_{le} , J_{le} , βw_p и dJ/da для смесей *SGFR* ПА-66–ПП, модифицированных в различной степени малеинизированным СЭБС. Напомним, что различные уровни прививки МА достигались смешением нефункционализированного СЭБС (содержание МА 0% МА) с функционализированным СЭБС-*g*-МА (содержание МА 1,84%) (см. раздел 3.2 настоящей главы). Для всех смесей *SGFR* были получены хорошие линии линейной регрессии между w_f и I (см. рис. 20.16), что указывает на то, что W_p в удовлетворительной степени пропорциональны I^2 .

Таблица 20.3. Вязкость разрушения смесей *SGFR* 75/25 ПА-66–ПП с СЭБС-*g*-МА

Содержание МА, %	<i>ASTM E813-87</i> $J_{0,2}$, кДж/м ²	Линейная экстраполяция для получения J_{le} , кДж/м ²	dJ/da , МДж/м ³	Удельная необ- ходимая работа разрушения w_{le} , кДж/м ²	βw_p , МДж/м ³
0	нет данных	нет данных	нет данных	4,4	0,47
0,37	12,1	10,8	5,70	9,6	1,02
0,92	8,0	7,6	4,40	6,2	0,90
1,47	4,8	4,4	4,10	3,6	0,86
1,84	7,1	7,1	2,00	6,9	0,47

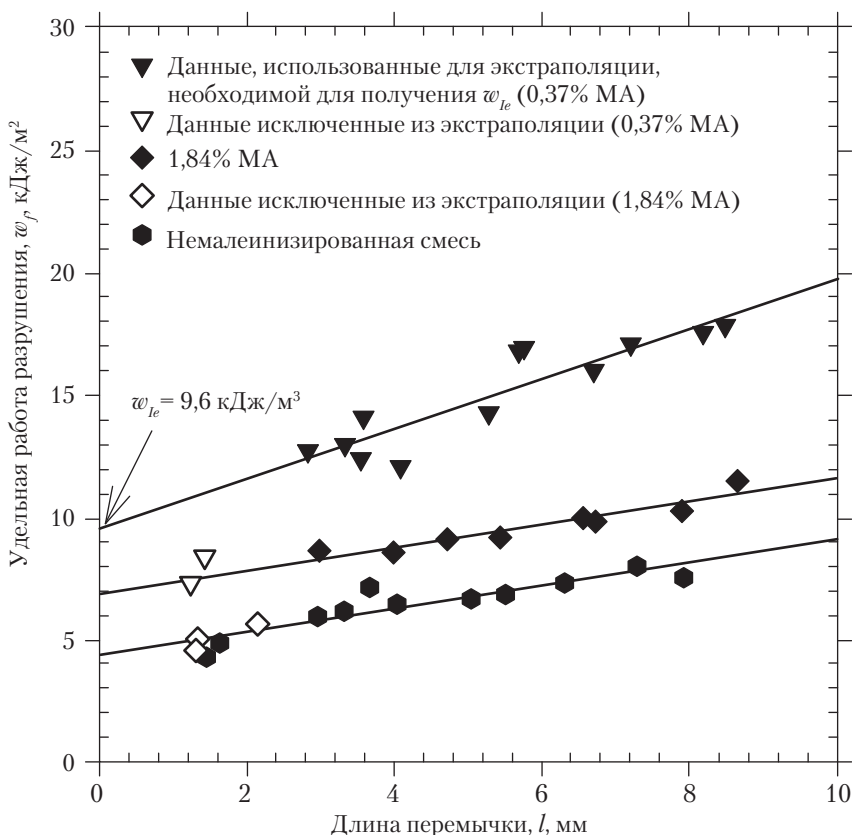


Рис. 20.16. Удельная работа разрушения w_f смесей SGFR 75/25 ПА-66-ПП, модифицированных сополимерами СЭБС с различным уровнем прививки МА в зависимости от длины перемычки l

Экстраполяция w_f на нулевую длину перемычки при уровне прививки МА 0,37 %вес. дает $w_{ie} = 9,6 \text{ кДж/м}^2$. Это число относится к величине плоскостной деформации, если критерий по толщине образца в соответствии с уравнением (20.24) удовлетворен. То есть при уровне МА 0,37% $\sigma_y = 45 \text{ МПа}$; отсюда минимальная величина B равна 5,3 мм, что меньше толщины 6 мм образцов SENB. (Подобные расчеты для других составов смеси показывают, что величины плоскостной деформации w_{ie} безусловно получаются при применении метода НРР.) Отметим, что при l меньше 2 мм в смеси с малеинизированием 0,37% две точки лежат ниже прямой. Это непосредственный результат эффекта оболочка–сердцевина в образцах термопластов с усилением короткими волокнами (SFRT), приготовленными литьем под давлением: в них поверхность имеет недостаточную концентрацию волокон [88]. Более равномерная концентрация волокон наблюдается в центральном слое при $0,2 < l/W < 0,8$. Это относится к смесям СЭБС с уровнем прививки МА 1,84%.

Отсюда следует, что необходима осторожность при применении метода НРР к смесям *SGFR*, проявляющим морфологию типа оболочка–сердцевина. Данные НРР для образцов, в которых доминирует эффект оболочки, не должны учитываться при анализе, основанном на уравнение (20.22). Иначе будут получены неверные значения w_e , поскольку величина w_f для очень малых перемычек вблизи свободной поверхности образца не является представительной в отношении процесса разрушения в центре пластинки.

На рис. 20.17 показаны кривые J – R для малеинизированных смесей *SGFR* ПА-66–ПП. Очевидно, что величина J_{ic} , полученная при использовании серии образцов с экстраполяцией на нулевую длину перемычки (то есть 10,8 кДж/м²) находится в очень хорошем согласии с величиной w_{ic} , полученной методом НРР (9,6 кДж/м²) (см. табл. 20.3). Процедура *ASTM E813-87* с линией отступа 0,2 мм дает $J_{ic} = 12,1$ кДж/м², что немного превышает приведенные выше значения и не является истинной величиной инициации трещины, как обсуждалось ранее [52, 53]. Тем не менее, различие для этих смесей *SGFR* не слишком значительное.

Для смеси *SGFR* ПА-66–ПП с немалеинизированным СЭБС было невозможно использовать метод J -интеграл с измерением серии образцов для оценки вязкости при разрушении от плоскостной деформации: не определяется ни зона индуцированного напряжением побеления, ни стабильный рост трещины. То есть метод НРР является более мощной процедурой для описания ударной вязкости для образцов *SFRT*, что видно на рис. 20.16.

В табл. 20.3 проведено сравнение данных по βw_p для всех смесей *SGFR*, и можно видеть, что эти величины уменьшаются с повышением уровня МА. Интересно, что βw_p для смесей с малеинизированием 0 и 1,84% одинаковы, что указывает на низкое поглощение пластической энергии вне зоны развития разрушения. При сравнении величин dJ/da с величинами βw_p для смесей, получается постоянное отношение, равное приблизительно 4. Используя уравнение (20.25), мы показали, что это отношение равно 4 при геометрии *DENT* и *DCNT*, но равно 2 при геометрии *DSEN*. Подобный расчет для образцов *SENB*, использовавшихся в этих испытаниях, также давал отношение 2. Однако экспериментальные результаты показывают, что коэффициент поправки на форму зоны пластической деформации, равный 3 в геометрии *SENB* (от эллиптической до круговой), не такой, как в геометрии *DSEN* (треугольной), но близок к величине для геометрии *DENT* (круговой). Следовательно, при одинаковых длинах перемычек βw_p для геометрии *SENB* меньше, чем для геометрии *DSEN*, и ближе к величине для геометрии *DENT*. Таким образом, отношение должно стремиться к 4, а не к 2, что и показывают эти результаты. Теоретическое обоснование для этих выводов, однако, еще не получено.

IV. Заключительные замечания

В этой главе мы представили обзор применений ЛМУР и параметров нелинейной механики разрушения (*NLFM*) для определения характеристик ударной вязкости полимерных смесей. В частности, было показано, что метод НРР применим как к хрупким,

так и пластичным смесям, в том числе к смесям, усиленным короткими стеклянными волокнами, и к случаям как квазистатического, так и ударного разрушения. Удельная необходимая работа разрушения w_e и удельное поглощение пластической работы w_p позволяют различать влияние фазовой морфологии и концентрации, молекулярной микроструктуры и ориентации, а также содержание волокон в этих упрочненных полимерных смесях. Хотя распространение концепции НРР на ударные испытания является весьма многообещающим, необходима дальнейшая работа по установлению методологии и теоретическому обоснованию оценки удельной ударной НРР.

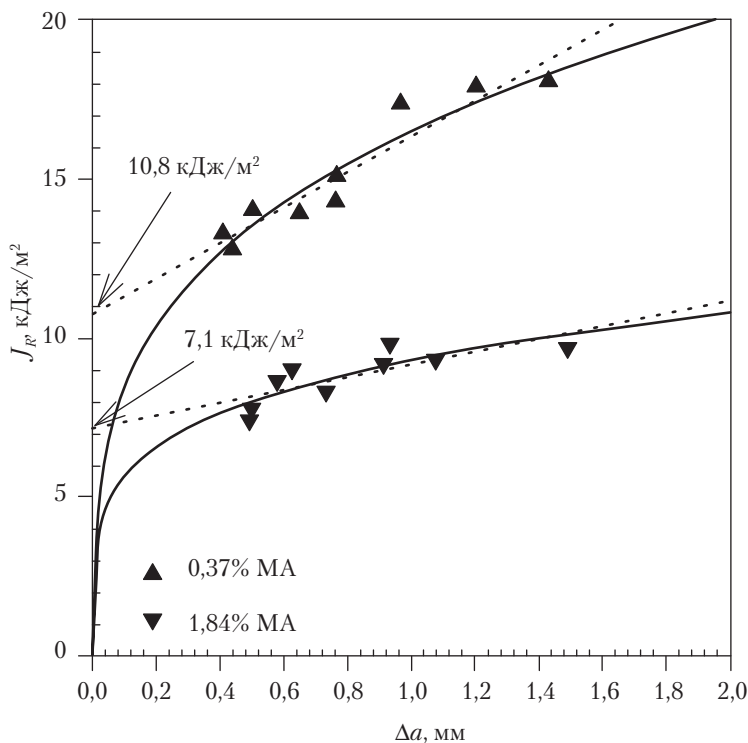


Рис. 20.17. Кривые J – R для определения J_{lc} для смесей SGFR 75/25 ПА-66–ПП, модифицированных сополимерами СЭБС с различным уровнем прививки МА. J_{lc} при инициации трещины находится при $\Delta a = 0$

V. Литература

1. J. Jancar and A.T. Dibenedetto, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1799 (1994).
2. A.M. Donald and E.J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, 17, 1765 (1982).
3. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 21, 2475 (1986).
4. H.-J. Sue and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 24, 1447 (1989).

5. D.S. Parker, H.-J. Sue, J. Huang и A.F. Yee, *Polymer*, 31, 2267 (1990).
6. B. Majumdar, H. Keskkula и D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 2127 (1994).
7. J. Wu, Y.-W. Mai и A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 29, 4510 (1994).
8. M.F. Kanninen and C.H. Popelar, *Advanced Fracture Mechanics*, Oxford University Press, New York, 1985.
9. T.L. Anderson, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
10. D. Broek, *Elementary Engineering Fracture Mechanics*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1986.
11. J.F. Knott, *Fundamentals of Fracture Mechanics*, Butterworths, London, 1973.
12. J.G. Williams, *Fracture Mechanics of Polymer*, Ellis Horwood, Chichester, United Kingdom, 1987.
13. K. Friedrich (ed.), *Applications of Fracture Mechanics to Composite Materials*, Vol. 6 of Composite Materials Series, R.B. Pipes (series ed.), Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1989.
14. J.K. Kim and Y.-W. Mai, *Engineered Interfaces in Fiber-reinforced Composites*, Elsevier Science, Oxford, 1998.
15. S.P. Shah, S.E. Swartz и C. Ouyang, *Fracture Mechanics of Concrete*, John Wiley, New York, 1995.
16. B. Cotterell and Y.-W. Mai, *Fracture Mechanics of Cementitious Materials*, Chapman & Hall, Glasgow, United Kingdom, 1996.
17. A.G. Atkins and Y.-W. Mai, *Elastic and Plastic Fracture*, Ellis Horwood, Chichester, United Kingdom, 1985.
18. H.P. Rossamanith (ed.), *Fracture Research in Retrospect*, AA Balkema, Rotterdam, The Netherlands, 1997.
19. J.E. Srawley, *Int. J. Fract.*, 12, 475 (1976).
20. D 5045-93, *Standard Test Methods for Plane Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993.
21. E 399-90, *Standard Test Method for Fracture Toughness of Metallic Materials*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990.
22. G.P. Marshall, J.G. Williams и C.E. Turner, *J. Mater. Sci.*, 8, 949 (1973).
23. J.-S. Wu, Y.-W. Mai и B. Cotterell, *J. Mater. Sci.*, 28, 3373 (1993).
24. J.-S. Wu, «Fracture Toughness and Toughening Mechanisms of Poly(butylene terephthalate)/Polycarbonate (ПБТ/PC) Blends», Ph.D. Dissertation, University of Sydney, 1994, pp. 46–101.
25. E. Plati and J.G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, 15, 470 (1975).
26. M.W. Birch and J.G. William, *Int. J. Fract.*, 14, 69 (1978).
27. J.D. Eshelby, «The Energy Momentum Tensor in Continuum Mechanics», in *Inelastic Behavior of Solids*, M.F. Kanninen, W.F. Alder, A.R. Rosenfield и R.I. Jaffee (eds.), McGraw-Hill, New York, 1970.
28. J.D. Eshelby, «The Continuum Theory of Lattice Defects», in *Solid State Physics*, Vol. III, F. Seitz and D. Turnbull (eds). Academic Press, New York, 1956.

29. J.R. Rice, *J. Appl. Mech.*, 35, 379 (1968).
30. J.R. Rice, P.C. Paris и J.G. Merkle, *ASTM STP* 536, 231, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1973.
31. J.A. Begley and J.D. Landes, *ASTM STP* 514, 1, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1972.
32. J.D. Landes and J.A. Begley, *ASTM STP* 514, 24, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1972.
33. J.D.G. Sumpter and C.E. Turner, *ASTM STP* 601, 3, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1976.
34. E 813, *Standard Test Method for J_{Ic} , A Measure of Fracture Toughness*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1987.
35. S. Hashemi and J.G. Williams, *J. Mater. Sci.*, 26, 621 (1991).
36. E.J. Moskala, *J. Mater. Sci.*, 27, 4883 (1992).
37. I. Narisawa and M.T. Takemori, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 671 (1989).
38. D.D. Huang and J.G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1341 (1990).
39. D.D. Huang, *ASTM STP* 1114, 290, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1991.
40. D.D. Huang, «Fracture-Toughness Testing of Toughened Polymers», in *Toughened Plastics I: Science and Engineering*, Advances in Chemistry Series 233, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds), American Chemical Society, Washington, DC, 1993, p. 39.
41. D.D. Huang, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2270 (1996).
42. S.V. Nair, S.-C. Wong и L.A. Goettler, *J. Mater. Sci.*, 32, 5335 (1997).
43. S.V. Nair, A. Subramaniam и L.A. Goettler, *J. Mater. Sci.*, 32, 5347 (1997).
44. M.-L. Lu, C.-B. Lee и F.-C. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1433 (1995).
45. M.-L. Lu and F.-C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1065 (1995).
46. M.-L. Lu and F.-C. Chang, *Polymer*, 36, 4639 (1995).
47. M.-L. Lu, K.-C. Chiou и F.-C. Chang, *Polymer*, 37, 4289 (1996).
48. M.-L. Lu, K.-C. Chiou и F.-C. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2289 (1996).
49. M.-L. Lu, K.-C. Chiou и F.-C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 863 (1996).
50. J.D. Landes and J.A. Begley, *ASTM STP* 560, 170, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1974.
51. W.N. Chung and J.G. Williams, *ASTM STP* 1114, 320, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1991.
52. Y.-W. Mai and P. Powell, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 29, 785 (1991).
53. J.-S. Wu and Y.-W. Mai, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2275 (1996).
54. S.-W. Kim, «Fracture Toughness Studies of Rubber-Toughened Polycarbonate», Ph.D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1993, p. 60.
55. M.L. Shiao and S.V. Nair, «The Role of Matrix on the Mechanical Behaviour of Glass-Fiber Reinforced Thermoplastic Composites», in *Frontiers of Polymer Research*, P.N. Prasad and J.K. Nigam (eds), Plenum Press, New York, 1991, pp. 505-517.
56. S.V. Nair, M.L. Shiao и P.D. Garrett, *J. Mater. Sci.*, 27, 1085 (1992).
57. S.-C. Wong, S.V. Nair, L.H. Vestergaard, L.A. Goettler и L.A. Gustafson, *Plast. Eng.*, January 1995, pp. 23-25.
58. L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, Munich, 1989, p. 10.

59. F. Martinatti and T. Ricco, *Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*,ESIS 19, J.G. Williams and A. Pavan (eds), Mechanical Engineering Publications, London, 1995, pp. 83–91.
60. F. Martinatti and T. Ricco, *J. Mater. Sci.*, 29, 442 (1994).
61. K.B. Broberg, *J. Mech. Phys. Solids*, 19, 407 (1971).
62. K.B. Broberg, *J. Mech. Phys. Solids*, 23, 215 (1975).
63. B. Cotterell and J.K. Reddel, *Int. J. Fract.*, 12, 267 (1977).
64. Y.-W. Mai and B. Cotterell, *Int. J. Fract.*, 32, 105 (1986).
65. Y.-W. Mai, *Int. J. Mech. Sci.*, 35, 995 (1993).
66. Y.-W. Mai, «Fracture Mechanics and Fracture Toughness Measurements of Polymer Blends», in *Proceedings of the International Symposium on Polymer Alloys and Composites*, Hong Kong, December 1992, C.L. Choy and F.G. Shin (eds), Hong Kong Polytechnic, Hong Kong, 1994, pp. 104–112.
67. Test Protocol for Essential work of Fracture (Version 5), European Structural Integrity Society, 5 October 1997.
68. Y.-W. Mai and B. Cotterell, *Int. J. Fract.*, 24, 229 (1984).
69. Y.-W. Mai and B. Cotterell, *Eng. Fract. Mech.*, 21, 123 (1985).
70. Y.-W. Mai, *Appita*, 36, 461 (1983).
71. Y.-W. Mai, H. He, R. Leung и R.S. Seth, «In-Plane Fracture Toughness Measurement of Paper», *Fracture Mechanics*, Vol. 26, ASTM STP 1256, 587, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.
72. S. Hashemi, *Plast. Rub. Comp. Proc. Appl.*, 20, 229 (1993).
73. S. Hashemi, *J. Mater. Sci.*, 28, 6178 (1993).
74. W.Y.F. Chan and J.G. Williams, *Polymer*, 35, 1666 (1994).
75. S. Hashemi, *J. Mater. Sci.*, 32, 1563 (1997).
76. G. Levita, L. Parisi, A. Marchetti and L. Bartolommei, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2534 (1996).
77. G. Levita, L. Parisi и S. McLoughlin, *J. Mater. Sci.*, 31, 1545 (1996).
78. J. Karger-Kocsis and T. Czigany, *Polymer*, 37, 2433 (1996).
79. A.S. Saleemi and J.A. Nairn, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 211 (1990).
80. S. Hashemi, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 912 (1997).
81. G. Levita, L. Parisi и A. Marchetti, *J. Mater. Sci.*, 29, 4545 (1994).
82. J. Karger-Kocsis and E.J. Moskala, *Polym. Bull.*, 39, 503 (1997).
83. J. Karger-Kocsis, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 203 (1996).
84. J. Karger-Kocsis and J. Varga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 291 (1996).
85. J. Karger-Kocsis, T. Czigany и E.J. Moskala, *Polymer*, 38, 4587 (1997).
86. J. Karger-Kocsis, T. Czigany и E.J. Moskala, *Polymer*, 39, 3939 (1998).
87. D.E. Mouzakis, F. Stricker, R. Mulhaupt и J. Karger-Kocsis, *J. Mater. Sci.*, 33, 2551 (1998).
88. S.-C. Wong and Y.-W. Mai, «Essential Fracture Work of Short Glass Fiber-Reinforced Polymer Blends», *Polym. Eng. Sci.*, 39, 356 (1999).
89. J. Karger-Kocsis, *Polym. Bull.*, 37, 119 (1996).
90. T. Vu-Khahn, *Trends in Polymer Science*, 5, 356 (1997).
91. C.R. Bernal and P.M. Frontini, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1705 (1995).
92. P.M. Frontini, private communication, March 1998.
93. L. Fasce, P.M. Frontini, C. Bernal и Y.-W. Mai, «On the Impact Essential work of Fracture

- of Ductile Polymers», in *Proc. Structural Integrity and Fracture: Australian Fracture Group Symposium*, 21 September 1998, Melbourne, Australia.
94. G. Wildes, H. Keskkula и D.R. Paul, *Polymer*, 1998, submitted for publication.
 95. C.S. Brown and A.T. Alder, «Blends Containing Liquid Crystalline Polymers», in *Polymer Blends and Alloys*, M.J. Folkes and P.S. Hope (eds), Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, Glasgow, United Kingdom, 1993, p. 195.
 96. D. Dutta, H. Fruitwala, A. Kohli и R.A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1005 (1990).
 97. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 410 (1987).
 98. P.R. Subramanian and A.I. Isayev, *Polymer*, 32, 1961 (1991).
 99. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 532 (1990).
 100. K.G. Blizard, C. Federici, O. Federico и L.L. Chapoy, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1442 (1990).
 101. J.X. Li, S. Silverstein, A. Hiltner и E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1531 (1992).
 102. R.A. Weiss, W. Huh и L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 684 (1987).
 103. A.I. Isayev and M.J. Modic, *Polym. Compos.*, 8, 158 (1987).
 104. R.A. Weiss, W. Huh и L. Nicolais, «Rheology and Properties of Self-Reinforcing Polymer-Liquid Crystalline Polymer Blends», in *High Modulus Polymers*, A.E. Zachariades and R.S. Porter (eds), Marcel Dekker, New York, 1988, p. 145.
 105. K.G. Blizard and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 673 (1987).
 106. S.-C. Wong, Y.-W. Mai и Y. Leng, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 156 (1998).
 107. D.R. Ireland, «Procedures and Problems Associated with Reliable Control of the Instrumented Impact Test», in *Instrumented Impact Testing*, ASTM STP 563, 3, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1974.
 108. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 26, 3828 (1991).
 109. H.-J. Sue, E.I. Garcia-Meitin, D.M. Pickelman и P.C. Yang, «Optimisation of Model-I Fracture Toughness of High Performance Epoxies by Using Designed Core-Shell Rubber Particles», in *Toughened Plastics I: Science and Engineering*, Advances in Chemistry Series 233, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds), American Chemical Society, Washington, DC, 1993, p. 259.
 110. H.-J. Sue, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 275 (1991).
 111. A.J. Kinloch, M.L. Yuen и S.D. Jenkins, *J. Mater. Sci.*, 29, 3781 (1994).
 112. B. Geisler and F.N. Kelley, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 177 (1994).
 113. D.M. Otterson, B.H. Kim и R.E. Lavengood, *J. Mater. Sci.*, 26, 1478 (1991).
 114. D.M. Otterson, B.H. Kim и R.E. Lavengood, *J. Mater. Sci.*, 26, 4855 (1991).
 115. B.H. Kim and C.R. Joe, *Eng. Fract. Mech.*, 34, 221 (1989).
 116. C.-B. Lee, M.-L. Lu и F.C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1867 (1993).
 117. M.-L. Lu and F.C. Chang, *Polymer*, 36, 2541 (1995).
 118. F.-C. Chang and H.-C. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1025 (1991).
 119. F.-C. Chang and H.-C. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 2195 (1993).
 120. S.-C. Wong and Y.-W. Mai, *Key Eng. Mater.*, 137, 55 (1998).
 121. S.-C. Wong and Y.-W. Mai, *Polymer*, 40, 1553 (1999).
 122. M. Heino, P. Hietaoja, J. Seppala, T. Harmia и K. Friedrich, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 2209 (1997).
 123. A.J. Oshinski, H. Keskkula и D.R. Paul, *Polymer*, 33, 268 (1992).
 124. A.J. Oshinski, H. Keskkula и D.R. Paul, *Polymer*, 33, 284 (1992).

21. Определение стойкости к удару с помощью стандартных эмпирических испытаний

К.Б. Бакнелл

I. Для чего нужны эмпирические испытания?

Соппротивление разрушению является серьезным требованием во многих применениях пластмасс — требованием, которое в значительной степени стимулирует разработку новых полимерных смесей. Однако разрушение — это сложный процесс, включающий непрерывную и эволюционирующую последовательность механических и термических взаимодействий в различных зонах, окружающих вершину трещины, а также пространство между телом с трещиной и окружающей его средой. Ввиду этой сложности, имеются очевидные трудности в определении единственной скалярной величины, которая представляла бы поведение материала при разрушении. В отличие от тестирования общих характеристик материала (например, измерения плотности), все прочностные испытания являются существенно структурными. Результаты зависят, среди прочего, от размеров и геометрии (формы) образца.

Одно из решений этой проблемы предоставляет механика линейно-упругого разрушения, которая рассматривается в главе 20. В ней выбирается частный тип геометрии, возникающей при осуществлении глубокого, острого надреза в толстом образце для получения максимальной степени пространственного ограничения при течении, и внимание фокусируется на условиях инициации трещины из вершины надреза. Этот подход имеет очевидные преимущества, поскольку он дает оценку всем материалам при близких условиях, когда они проявляют наименьшую возможную ударную вязкость. Поскольку это позволяет инженерам рассчитывать минимальные напряжения, при которых трещина может распространяться в данном компоненте, механика разрушения является необходимым инструментом конструирования в области критических применений, таких как сосуды давления и авиационные

конструкции класса I, в которых последствия разрушения могут быть крайне серьезными.

Проблема, с которой сталкивается индустрия пластмасс, иная. В большинстве применений жестких полимеров последствия разрушения далеки от катастрофических, и имеется необходимость сбалансировать сопротивление разрушению с другими факторами, в особенности с весом и стоимостью. Например, кейс должен выдерживать разумный уровень небрежного обращения, но при этом быть нетяжелым и не слишком дорогим. В этом применении тестирование изделия предоставляет самую полную информацию о его функциональных свойствах. Однако невозможно проводить испытания всех возможных для данного применения материалов, и испытанию изделия должно поэтому предшествовать подбор материала на основе данных стандартных испытаний. Измерения в механике линейно-упругого напряжения, которые обнаруживают серьезные недостатки даже при испытании ударной вязкости поликарбоната — наиболее жесткого из жестких полимеров, отнюдь не идеальный источник таких данных.

Ввиду необходимости определения всех характеристик процесса разрушения, а не просто самый худший вариант, удивительно, что индустрия пластмасс продолжает использовать набор различных тестов для измерения ударной вязкости. Среди этих тестов наиболее широко применяемым является, безусловно, ударные испытания образцов с надрезом по Шарпи и по Изоду, которые просты в исполнении, но сложны в приложении к инженерному конструированию. В своей самой общей форме, как устанавливается различными организациями в области стандартизации, они дают полуколичественную основу для выбора материала. Тесты могут использоваться либо для сравнения имеющихся материалов, либо для оценки улучшающих изменений в опытных составах, в том числе в составах смесей. Однако всегда необходимо помнить об ограничениях — это относится в равной мере и к другим стандартным эмпирическим методам оценки ударной вязкости.

Стандартные эмпирические тесты имеют ряд преимуществ. Во-первых, они просты в осуществлении и требуют лишь небольшой объем вычислений или анализа. При использовании приборов и высокоскоростных видеоманитофонов их можно применять для подробного изучения процесса разрушения испытываемых образцов. Далее, по сравнению с острым надрезом брусков и пластин, необходимых в методах механики разрушения, приготовление воспроизводимых образцов с закругленным надрезом является относительно простой процедурой. Однако, кроме этих преимуществ, имеется один крупный недостаток: данные по ударной вязкости, которые они предоставляют, относятся к конкретной геометрии образцов; так, их нельзя использовать для инженерного конструирования и оценок. Результаты измерений по стандартным тестам — разрывное растяжение, ударная прочность по Изоду и Шарпи, испытание падающим стержнем и другие измерения, столь широко используемые для определения ударной вязкости полимерных смесей, — не нашли своего места в руководствах по конструированию. Однако это не говорит о том, что они не дают полезной информации; в этой главе рассматривается проблема полноценного использования данных стандартных тестов, проводимых в комплексе с дополнительным измерительным оборудованием и теоретическим анализом. Испытания ударной

вязкости представлены в четырех аспектах: растяжение, изгиб брусков без надреза, изгиб брусков с надрезом и разрушение дисков.

II. Испытания на растяжение

А. Меры ударной вязкости

Из всех стандартных методов измерения сопротивления разрушению самым простым в проведении и анализе результата является испытание на растяжение. Три стандарта *ASTM* определяют условия для испытаний этого типа — при умеренной, высокой и ударной скоростях соответственно [1–3]. Образцы имеют параллельную калиброванную часть прямоугольного сечения и утолщения по краям, чтобы фиксировать их в зажимах, которые расходятся в противоположные стороны с постоянной скоростью. В большинстве крупных лабораторий имеются контактные или дистанционные экстензометры, которые служат для измерения расстояния L между двумя точками на длине испытуемой части с площадью начального поперечного сечения A_0 ; при этом узел нагружения записывает приложенную силу F . Более современное оборудование включает компьютер для записи и анализа результатов, которые обычно представляются в виде графиков зависимости расчетного напряжения $\sigma (= F/A_0)$ от номинальной деформации $\epsilon (= \Delta L/L_0)$. Истинное напряжение σ^* , которое определяется как F/A , где A — площадь текущего сечения бруска, всегда выше, чем расчетное сечение, но его невозможно рассчитать, пока не будет проведено независимое измерение величины A . Для расчета модуля Юнга, расчетного напряжения и деформации при разрушении, а также работы разрушения никакой дополнительной информации не требуется.

Из перечисленных величин работа разрушения на единицу объема w_v дает наиболее эффективную меру ударной вязкости в пластичном материале, если обеспечены надлежащие меры предосторожности. При определении w_v подразумевается допущение о том, что растяжение до разрыва ϵ_b является воспроизводимым собственным свойством материала при выбранных условиях испытания, и что правильная работа разрушения на единицу объема может быть получена интегрированием площади под кривой сила–растяжение. Этот метод применим, только если вся часть, отслеживаемая экстензометром, будет испытывать течение и растяжение примерно в одинаковой степени до полного разрыва образца. Если течение ограничено локальной шейкой или другими областями высокой деформации, то необходим более подробный анализ данных для определения w_v .

Б. Локализация деформаций

Общепризнано, что расчет деформации, исходя из процента удлинения, который измеряется в испытании на растяжение, допустим только при малых деформациях. За пределами максимальной нагрузки (расчетный предел текучести σ_{Ty} , где индекс

TY (*tensile yield*) обозначает предел текучести при растяжении) многие полимеры образуют шейку, так что (локальная) осевая деформация заметно изменяется вдоль длины испытываемой части. Площадь поперечного сечения в шейке обычно ниже половины сечения в остальной испытываемой части, что означает, что материал в шейке приобретает в результате течения более чем удвоенную длину. Увеличение этой величины лучше выражается в терминах отношения растяжения A , которое для материала, деформирующегося с небольшим изменением плотности может быть записано в виде:

$$\lambda = \frac{L}{L_0} = \frac{A_0}{A}, \quad (21.1)$$

где L и L_0 — текущая и исходная длины рассматриваемого элемента соответственно.

В некоторых пластичных материалах, в особенности в полукристаллических термопластах, таких как нейлон и полипропилен, шейка распространяется в обоих направлениях, причем при постоянном приложенном напряжении до тех пор, пока она займет всю длину испытываемой части образца и дойдет до выступов образца. В этот момент нагрузка увеличивается; материал шейки с повышенной твердостью вследствие деформации растягивается дальше и, наконец, разрывается — часто при удлинении свыше 200%. В этих условиях, процент удлинения при разрыве ϵ_b и работа разрушения на единицу объема w_v являются значимыми величинами. Однако в других случаях, когда образец разрывается в шейке на значительно более ранней стадии, то есть раньше, чем шейка пройдет всю длину испытываемой части, номинальная величина ϵ_b оказывается низкой — существенно ниже способности поглощения энергии полимера.

Если материал шейки сплошной и потому не происходит значительного уменьшения плотности, (локальное) растяжение при разрыве может по-прежнему определяться из измеренной минимальной площади поперечного сечения A_{\min} с помощью уравнения (21.1). В этом случае может быть использовано построение Консидера для определения предела текучести и степени холодной вытяжки в шейке путем построения графика зависимости истинного напряжения σ^* от λ (рис. 22.1) [4, 5]. Однако течение полимерных смесей часто сопровождается внутренним когезионным разрушением через кавитацию частиц каучука, отрыва жестких включений или растрескивания матрицы, так что текущую площадь A нельзя использовать для определения λ . Хорошим примером поведения такого типа может служить ударопрочный полистирол (УПС), который течет и тянется через кавитацию частиц каучука и растрескивание матрицы с небольшим изменением площади поперечного сечения или вообще без изменений сечения (см. главу 22). Еще более сложное поведение проявляет АБС (сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол), который при комнатной температуре течет за счет сочетания кавитации частиц каучука, растрескивания и сдвигового течения, в результате чего образуется шейка при растяжении, но разрушение наступает в шейке при относительно низком растяжении (если считать к полной длине рабочего участка), как правило, около 20%.

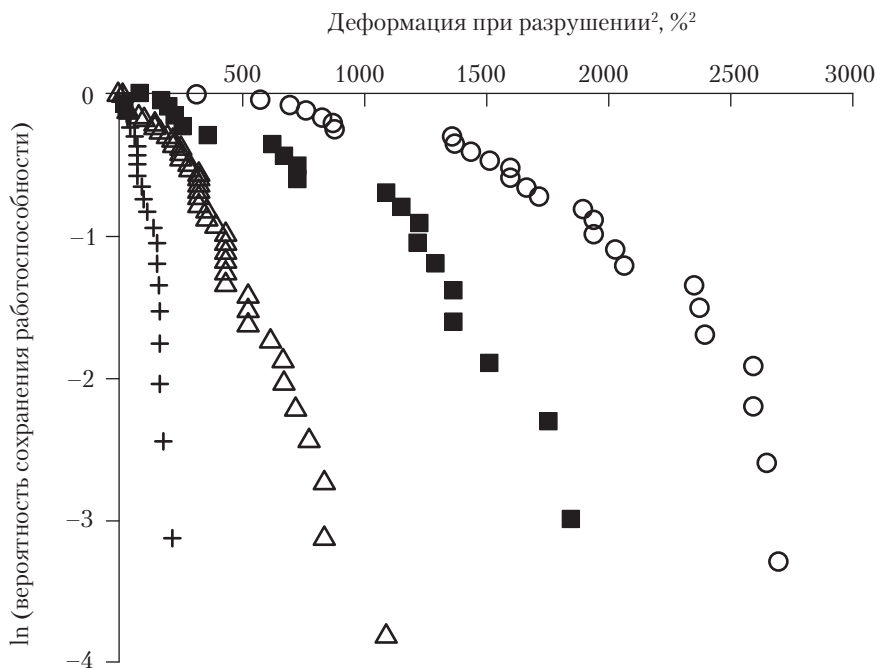


Рис. 21.1. Вероятность сохранения работоспособности P_{sv} в зависимости от деформации ползучести ϵ для четырех серий образцов УПС, подвергнутых фиксированной растягивающей нагрузке при 23 °С. Смеси содержат (+) 2%, (Δ) 4%, (\blacksquare) 6%, и (o) 8 %вес. каучука в виде частиц «салями» (см. главу 22). Все эти смеси УППС были приготовлены из одной партии УПС. Приложенные напряжения, отвечающие пределу текучести смесей, были 26,5; 22,5; 18,5 и 14 МПа соответственно [9]

В двух недавних обзорах подробно обсуждается влияние образования шейки и других явлений, связанных с течением, на скорость локальной деформации, внутренний нагрев и прочие проявления реакции пластичных полимеров на проведение испытания, причем особое внимание уделяется полимерным стеклам [6, 7]. Одной из наиболее интересных разработок было внедрение видеоэкстензометрии с компьютерным управлением для отслеживания истинных напряжений и деформаций в цилиндрическом растягиваемом образце со скругленной (типа «часового стекла») центральной частью [8]. Шейка возникала в средней точке и скорости локальной деформации поддерживались постоянными с помощью соответствующей компьютерной программы. Это устройство позволяет определять w_v при высоких скоростях растягивающей деформации, при условии контроля отсутствия образования внутренних полостей в шейке.

Различные виды локализации деформации проявляет УПС. На ранних стадиях испытания на растяжение, проведенных на этом материале, возникали полосы побеления поперек образца в плоскости, примерно нормальной к направлению

растягивающего напряжения, тем самым указывая области сильного растрескивания и кавитации частиц каучука. В идеальных условиях эти зоны стабилизируются механически фибриллированными каучуковыми частицами, действующими как деформационно-упрочненные элементы (см. главу 22); вся испытываемая часть образца становится равномерно побелевшей, и материал достигает высокого удлинения (примерно до 60%). Однако поскольку растянутые частицы каучука разрушаются при достижении критического уровня локальных деформаций [9, 10], можно наблюдать разрушение при весьма низких разрывных деформациях.

Сьердсма и Бойенс показали, что имеется корреляция между вероятностью разрушения растягиваемого образца УПС и его деформацией при растяжении, которая, фактически, не чувствительна ни к напряжению, ни к температуре [11]. Их эксперименты были проведены на больших партиях брусков, испытываемых на разрыв, при одинаковом постоянном напряжении; наблюдалось растяжение при разрыве ϵ_b для каждого бруска. Вероятность сохранения работоспособности P_{sv} при любой заданной деформации в таких испытаниях на разрыв при ползучести определялась как доля образцов, оставшихся неразорванными при этой деформации. Они обнаружили линейную зависимость $\lg(P_{sv})$ от ϵ_b^2 . В более позднем исследовании О'Коннор и Бакнелл также нашли корреляции между $\lg(P_{sv})$ и ϵ_b^x для серии материалов УПС и АБС, отличающиеся величиной показателя степени x . Они пришли к выводу, что корреляции возникают в результате разрушения перегруженных каучуковых частиц, которые обуславливают распределение Вейбулла разрушающих деформаций в АБС и УПС. Рис. 21.1 демонстрирует взаимосвязь между P_{sv} и ϵ_b^2 для четырех образцов УПС, содержащих различные концентрации частиц каучука [9]. Содержание каучука изменялось при смешении исходного УПС с чистым полистиролом в смесительном экструдере. Результаты показывают, что существует максимальное растяжение при разрыве в УПС, которое растет с увеличением содержания каучука, но одновременно работа до разрыва при натяжении часто бывает намного ниже, чем максимальная достижимая величина.

Таким образом, очевидно, что w_v — работа разрушения на единицу объема — является полезной мерой ударной вязкости пластичных полимерных смесей. Однако она достоверна только в том случае, когда разрушение имеет место при высоких деформациях и оно следует после того, как деформация захватывает всю измеренную длину испытываемой части без признаков локализации деформации в виде шейки или неравномерной внутренней кавитации.

III. Испытания на изгиб брусков без надреза

А. Упругий прогиб

Испытания на изгиб широко применяются для оценки механических свойств жестких полимеров ввиду простоты этой процедуры, описанной в *ASTM* как метод *D 790*, а также в других стандартах [12]. Гладкий брус в форме параллелепипеда просто ставится на опору двумя точками вблизи концов и подвергается трехто-

чечному изгибу посредством приложения нагрузки в средней точке, как показано на рис. 21.2, или изгибается по четырехточечной схеме с помощью двух нагружающих «носоиков», установленных симметрично на небольшом расстоянии от средней точки. Обе опоры и нагружающие «носоики» закруглены, чтобы уменьшить эффект индентирования. Из полученных данных рассчитывают прочность на изгиб или предел текучести при изгибе в зависимости от режима разрушения; также определяется «модуль изгиба».

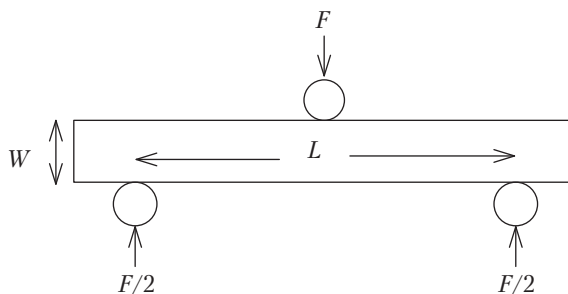


Рис. 21.2. Схема испытания на изгиб

Источники ошибок при проведении испытаний на изгиб подробно рассматривали Хип и Норманн [13]. Одним из таких источников является большой упругий прогиб, который вызывает, во-первых, появление горизонтального компонента концевой опоры, а во-вторых, укорочение опорного промежутка, когда две половинки образца поворачиваются в различных направлениях, в результате чего точки контакта испытуемого бруса и закругленных опор сближаются [14]. Другая возможная проблема возникает в толстых балках, в особенности в композитных балках, усиленных стекловолокном, где значительная дополнительная деформация может возникать из-за сдвига [15, 16]. Третья причина ошибок — это антикластическая кривизна, которая появляется, когда имеется боковое сжатие растянутой поверхности изогнутого бруса и соответствующее боковое расширение на сжатой стороне. В широких листах, подвергаемых изгибу, антикластическая кривизна предотвращается благодаря установке состояния плоской деформации в листе [16, 17]. Наконец, теория упругих балок основана на линейной упругости, тогда как полимеры проявляют значительные отклонения от линейности.

Поразительно, что величины прочности на изгиб и предела текучести полимеров, приводимые в технических паспортах промышленных изделий, обычно намного выше (иногда даже вплоть до 50%), чем соответствующие величины, полученные в испытаниях на растяжение. В это расхождение могут давать вклад названные выше ошибки, но могут также существовать и другие причины.

Изгиб производит напряжения растяжения на выпуклой, нижней поверхности бруска, которую называют областью «наружного волокна». Эти напряжения уравновешены сжимающими напряжениями на противоположной стороне. Мак-

симальное напряжение на наружном волокне имеет место в средней точке, и его можно рассчитать с помощью теории балок. Стандарт *ASTM* дает выражения для трехточечного и четырехточечного нагружений с оговоркой для балок, испытывающих большой прогиб ($>10\%$ от опорного промежутка) [12]. В наиболее часто встречающемся случае бруска под трехточечным изгибом с (относительно) малым прогибом максимальное напряжение на наружном волокне σ_{\max} задается как

$$\sigma_{\max} = \frac{3FL}{2BW^2}, \quad (21.2)$$

где F — сила, приложенная в средней точке; L — расстояние между опорами; B — ширина бруса; W — толщина бруса (между растянутой и сжатой поверхностями) (рис. 21.2).

Предельная прочность и напряжение течения получаются из расчета напряжения наружного волокна по уравнению (21.2). Строго говоря, измерения изгиба должны останавливаться, когда максимальная деформация наружного волокна $\epsilon = 6dW/L^2$ достигнет 5% (здесь d — отклонение точки нагружения с поправкой на эффект индентора). Стандарт *ASTM* рассматривает данные, полученные за пределами этой величины как некорректные, и рекомендует альтернативный тест — например, тест на растяжение — если деформация до предела текучести или до разрушения превысит 5% [12].

Хрупкое разрушение связано с низкой деформацией и поэтому испытания на изгиб, заканчивающиеся низкоэнергетичным разрушением, обычно удовлетворяют критерию *ASTM* по деформации. Наблюдаемые различия между прочностью на изгиб и прочностью на растяжение должны быть вызваны чем-то иным. Наиболее очевидным источником различий является степень анизотропии в областях, которых зарождаются волосные и более крупные трещины. Поскольку предпочтительным методом приготовления образцов для испытаний является литье под давлением, уровни молекулярной ориентации в брусках высоки на поверхностях как изгибаемых, так и растягиваемых образцов. Однако при испытаниях на изгиб трещины обязательно будут зарождаться на наружном волокне, где наложенное напряжение максимально. Напротив, в опытах на растяжение первые признаки появления малых и крупных трещин появляются в сердцевине отливки, где молекулярная ориентация низка и эффект термической усадки создает заметные внутренние напряжения, параллельные направлению длины бруска. При изгибе усиление прочности высокоориентированных поверхностных слоев доминирует в контроле за разрушением (что не имеет места при растяжении брусков), тем самым увеличивая напряжение, необходимое для хрупкого разрушения. В меньшей степени те же самые аргументы применимы к измерениям модуля, которые также испытывают влияние значительной нелинейности в поведении полимеров в напряженно-деформированном состоянии. При одноосном натяжении снижение жесткости относится ко всему образцу, тогда как при изгибе только одна поверхность подвергается высокому растягивающему напряжению или сжатию, а остальная часть бруска или слабо растянута, или сжата.

В. Пластическое разрушение при изгибе

Сравнение испытаний на растяжение и изгиб становятся более интересными, когда нашей целью является измерение предела текучести. При растяжении последовательность событий предельно ясная, о чем мы говорили в разделе II. Напряжение растет до тех пор, пока локальная пластическая деформация не становится достаточно большой, чтобы вызвать течение по всему сечению образца; при этом кривая нагрузка–прогиб достигает максимума, который определяет расчетное значение предела текучести. В наиболее пластичных полимерах течение при растяжении связано с образованием шейки. Последовательность событий существенно отличается от таковой при изгибе. Течение в наружных волокнах не дает максимума нагрузки, потому что менее напряженные подповерхностные слои продолжают держать приложенную нагрузку. Вместо этого кривая нагрузка–прогиб продолжает расти, все более отходя от линейности по мере распространения зон течения внутрь, от растянутой поверхности в сторону сжатой. Только когда две зоны течения клиновидной формы встретятся на нейтральной поверхности в центральной области бруса, и образец будет полностью пластичным по всему сечению, нагрузка достигнет максимума (рис. 21.3). По измерению максимальной приложенной силы, можно рассчитать предел текучести материала.

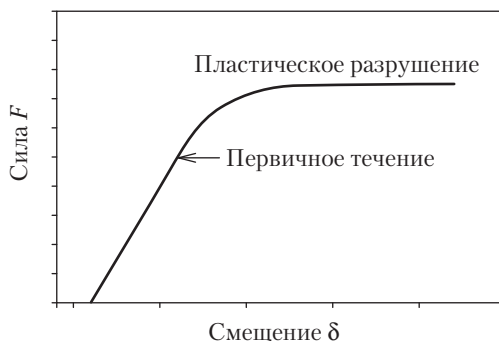


Рис. 21.3. Кривая сила–прогиб для бруса без надреза, испытывающего пластическое разрушение при изгибе

Анализ пластического разрушения при изгибе в большинстве случаев основывается на поведении металлов, которые имеют почти одинаковое напряжение течения при растяжении и сжатии, так что нейтральная поверхность остается в середине образца в течение всего упругого изгиба и последующего течения. При этом максимум нагрузки, полученный на основе упрощенного подхода [16], равен

$$F_{\max} = \frac{BW^2\sigma_{TY}}{L}. \quad (21.3)$$

Для полимеров напряжение течения всегда существенно выше при сжатии (σ_{cy}), чем при растяжении (σ_{ty}), из-за зависимости течения от давления (см. главу 22).

Сжатие увеличивает плотность полимера, тем самым ограничивая молекулярное движение. Однако в случае полимерных смесей различие между растяжением и сжатием намного более значительное. В то время как $(\sigma_{CY})/(\sigma_{TY}) \approx 1,3$ для типичного полимера со сдвиговой текучестью, например, поликарбоната, это отношение может достигать 3 для мультифазных полимеров, таких как УПС, который течет при растяжении за счет образования крэйзов в матрице и кавитации частиц каучука.

Стандартный подход к пластическому разрушению с допущением различия между растяжением и сжатием приводит к следующему выражению для максимальной нагрузки F_{\max} [18]:

$$F_{\max} = \frac{2BW^2}{L} \left(\sigma_{CY} - \frac{\sigma_{CY}^2}{(\sigma_{CY} + \sigma_{TY})} \right). \quad (21.4)$$

Это выражение сводится к уравнению (21.3), когда $\sigma_{CY} = \sigma_{TY}$. Возможная ошибка в допущении, что течение при изгибе следует уравнению (21.3), может быть оценена подстановкой величин $\sigma_{TY} = 40$ МПа и $\sigma_{CY} = 60$ МПа в уравнение (21.4) и $\sigma_{CY} = \sigma_{TY} = 48$ МПа — в уравнение (21.3). При приложении силы F в обоих случаях получается одна и та же величина. Применение уравнения с поправкой на характер течения и более выраженное доминирование поверхностных эффектов при изгибном течении предоставляет определенный путь для объяснения расхождения результатов испытаний на растяжение и изгиб.

Испытание на изгиб иногда применяется для оценки ударной вязкости, в особенности при проведении так называемого испытания на удар по Шарпи без надреза [19]. Оно может быть эффективным в качестве модельного испытания, но имеет ряд ограничений. Если материал действительно пластичный, то образец может просто испытать пластическое разрушение, соскользнуть с опор и остаться неразорванным. Разрушение, произошедшее прежде, чем образец достигнет точки пластического разрушения, указывает на низкий уровень пластичности. В обоих случаях площадь под кривой нагрузка–прогиб на участке до максимума нагрузки может служить мерой ударной вязкости, хотя этот способ ее оценки используется редко. В контексте измерения ударной вязкости наиболее важным результатом испытаний на изгиб является получение эталонных данных, на основе которых можно проводить сравнение энергий разрушения образцов с закругленным надрезом по Шарпи и Изоду.

IV. Испытания на изгиб образцов с надрезом

А. Преимущество стандартных испытаний по Шарпи и Изоду

Ударное испытание образцов с надрезом по Изоду является, возможно, наиболее распространенным методом оценки сопротивления разрушению термопластов. Испытание образцов с надрезом по Шарпи менее популярно, но, поскольку оно в основных чертах очень похоже на испытание по Изоду с надрезом, удобно рассма-

тривать оба теста параллельно. В обоих случаях закругленный надрез производится в центре узкой плоскости прямоугольного бруска, который разламывается при изгибе, причем поверхность с надрезом находится на растянутой стороне [20]. Образец Шарпи подвергается трехточечному изгибу подобно образцу, показанному на рис. 21.2. В отличие от этой схемы, образец для теста Изода испытывается в положении консоли, причем его длинная ось вертикальна, а нижняя половина зажата. Напряжения, вводимые зажимом около надреза в тесте Изода, делают его менее привлекательным, чем тест Шарпи как основы для исследований механики разрушения в испытаниях с острым надрезом [21, 22].

В испытании по Изоду с разрезом головка бойка, укрепленная на маятнике, ударяет свободный конец бруска, и энергия, поглощенная при разрушении, записывается с помощью стрелки на шкале. Тест Шарпи аналогичен, за исключением того, что образец укладывается горизонтально над просветом между двумя опорами, и получает удар в точку, расположенную против надреза. Во многих лабораториях ныне используется более сложное, снабженное приборами оборудование для измерения поглощения энергии. Инструментальное ударное испытание предоставляет кривые сила–время, которые можно в дальнейшем анализировать с помощью компьютерных программ; кроме того, можно заменить маятник на падающий заостренный стержень или иной тип ударной головки.

Стандартные тесты Изода и Шарпи образцов с надрезом имеют ряд преимуществ перед механическими испытаниями на разрушение. Их легко проводить и они используют образцы одной и той же геометрии и размеров для определения как предела текучести, так и других свойств материалов. Таким образом, их можно применять в исследованиях характера разрушения в широком диапазоне температур и составов смесей. Требуются весьма небольшие усилия, чтобы рассчитать «ударную прочность» (которая, фактически, эквивалентна энергии удара), и в различных стандартах не возникает вопросов в отношении достоверности данных, как это имеет место в ЛУМР (линейно-упругая механика разрушения). Более важно то, что наличие закругленной вершины надреза определенного радиуса (как правило, 250 мкм) обеспечивает, в общем случае, воспроизводимость результатов, так что ударная прочность может определяться с точностью до примерно 5%, если измерения проводятся близко к переходу (стеклования – *науч. ред.*).

Эта воспроизводимость данных испытаний по Изоду и по Шарпи образцов с надрезом важна во многих практических ситуациях, включая оценку свойств новых полимерных смесей, поддержание стандартов качества и решение юридических спорных вопросов. Сильный разброс результатов, часто возникающий при сравнении тестов ЛУМР, проведенных в различных лабораториях, редко встречается при использовании стандартных испытаний образцов с надрезом по Изоду, потому что создание надреза с острой вершиной не является проблемой. Однако это не означает, что поглощенная энергия в стандартных ударных тестах не может зависеть от методики нанесения надреза. В некоторых лабораториях получают прямоугольные бруски литьем под давлением и прорежают надрез на более поздней стадии приготовления образца, тогда как другие готовят бруски литьем под давлением с одновременным созданием надреза как части процедуры отливки. На-

веденная при этом ориентация в области вокруг вершины надреза неизбежно повышает сопротивление разрушению образца выше уровня, обнаруживаемого при создании надреза в отлитом бруске, и уровень ориентации может меняться с изменением режима литья. Споры между поставщиками и покупателями о том, отвечает ли конкретная партия материала оговоренному уровню ударной вязкости, очевидно, могут возникать из-за этой зависимости от условий приготовления образцов.

Б. Хрупкое и пластичное разрушение

Образцы, подвергаемые инструментальным тестам Изода и Шарпи, проявляют реакции трех различных типов, которые можно обозначить как хрупкий, полухрупкий и пластичный. Типичные кривые сила–прогиб для этих трех типов разрушения показаны на рис. 21.4. Для хрупкого разрушения характерна практически линейная зависимость нагрузки, заканчивающаяся резким падением через примерно 0,1 мс. В этом случае пластическая деформация в вершине надреза очень ограничена и недостаточна для того, чтобы вызвать заметное отклонение от линейности. Осмотр поверхности разрушения обнаруживает рисунок разлома с небольшой пластичностью или вообще без таковой. Разрушение такого типа, включающее образование одиночной трещины в вершине надреза, типично для стеклообразных полимеров, таких как полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА). Предположив, что энергия разрушения этих полимеров $G_{ic} = 300 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, лишь около 0,02 Дж требуется для образования и разрыва перемычки размером $6 \times 10 \text{ мм}$. Эта величина составляет примерно одну пятую от энергии, поглощаемой в ударных испытаниях по Изоду на образцах ПС и ПММА толщиной 6 мм.

Когда скорость бояка при ударе равна $3,46 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, как предписывает *ASTM* для теста Изода, время до достижения пиковой нагрузки составляет порядка 1 мс. В точке зарождения трещины запасенная в образце энергия намного превышает энергию, необходимую для его разрыва пополам и трещина ускоряется до своей конечной скорости около $500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Этот предел связан с инерцией: трещина не может превысить скорость поперечной волны в твердом теле, и при приближении к этой скорости она стремится разделиться на две — эффект, вызывающий дробление стекол, в том числе полимерных стекол. Относительно низкая динамическая вязкость при разрушении G_D наблюдается даже в нормально вязких полимерах при скоростях выше $100 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ [23, 24].

Когда вокруг вершины надреза имеет место небольшая пластичность, то финальная стадия разрушения происходит по хрупкому типу — через быстрое распространение трещины — поведение образца при ударном испытании можно назвать полухрупким. Как видно на рис. 21.4, *b*, течение вблизи надреза вызывает постепенное уменьшение наклона кривой сила–прогиб, но поглощение энергии бояка заканчивается при зарождении трещины — нагрузка резко (за 0,1 мс) падает. Поведение трещины зависит от трех факторов, среди которых: *a*) увеличение скорости высвобождения энергии G при увеличении длины трещины в образцах под трехточечной

нагрузкой (это связано с геометрией испытания, см. главу 20); *b*) ограниченное увеличение сопротивления росту трещины при ее распространении, причину которого можно сформулировать в терминах механики разрушения как низкую величину dJ/da ; *c*) низкая энергия динамического разрушения G_D в полимерах при скорости распространения трещины вблизи $50 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Леверс развил модель термической декогезии для малых величин G_D , наблюдаемых даже в очень пластичных полукристаллических полимерах, включая, например, ударопрочный полиоксиметилен [23, 24]. При быстром разрушении жестких полимеров фронту трещины предшествует зона кавитационного течения, которую в случае стеклообразных полимеров можно описать как зону мелких трещин, но в пластичных кристаллических полимерах ей, возможно, следует присвоить другое название (например, зона квазиячеистых линий) ввиду ее большей толщины и весьма грубой морфологии. Как бы ни называли эти фибриллированные планарные зоны, они имеют аналогичные характеристики: деформация принципиально возникает в активной промежуточной зоне, в которой материал вытягивается из объема полимера при адиабатических условиях. Таким образом, в то время как объем полимера и его фибриллированная, деформационно-упрочненная часть внутри кавитационной зоны остаются холодными, в граничной области между фибриллярной зоной и объемом генерируется большое количество тепла. При высокой скорости распространения трещины этот граничный слой плавится, устанавливая верхний предел для поверхностной энергии разрушения; типичный диапазон составляет от 3 до 5 $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-2}$. Это не слишком низкая величина, но она существенно ниже G_D для пластического разрыва в полиэтилене и других подобных кристаллических полимерах при низких скоростях движения трещины. При растрескивании стеклообразных термопластов величины G_D близки к $0,5 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [25]. Леверс указывал, что нагревание в активной зоне при низких скоростях трещины должно вести к затуплению трещины, поскольку тепло, образовавшееся на границе трещина–объем диффундирует в объем образца, расплавляя его на глубину в несколько микрон [24]. Эффекты затупления такого рода наблюдал Гейманс в ударопрочных нейлонах и полипропилене (см. главу 25). Следующий посыл анализа заключается в том, что трещина не может возникнуть, пока скорость высвобождения энергии G превышает G_D .

В пластичных полимерах трещина никогда не достигает высоких скоростей. Вместо этого разрушение происходит как процесс стабильного распространения трещины за время нескольких миллисекунд, как показано на рис. 21.4, *с*. Длина перемычки в стандартных образцах для теста Изода составляет примерно 10 мм, что означает, что разрыв за время периода между 1 и 4 мс отвечает скорости движения трещины от 10 до $2,5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. При таких скоростях выделение тепла на глубину в несколько микрон от поверхности трещины может приводить к затуплению вершины трещины.

После того как в получившем удар образце начинается распространение трещины (рис. 21.4, *с*), становится возможным разделить поглощение энергии на две стадии. Первая стадия — распространение до максимальной нагрузки — обычно рассматривается как стадия, определяющая энергию инициации трещины (по которой

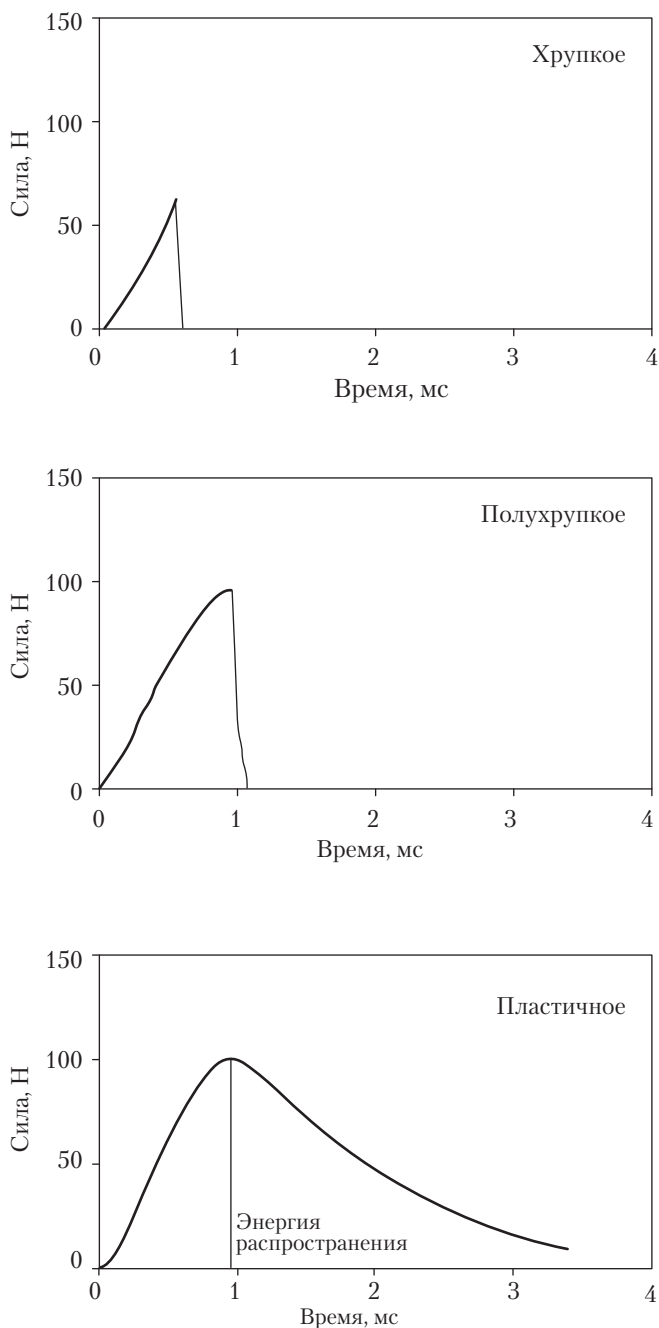


Рис. 21.4. Кривые сила–время для образцов с разрезом в тесте Изода, демонстрирующие (а) хрупкое разрушение, (b) полухрупкое разрушение и (с) пластичное разрушение

можно рассчитать сопротивление разрушению в образце с тупым надрезом G_B [22]), тогда как вторая стадия поглощения энергии связана с распространением трещины (рис. 21.4, с). Это очень приблизительное деление при рассмотрении данных, но это все же лучше, чем представление о поглощенной при ударе энергии как о единственной неделимой величине. Ограничения на разделение энергий в этом весьма произвольном подходе вполне очевидно. При пластичном разрушении точка зарождения трещины обычно лежит до точки максимальной нагрузки (см. главу 20), так что определить энергию инициации с какой-то точностью весьма трудно. Кроме того, накопленная упругая энергия в образце при максимальной нагрузке высвобождается при последующем разгрузении при ее поглощении во время распространения трещины.

В статье Янкара и Дибенедетто подчеркивается важность понимания того, что в тестах по Шарпи и Изоду энергия поглощается в две стадии [26]. Авторы определили ударную прочность по Шарпи образцов с надрезом (УПШН) и энергию разрушения (при остром надрезе) G_C для ряда полипропиленовых смесей и построили графики отношения УПШН/ G_C в зависимости от содержания минерального наполнителя, содержания каучука и уровня прививки матричных включений. Неудивительно, что они нашли: в некоторых сериях смесей это отношение может зависеть от состава. Примененная ими процедура допускает вариации вкладов от областей образца с плоскостной деформацией и плоскостным напряжением, которые дают примерно одинаковое влияние на измеренное G_C и на стадию инициации в испытании по Шарпи. Поэтому при хрупком и полухрупком разрушении отношение УПШН/ G_C остается приблизительно постоянным. Однако отношение изменяется, если имеются большие изменения в ударной вязкости при увеличении содержания каучука, потому что УПШН для более прочных смесей включает значительное количество энергии, поглощенной при прохождении трещины, тогда как к G_C это не относится. Критика стандартных ударных тестов, которая исходит из того, что эти тесты не позволяют точно измерить те же самые свойства, которые измеряются в тестах механики разрушения, не оправдана. Критика становится еще более сомнительной, если принять во внимание, что широко доступное инструментальное оборудование может обеспечить решение трудных вопросов.

В. Влияние радиуса надреза

Главное различие между стандартными образцами с надрезами для проведения испытаний по Шарпи и по Изоду и их механическими аналогами заключается в радиусах вершин надрезов. Стандартные образцы *ASTM* имеют радиус надреза 250 мкм (то есть 0,01 дюйма \equiv 10 тысячных дюйма), тогда как радиус вершины надреза, сделанного бритвенным лезвием составляет 10 мкм или меньше. Влияние радиуса основания надреза ρ анализировалось Вильямсом [21, 22], который получил выражение скорости высвобождения деформационной энергии для тупого надреза G_B через расстояние l_0 впереди вершины надреза, при котором напряжение до-

стигает критического уровня. Соотношение между G_B и аналогичной величины для острого надреза, G_C следующее:

$$\frac{G_B}{G_C} = \frac{\left(1 + \frac{\rho}{2l_o}\right)^3}{\left(1 + \frac{\rho}{l_o}\right)^2}, \quad (21.5)$$

которое для случая $\rho \gg l_o$ может быть упрощено до выражения

$$\frac{G_B}{G_C} = \frac{1}{2} + \frac{\rho}{8l_o}. \quad (21.6)$$

Этот анализ предсказывает линейную связь между G_B и радиусом основания надреза, что было продемонстрировано на жестком ПВХ [21, 22]. Предпочтительный метод определения G_B исходит из полной энергии разрушения U (которая равна $BW\phi G_C$, как следует из уравнения (20.11) в главе 20). Этот метод эффективен, только когда за зарождением трещины следует нестабильное хрупкое разрушение, в течение которого нагрузка быстро падает и больше энергия боя не поглощается. Однако затупление неизбежно снижает ограничение перед кончиком надреза и часто вызывает стабильное распространение трещины, так что после инициации трещины поглощается дополнительная энергия. Хороший пример затупления надреза был представлен Брамучцо [27], который проводил эксперименты по трехточечному изгибу с ударной нагрузкой на образцах полипропилен-каучуковой смеси с острыми надрезами. Несмотря на то что надрезы производились острой бритвой, видеозаписи ясно показывают в высокой степени пластичное поведение самых жестких из этих смесей, с сильным течением и затуплением вершины надреза; кривые сила–прогиб подчеркивают значение затупления для увеличения поглощения энергии. Другая сравнимая полипропиленовая смесь, которая была недостаточно жесткой, чтобы в ней возникало сильное затупление надреза, была полухрупкой.

Зарождение трещины перед затупленными надрезами в стеклообразных полимерах изучали Миллс [28] и Нарисава с сотр. [29]. Последняя группа показала, что течение в толстых образцах поликарбоната развивается через образование пересекающихся изогнутых сдвиговых полос с формированием «поля полос сдвига», как описывал Хилл [30]. Когда локальное напряжение достигало критического уровня, мелкие трещины в форме дисков возникали на краю этой пластической зоны, в которой зарождалась трещина. Подобные механизмы хрупкого разрушения наблюдались в ПВХ и ПММА.

Влияние радиуса вершины надреза на ход разрушения исследовали Гавриляк с сотр. [31], которые проводили ударные испытания по Изоду на образцах с надрезом; образцами служили поликарбонат и различные сорта упрочненного ПВХ и нейлона-6. Радиус надреза составлял 25, 250 и 2500 мкм (1, 10 и 100 десятитысячных дюйма). Кривые сила–время и фотоизображения показывают, что при увеличении радиуса надреза происходит переход от полухрупкого к пластичному разрушению.

Г. Влияние старения на ударопрочность

При определенных условиях затупленные надрезы на стандартных образцах для испытаний по Шарпи и Изоду заостряются, так что образцы реагируют на приложение нагрузки почти также, как образцы типа «простой надрез с изгибом» (*SENB*) в линейно-упругой механике разрушения. Это обуславливает формирование одиночной трещины при малой деформации и инициацию хрупкого разрушения. Такой эффект возникает, когда материал в вершине надреза деструктирован в результате старения вне помещения. Полимерные смеси, содержащие диеновые каучуки, особенно чувствительны к этому эффекту. Ультрафиолетовое излучение солнца (или от ламп с солнечным спектром) вызывает реакцию окисления цепи в диеновом каучуке, стимулируя сшивание и стойкость к кавитации (см. главу 22). Толщину поверхностного деструктированного слоя можно измерить, приготовив окрашенные осмием поперечные сечения образца [32, 33]. В объеме материала OsO_4 реагирует с двойными связями диеновых групп с образованием эфира осмиевой кислоты, и частицы каучука становятся темными на изображениях ПЭМ (см. главу 9). Однако каучуковые частицы вблизи экспонированной поверхности не окрашиваются таким способом, потому что диеновые группы исчезают при окислении [32]. Глубина поврежденного полимерного слоя растет с увеличением времени экспозиции, и после двух лет старения она может достигать от 50 до 100 мкм. Глубина окисленного слоя ограничена поглощением УФ света полимером и диффузией кислорода. Тем не менее эффект старения может быть очень сильным в ударопрочных пластиках, таких как АБС. Вместо достижения растяжения на 50% в вершине надреза на начальной стадии ударного испытания окисленный слой ведет себя более хрупко, чем немодифицированная матрица стеклообразного SAN, образуя острую распространяющуюся трещину при деформации порядка 1% [33, 34].

Отклик образца при этом аналогичен отклику образца в механике разрушения с острым надрезом длиной $a = 2,54$ мм (0,1 дюйма) и шириной $W = 12,7$ мм (0,5 дюйма). При низких температурах, когда предел текучести высок, разрушение хрупкое, тогда как при высоких температурах зона течения может расширяться по мере роста трещины (с постепенным увеличением dJ/da), и после достижения максимума нагрузки происходит сильное поглощение энергии. При комнатной и более высоких температурах образцы АБС, содержащие 20 %вес. каучука, обычно проявляют удовлетворительный уровень ударного сопротивления после старения, потому что в 6-мм брусках для опытов по Изоду предел текучести невелик, и это допускает сильное течение вокруг вершины распространяющейся трещины. Данные для этих высоких температур предполагают, что разрушение начинается в условиях плоскостного напряжения. Однако между -60 и 0 °C основная часть наблюдаемого повышения ударной прочности вызвана ограничением течения вокруг вершины надреза на начальной стадии испытания, и как только трещина образовалась, поступление энергии от маятника прекращается. Поэтому при низких температурах поведение образцов для тестов Шарпи или Изода приближается к таковому для образца ЛУМР, испытываемого в условиях плоскостной деформации.

Д. Пластическое разрушение при изгибе образцов с надрезом

Другим предельным эффектом, противоположным заострению надреза в старившихся образцах, являются случаи сильного затупления вершины надреза в образцах для тестов Изода или Шарпи, которое более характерно для поведения образцов без надреза в испытаниях на изгиб. Наличие надреза, разумеется, снижает жесткость бруска, но этот эффект допустим при испытании образцов, имеющих малую эффективную ширину ($W - a$), где W — полная ширина, а a — глубина надреза. Таким образом, стандартный брусок шириной 12,7 мм для теста *ASTM* Изода с глубиной надреза 2,54 мм сравним с прямоугольным бруском шириной $W = 10,16$ мм (0,4 дюйма). Этот подход использовал Карпинтери [35] при разработке критерия чувствительности полимера к нагрузке. Максимальная сила, приложенная к образцам в тесте Шарпи при ударе измеряется для набора надрезов различной глубины, и она сравнивается с силой, необходимой для инициации либо первичного течения, либо пластического разрушения при изгибе образца без надреза таких же общих размеров и при аналогичных условиях по скорости нагружения и при такой же температуре. Если материал не проявляет чувствительности к надрезу, то максимальная приложенная нагрузка на образец с надрезом, $F(a)_{\max}$ соответствует пластическому разрушению на участке без надреза длиной $(W - a)$. $F(a)_{\max}$ можно определить, подставляя эффективную ширину $(W - a)$ вместо W в уравнении (21.3), что дает:

$$F(a)_{\max} = \frac{BW^2 \left(1 - \frac{a}{W}\right)^2 \sigma_{TY}}{L}. \quad (21.7)$$

Таким образом, $F(a)_{\max}$ должна быть пропорциональна $(1 - a/W)^2$. Данные анализируются как показано на рис. 21.5, то есть строится график зависимости отношения $F^*(a) = F(a)_{\max}/F_Y(0)$ от a/W , где $F_Y(0)$ — сила, требуемая для инициации первичного течения в образце без надреза (то есть при $a = 0$). Линия построения $F^*(a) = (1 - a/W)^2$ определяет случай, при котором брусок с надрезом отвечает условиям, эквивалентным первичному течению в вершине надреза, тогда как $F^*(a) = 1,5(1 - a/W)^2$ относится к более важному случаю, при котором пластическое разрушение происходит по участку без надреза образца с надрезом. Схематическая диаграмма основана на данных для упрочненной смеси ПК, которая близка к проявлению нулевой чувствительности к надрезу при 23 °C.

Этот анализ имеет отношение к продолжающимся дебатам об эффекте межчастичного расстояния в «сверхпрочных» нейлонах и других подобных материалах (см. главу 26). Хрупко-пластичный переход, о котором сообщал Ву [36], и который позже изучали Гейманс с сотр. (см. главу 25), является переходом между полухрупким и пластическим разрушением, выше которого образцы для теста Изода не могут пластически разрушаться в зоне без надреза, поглощая большое количество энергии процесса. Ниже перехода образец не полностью хрупкий, поскольку он поглощает значительное количество энергии до достижения максимальной нагрузки. Однако

за этой ранней стадией испытания следует быстрое распространение трещины с малым поглощением энергии, так что полное количество энергии, поглощаемой при ударе, ниже оптимального.

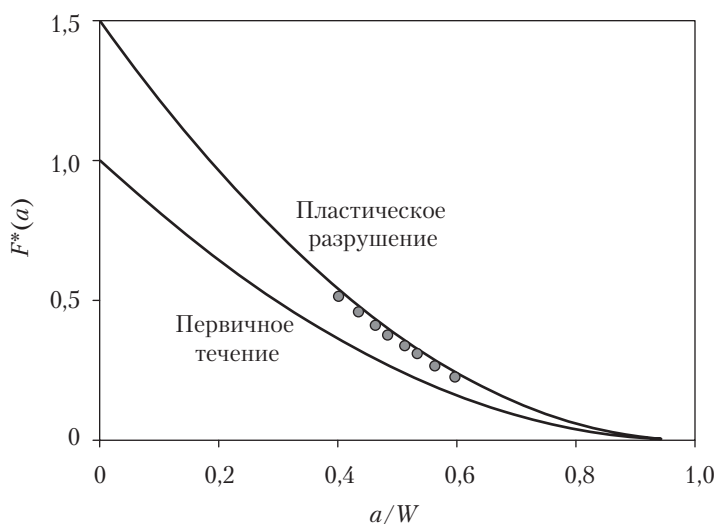


Рис. 21.5. Метод Карпинтери для оценки чувствительности к разрезу материалов, подвергаемых ударным испытаниям [35]. Отношение глубины надреза a к ширине образца W изменяется, и максимальная сила, выдерживаемая образцом, сравнивается с напряжениями, необходимыми для инициации начальной пластической деформации и пластического разрушения в образцах без надреза (см. уравнение (21.7)).

Е. Ограничения в стандартных процедурах испытаний по Шарпи и по Изоду

Продолжающаяся дискуссия высвечивает силу и слабость ударных тестов Изода и Шарпи. Поскольку в методиках стандартных эмпирических тестов отсутствуют как требования к размерам образца в зависимости от свойств материалов, так и прямые правила, обуславливающие достоверность как в механике разрушения, пользователи часто не понимают, что точно измеряется и как это связано с функциональностью продукта. Одна из известных слабостей эмпирических ударных тестов образцов с надрезом связана с единицами измерений, в которых выражаются данные. Стандарт *ASTM* дает отношение ударной энергии, деленной на толщину образца, чтобы получить результаты в Дж/м (или фут-фунт силы/дюйм) надреза в предположении, что ударная энергия пропорциональна толщине [20]. Однако хорошо известно, что многие полимеры демонстрируют большие отклонения от пропорциональности. Самый известный пример — это поликарбонат, «прочность» которого в ударном тесте Изода $8,5 \text{ Дж/см}^{-1}$ (16 фут-фунт силы/дюйм с разрезом) при толщине образца 3 мм

(0,125 дюйма), но лишь $1,6 \text{ Дж/см}^{-1}$ (3 фут-фунт силы/дюйм с разрезом) при толщине 6 мм (0,25 дюйма). Другими словами, тонкие образцы поглощают энергию почти в три раза сильнее, чем толстые. Очевидно, что процессы разрушения полностью различны в этих двух случаях, а в тестах измеряются различные аспекты сопротивления разрушению полимеров. Трехмиллиметровые образцы проявляют высокий уровень пластичности и достигают точки пластического разрушения на участке нетто (без надреза), тогда как образцы толщиной 6 мм достаточно толстые, чтобы образовались условия плоскодеформированного состояния в центре бруска, инициирующие волосную трещину перед кончиком надреза, которая превратится в разрушающую трещину.

Подобные проблемы возникают также в случае, когда ударная энергия разрушения выражается как полная удельная работа разрушения w_f в $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-2}$, в допущении, что полная поглощенная образцом энергия пропорциональна площади поверхности разрушения, а w_f – константа материала. Для этой формы представления данных применимое в общем случае обоснование отсутствует. Там, где разрушение хрупкое или полухрупкое (с пластичностью, ограниченной малой областью около вершины надреза), энергия разрушения определяется инициацией, как в механике линейно-упругого разрушения, и она, разумеется, не пропорциональна площади поверхности разрушения. В случае пластического разрушения w_f обычно растет как квадрат длины перемычки, о чем говорилось в главе 20.

Ударные испытания образцов с надрезом довольно подробно обсуждались Вильямсом [22], который показал, что стабильный рост трещины может вести к взаимосвязи между U , полной энергией, поглощенной в ударном испытании, и $B(W - a)$ – площадью перемычки. Примеры такой взаимосвязи приводятся для АБС. Однако линия не идет в начало координат, так что U не пропорциональна площади перемычки в случае стабильного роста трещины, и зависимость сильно отклоняется от линейной, когда рост трещины нестабилен.

При сравнении данных по образцам с надрезом, испытанных по Изоду или Шарпи, и представленных в различных единицах, полезно не забывать, что $(W - a)$, в большинстве случаев имеет стандартную длину (обычно, 10,16 мм или 0,4 дюйма) [20]. Основываясь на этом факте, можно конвертировать энергию на единицу длины надреза в энергию на единицу площади, если размеры образца полностью описаны авторами. Однако важно подчеркнуть еще раз, что обе величины являются характеристиками разрушаемой структуры (то есть бруска для испытания) и дают более или менее независимое от геометрии представление о сопротивлении разрушению. В тех случаях, когда требуется определенная степень точности, необходимо пользоваться методами механики разрушения.

V. Испытание на прочность с помощью заостренного груза

Ударные испытания с помощью заостренного груза, падающего на образец в форме диска или пластинки, широко используются в полимерной промышленности для определения «практического» сопротивления разрушению жестких термoplastических смесей. Эти методы имеют преимущество простоты эксперимента,

но их трудно анализировать математически. Фактически, они являются скорее формализованным испытанием изделия, чем измерением базовых свойств материала. В этом отношении они представляют резкий контраст измерениям методами механики разрушения. Они предназначены для воспроизведения реального поведения литых деталей при ударном нагружении.

Образцы обычно готовятся в форме дисков толщиной около 3 мм и диаметром 100 мм, которые либо просто устанавливаются на опорное кольцо с плоской торцевой поверхностью, либо зажимаются между двумя кольцами. Ударная нагрузка прилагается в центр диска. Падающий стержень в настоящее время почти всегда снабжен устройствами для записи кривой сила–прогиб для каждого образца, данные с которых поступают в компьютер для дальнейшей обработки. Головка груза — цилиндрический стержень с полусферической вершиной диаметром примерно 20 мм. Груз устанавливается в картридже, который может двигаться между двумя вертикальными направляющими. Кинетическую энергию боя можно изменять, добавляя в картридж дополнительный груз или изменяя высоту падения. Можно проводить температурные измерения, устанавливая предварительно подготовленный образец в машину для испытаний и осуществляя тест в пределах 5 с.

При ударном испытании в образце возникает сложный рисунок напряжений. В центре диска, как раз ниже точки удара, нижняя поверхность диска получает круговое растяжение, и напряжения здесь наибольшие. Эта небольшая зона, выпуклая с нижней стороны диска, окружена двумя другими хорошо определяемыми областями: локальным высокодеформированным кольцом материала, в котором кривизна выпуклости находится сверху, и оставшаяся часть диска, в которой материал находится под действием невысоких изгибных и растягивающих напряжений. Проявление сложного рисунка напряжений наиболее ясно происходит при хрупком разрушении диска. При сборке разбитого образца можно видеть, что некоторые трещины разбегаются радиально от точки удара в центре, а другие образуют круговые дорожки вокруг центральной точки (рис. 21.6). Круговые трещины возникают в тех местах, где впадина от действия боя производит сильный изгибный момент и высокий уровень внеплоскостной кривизны.

Истинно хрупкое поведение наблюдается в таких полимерах, как полистирол (ПС) и сополимер стирол-акрилонитрил, относящихся к термопластам с очень высокими напряжениями течения. Эти полимеры показывают в испытаниях с заостренным стержнем обязательно линейную кривую сила–прогиб, и в разбитых образцах нет признаков пластичности. Смеси, при создании которых предусмотрено течение перед разрушением, обычно оказываются скорее полухрупкими, чем полностью хрупкими даже при низких температурах. При исследовании поведения АБС в испытаниях с заостренным стержнем Казираги с сотр. наблюдали вызванное напряжением побеление поверхности ниже точки удара при температурах до -80°C [37]. При этой температуре кривые сила–прогиб были в основном линейными, оканчивающимися резким падением при разрушении диска. При повышении температуры размер побелевшей зоны течения и максимальная нагрузка на образце соответственно возрастают. Кривая сила–прогиб поворачивается вверх, когда главная часть зажатого диска начинает деформироваться, и ее жесткость, таким об-

разом, возрастает. Энергия разрушения растет с температурой по мере увеличения максимального напряжения и прогиба, но по-прежнему остается возможность хрупкого конечного разрушения (рис. 21.6), потому что предел текучести при двухосном растяжении высок, а деформация при разрыве невелика. При этих условиях мелкие трещины могут ускоряться до своих предельных скоростей (порядка $500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$), и энергии разрушения поэтому невелики.



Рис. 21.6. Схематическая диаграмма внешнего вида дисков, подвергнутых ударным испытаниям с заостренным и проявляющим хрупкое, полухрупкое и пластичное разрушение

При еще более высоких температурах пластичные (*tough*) смеси, такие как АБС, становятся полностью пластичными (*ductile*). Течение и интенсивная пластическая вытяжка происходят как в центральной зоне, где полимер входит контакт с бойком, так и в окружающей области высокого напряжения (рис. 21.7). Ударная головка действует, во многих отношениях, как формирующий инструмент, производящий белое полусферическое углубление в центре диска. Большое количество энергии поглощается до того, как наиболее деформированный участок зоны течения на конце ударника разрушается разрывом. В этот момент ударная головка проникает в диск, но разрыв локализован, и быстрого распространения трещины, которое имеет место при низких температурах, в этом случае не происходит (рис. 21.6).

Зависимость сила–прогиб пластичного термопласта, подвергнутого ударному испытанию с падающим заостренным стержнем, моделировалась Ниммером [38] в рамках подхода конечных элементов. Деформационное поведение полимера представлялось кривой напряжение–деформация, разделенной на три участка: линейно-упругое растяжение, определяемое модулем Юнга E_1 ; вытяжка при постоянном напряжении до степени вытяжки λ ; деформационное упрочнение, представляемое линейным процессом с эффективным модулем E_3 . Используя эту модель и конкретные величины для E_1 , λ и E_3 , Ниммер сумел получить приблизительное согласие с экспериментальными кривыми сила–прогиб.

Усложняющий фактор, который не был включен в анализ Ниммера, — это эффект внутреннего нагрева в высокодеформированной зоне течения вокруг полусферического конца стержня. Быстрая, сильная вытяжка в этой области сопровождается выделением энергии, достаточной для того, чтобы центральная область диска нагрелась настолько, что к ней невозможно прикоснуться, то есть когда материал

реагирует пластично, то процесс далек от изотермического. Основным фактором в этом нагреве является высвобождение упругой энергии из периферической части диска, когда центральная часть начинает течь и размягчаться. Среди других факторов — фрикционный нагрев при растяжении полимера в контакте с ударником, передача тепла в металлическую ударную головку и изменение скорости диссипации энергии при увеличении температуры и деформации в зоне течения. Построение полной модели поведения пластичного полимера в испытании с падающим заостренным стержнем, очевидно, потребует больших усилий как для определения основных взаимосвязей, необходимых для описания поведения полимера в диапазоне температур и распределения деформаций, так и для внесения этих данных в программу метода конечных элементов.

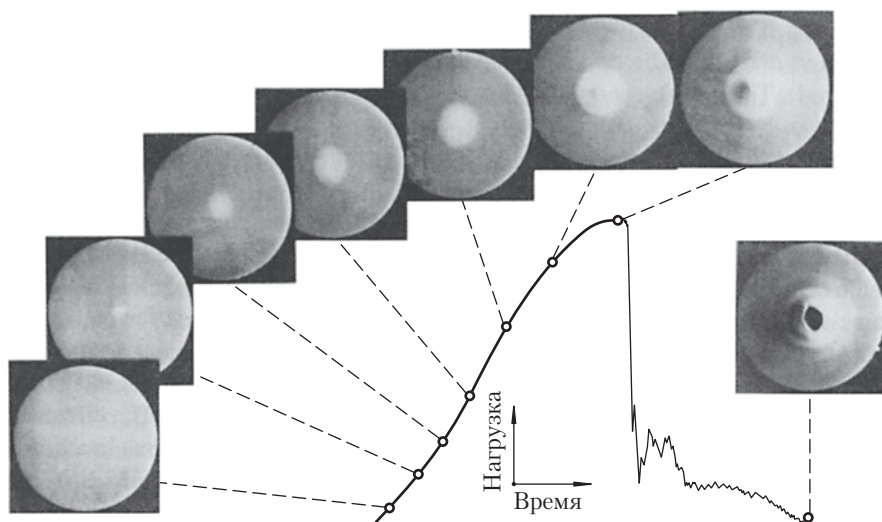


Рис. 21.7. Кривая сила–время при испытании заостренным стержнем диска из АБС и фотографии диска на различных этапах нагружения. Вызванное напряжением побеление под ударной головкой на самой ранней стадии нагружения обозначено (•) на кривой сила–время [37]

Большинство пользователей теста с падающим заостренным стержнем не заинтересованы в получении столь глубокого знания о поведении образца. Их целью является оценка материала в выражениях ожидаемых функциональных свойств в стандартных приложениях — в автомобильной, упаковочной и других отраслях промышленности, — где необходимо хорошее универсальное сопротивление удару, но последствия разрушения не столь серьезны, чтобы применять очень строгие критерии механики разрушения. Этот тест не предоставляет количественной информации, которую можно было бы использовать в инженерных расчетах, но он выявляет возможные проблемы хрупкого или низкоэнергетичного разрушения в отсутствии острого надреза значительного размера.

Чтобы проявлять высокую прочность в испытании с заостренным стержнем, материал должен быть способен к достижению высоких двухосных деформаций и к деформационному упрочнению, чтобы предотвращать избыточное истончение в области точки удара так, чтобы зона течения распространялась. Полипропилены и нейлоны, упрочненные каучуком, которые могут достигать высоких деформаций в испытаниях на растяжение, дают хорошие примеры такого поведения. Будучи равными в остальном, упрочненные нейлоны проявляют более высокую ударную энергию, чем упрочненные полипропилены, потому что они имеют более высокие напряжения течения. Однако если оба материала испытывают сильную вытяжку вокруг ударной головки, то различие в поглощении энергии может быть несущественным на практике. Для потребителей, по-видимому, более важным является температурный переход между полухрупким и пластичным поведением.

Во всех тестах с заостренным стержнем уровень поглощения энергии сильно зависит от анизотропии испытываемого образца. Из-за того, что площадь под ударником находится под равномерным двухосным натяжением, расщепление всегда будет происходить в наиболее слабом направлении. Этот эффект особенно явно выражен, когда испытываемые диски приготовлены литьем под давлением. Высокие уровни ориентации цепей в поверхностных областях отливки могут приводить к заметному уменьшению ударной энергии.

Другим фактором, который может вызвать охрупчивание пластичного листа, является наличие хрупкого поверхностного слоя, в котором при изгибе могут возникать острые трещины. Охрупчивание такого рода может возникать из-за хранения вне помещения или из-за нанесения хрупкого поверхностного покрытия в виде красочного слоя, пленки ламината или металлического покрытия. Как говорилось в разделе III, степень, с которой эти виды модификации поверхности влияют на поведение при разрушении, зависит от сопротивления подповерхностного материала действию коротких, острых, распространяющихся трещин. Преимущество теста с падающим заостренным стержнем — преимущество, которое он делит со стандартными ударными тестами Шарпи и Изода, но не с тестами механики разрушения образцов с надрезом — состоит в том, что он предоставляет простой способ изучения поверхностного охрупчивания и методов противодействия охрупчиванию путем использования модифицирующих добавок.

VI. Выводы

Стандартные испытания следует рассматривать как дополнительные к механике разрушения методы измерения ударной вязкости полимеров. Механика разрушения имеет тенденцию концентрироваться на недостатках материалов, описывая их отклик на приложение напряжения в наиболее экстремальных условиях, с максимальным уровнем геометрических ограничений. С другой стороны, стандартные эмпирические тесты позволяют материалам проявить свою способность поглощать энергию в более щадящих условиях. Подвергая материалы испытаниям

различной суровости, — от медленного одноосного растяжения до ударной нагрузки на образец с надрезом — можно получить картину сильных и слабых свойств материала.

В области полимеров одной из наиболее важных ролей механики разрушения было предоставление теоретического каркаса для интерпретации данных стандартных испытаний. Испытуемые образцы, о которых шла речь в этой главе, можно рассматривать как образцы материалов для практического применения, подвергаемые действию (в четко определенных условиях) нагрузки, при которой они, в конечном счете, разрушаются. Инженерные подходы, включая механику разрушения, анализ конечных элементов и теория пластичности — все они могут быть использованы для развития знаний о поведении при разрушении этих материалов. Таким образом, влияние толщины образца на прочность образца с надрезом в ударном тесте Изода может быть объяснено в терминах перехода плоскостное напряжение–плоскостная деформация. Подобным образом снижение ударной прочности в тесте Изода и в тесте с заостренным стержнем упрочненных каучуком пластиков в результате старения может быть напрямую связано в падением G_{Ic} .

Этот подход, возможно, является наилучшей дорогой для движения вперед при развитии испытательных методов для пластиков. Вместо того чтобы относиться к стандартным эмпирическим тестам как суррогатам измерений методами механики разрушения, их следует рассматривать как законные способы описания отклика материалов, образцам которых придана форма определенной геометрии. Приложив достаточные усилия для интерпретации этого отклика, можно получить ценную информацию.

В этой главе обсуждаются некоторые пути, по которым должны направляться дальнейшие усилия; примеры можно найти в главе 25. Приборное оснащение для оборудования для ударных испытаний, применение видеоманитофонов и исследование морфологии поверхностей разрушения способствуют правильной интерпретации данных стандартных испытаний. Изменение геометрии образцов, в особенности радиуса надреза и толщины образца, также полезно для улучшения понимания поведения материалов. Наконец, применение испытательных процедур в сочетании с систематическим изменением состава обычно бывает эффективным для определения направлений улучшения композиционного состава смесей.

Перед тем как завершить главу, важно вставить предмет ударной вязкости в общий контекст. Проблемы возникают, когда данные испытаний по разрушению используются для подбора материала, но они не связываются непосредственно с конкретными инженерными требованиями. Нередко считается, что уровень поглощения энергии в стандартных эмпирических тестах должен быть как можно выше, и высокий уровень обязательно обеспечит высокое сопротивление разрушению при практическом использовании. Однако это допущение часто несправедливо. Например, чистый (не включенный в состав смеси) нейлон чувствителен к надрезу и поглощает лишь умеренные количества энергии в тесте Изода, тогда как прочность поликарбоната очень высока и при испытании с надрезом. Однако в применениях, включающих циклическое нагружение, нейлоны, в общем случае, предпочтительны, поскольку они менее подвержены усталостному разрушению.

Аналогичные проблемы, по-видимому, возникают, когда сравниваются данные по разрушению для двух непохожих материалов. При оценке функциональных качеств новых полимерных смесей внимание, в первую очередь, уделяется достижению самого высокого уровня поглощения ударной энергии, что рассматривается как самоцель. Однако более распространенной причиной разрушения полимерных компонентов является не ударная нагрузка, а медленный, субкритический рост трещин вследствие старения, термических циклов и, в некоторых случаях, поглощения агрессивных жидкостей. При разработке новых составов полимерных смесей исключительно важно, чтобы группы исследователей оценивали все аспекты сопротивления разрушению смесей, а не концентрировались лишь на ударной вязкости.

VII. Литература

1. ASTM Standard D638, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, issued annually.
2. ASTM Standard D2289, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, issued annually.
3. ASTM Standard D1822, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, issued annually.
4. I.M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1983.
5. N.G. McCrum, C.B. Bucknall и C.P. Buckley, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd Ed., Oxford University Press, 1997, p. 186.
6. B. Crist, «Yield Processes in Glassy Polymers», in *The Physics of Glassy Polymers*, 2nd Ed., R.N. Haward and R.J. Young (eds.), Chapman and Hall, London, 1997, Ch. 4.
7. M.C. Boyce and R.N. Haward, «The post-yield deformation of glassy polymers», in *The Physics of Glassy Polymers*, 2nd Ed., R.N. Haward and R.J. Young (eds.), Chapman and Hall, London, 1997, Ch. 5.
8. C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahouin и A. Souahi, *J. Mater. Sci.*, 27, 5039 (1992).
9. B. O'Connor, «High Strain Deformation and Ultimate Failure of HIPS and ABS Polymers», Ph.D. Thesis, Cranfield University, 1997.
10. B. O'Connor, C.B. Bucknall и J. Hahnfeld, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, 26, 360 (1997).
11. S.D. Sjoerdsma and J.P.H. Boyens, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 86 (1994).
12. ASTM Standard D790, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, issued annually.
13. R.D. Heap and R.H. Norman, *Flexural Testing of Plastics*, The Plastics Institute, London, 1969.
14. J.W. Westwater, *Proc. ASTM*, 49, 1092 (1949).
15. R.E. Chambers and F.J. McGarry, *ASTM Bull*, May 1959, 18.
16. J.G. Williams, *Stress Analysis of Polymers*, Longman Group, London, 1973.
17. D.G. Ashwell, *J. Royal Aeronaut. Soc.*, 54, 708 (1950).
18. D.S. Ayre and C.B. Bucknall, *Polymer*, 39, 4785 (1998).
19. H.S. Kim, B. Cotterell и Y.W. Mai, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 277 (1987).

20. ASTM Standard D256 and ASTM Standard D790, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, issued annually.
21. E. Plati and J.G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, 15, 470 (1975).
22. J.G. Williams, *Fracture Mechanics of Polymers*, Ellis Horwood, Chichester, United Kingdom, 1983.
23. P.S. Leever, *Int. J. Fracture*, 73, 109 (1995).
24. P.S. Leever, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2296 (1996).
25. O. Julien, P. Beguelin, L. Monnerie и H.H. Kausch, «Loading Rate Dependence of the Fracture Behavior of Rubber-Modified Poly(Methyl Methacrylate)», in *Toughened Plastics II*, Advances in Chemistry Series 252, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
26. J. Jancar and A.T. Dibeneditto, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1799 (1994).
27. M. Bramuzzo, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 1077 (1989).
28. N.J. Mills, *J. Mater. Sci.*, 11, 363 (1976).
29. I. Narisawa, M. Ishikawa и H. Ogawa, *J. Mater. Sci.*, 15, 2059 (1980).
30. R. Hill, *Mathematical Theory of Plasticity*, Oxford University Press, Oxford, 1950.
31. S. Havriliak, C.A. Cruz и S.E. Slavin, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2327 (1996).
32. E. Priebe and J. Stabenow, *Kunststoffe*, 64, 497 (1974).
33. C.B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London, 1977.
34. C.B. Bucknall and D.G. Street, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 1311 (1968).
35. A. Carpinteri, *Proceedings of the International Conference on Analytical and Experimental Fracture Mechanics*, Rome, Italy, 1980, Sijthoff and Nordhoff, 1981, p. 785.
36. S. Wu, *Polymer*, 26, 1855 (1985).
37. T. Casiraghi, G. Castiglioni и G. Ajroldi, *Plast. Rubber Process. Appl.*, 2, 353 (1982).
38. R.P. Nimmer, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 263 (1987).

22. Механизмы деформации в полимерах, упрочненных каучуком

К.Б. Бакнелл

I. Введение

Технология упрочнения каучуком, которая состоит в смешении небольших количеств каучука с жесткими полимерами с целью усилить их сопротивление разрушению, использовалась в индустрии полимеров, начиная с конца 1940-х гг., и она сыграла большую роль в развитии полимерной промышленности. Производители как термопластов, так и реактопластов предлагают различные сорта упрочненных каучуком жестких полимеров почти любого типа, в том числе стеклообразные термопласты, кристаллические термопласты и термореактивные пластики.

Поведение при разрушении этих упрочненных каучуком полимеров является сложным и чрезвычайно зависящим от состава, морфологии и условий испытания. Поэтому прогресс в понимании механизмов упрочнения развивался достаточно медленно. Даже сегодня ряд важных аспектов взаимосвязи структура–свойства не поняты в достаточной мере и остаются предметом споров. Однако новые экспериментальные методы в сочетании с новыми подходами к моделированию привели к значительному прогрессу в последнее десятилетие, и теперь имеется перспектива создания количественной основы для этого предмета. В настоящей главе будет представлен текущий уровень знаний и рассмотрены некоторые из оставшихся нерешенными проблем.

II. Основные принципы повышения ударной вязкости

В контексте материаловедения ударную прочность можно определить как способность материала сопротивляться разрушению посредством поглощения энергии. Обычно она выражается в количестве работы, которую необходимо произвести

для образования единицы поверхности разрушения. Для жестких полимеров опубликованные данные содержат величины от $50 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ в высокосшитых эпоксидных смолах (см. главу 26) до $80 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$ для упрочненных нейлоновых смесей (см. главу 25). Чтобы понять значимость этих цифр в общем плане, полезно рассчитать примерную общую толщину материала, вовлеченного в поглощение энергии. При напряжениях течения и разрушения жестких полимеров, составляющих, как правило, от 25 до 100 МПа, при расчетах будем исходить, для примера, из предела текучести 50 МПа. При таком значении получаем, что хрупкие эпоксидные смолы, о которых шла речь выше, не могут иметь раскрытие трещины порядка 1 мкм, тогда как для очень прочных модифицированных каучуком нейлонов эта величина может превышать 1 мм (то есть 1000 мкм). Такие смещения могут происходить из-за высоких локальных деформаций в малом объеме материала вблизи вершины трещины как при образовании микротрещины (крэйзы), так и при накоплении небольших деформаций в гораздо большем объеме.

Чтобы оценить полную толщину материала, дающую вклад в трещинообразующее смещение, необходимо соотнести среднюю кратность растяжения λ ($= L/L_0$) с полосами деформации или вовлеченными зонами. Максимальные кратности растяжения определяются концентрацией зацеплений цепей или (в случае реактопластов) плотностью сшивок — и то и другое можно определить по «плато модуля» полимера выше T_g [1, 2], если материал некристаллический. Наиболее надежное свидетельство наличия этой взаимосвязи приходит из исследований крэйзов в стеклообразных термопластах, которые имеют типичные энергии образования поверхности разрушения G_{ic} от 300 до $1000 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, а максимальные кратности растяжения составляют от 2 до 4 [3–5]. Эти цифры показывают, что L_0 , исходная толщина материала, испытывающего большие деформации, составляет примерно 3 мкм с каждой стороны трещины. Локально, в крэйзе или зоне деформации, поглощение энергии на единицу объема полимера весьма высокое (порядка $100 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$), но количество материала, вовлеченного в это поглощение, очень ограничено, и поэтому разрушение хрупкое. В испытании механики разрушения кривая сила–прогиб имеет линейный характер (см. главу 20).

Необходимость вовлечения больших объемов материала в поглощение энергии является основной проблемой для каждого, кто захочет увеличить ударную вязкость твердого полимера. Полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА) способны поглощать большие количества энергии, но только на локальном уровне. Количество полимерного материала, вовлеченного в поглощение энергии при стандартных условиях испытания или при повседневном использовании слишком мало, чтобы обеспечить удовлетворительное сопротивление разрушению. Проблема становится особенно актуальной, если образец или изделие имеют трещину или острый надрез.

Базовым требованием для обеспечения ударной вязкости является необходимость того, чтобы наиболее напряженные области материала при достижении критической упругой деформации не только деформационно размягчались, но, в конечном счете, также деформационно упрочнялись. Другими словами, когда истинное напряжение строится в зависимости от кратности растяжения, наклон кривой дол-

жен сначала уменьшаться, а затем увеличиваться, как показано на рис. 22.1, *а*. Если материал в вершине надреза не размягчается, не течет и не тянется, то будет рассеиваться лишь небольшое количество энергии: очень высокое сопротивление течению характерно для материалов с сильной ковалентной или ионной связью, таких как алмаз или стекло. Если материал, напротив, течет и тянется, но фактически не упрочняется, концентрация напряжения в вершине надреза приведет к разрушению на относительно низкой стадии деформирования. Оба типа поведения показаны на рис. 22.1.

Термопласты, и в особенности кристаллические термопласты, хорошо отвечают этим требованиям для достижения высокой ударной вязкости при условии, что они имеют достаточно большой молекулярный вес. Слабые взаимодействия между полимерными цепями ограничивают сопротивление сегментальному движению, в то время как ориентация сегментов цепей при течении материала создает эффективный механизм деформационного упрочнения. Трудность состоит в реализации этого потенциала, в особенности в ограниченных условиях вершины трещины.

Как деформационное размягчение, так и деформационное упрочнение дают вклад в растрескивание. Объемные растяжения, присутствующие как в вершине трещины, так и на границе между фибриллами трещины и недеформированным полимером, способствуют размягчению полимера, позволяя ему достигать высоких степеней вытяжки (для полистирола $\lambda = 4,2$ [3–5]). Молекулярная ориентация сетки переплетенных полимерных цепей создает сильное сопротивление дальнейшему растяжению. Вместо непрерывного истончения и последующего разрыва фибриллы трещины тянут свежий полимер из стенок трещин, увеличивая тем самым объем материала, вовлеченного в поглощение энергии. Этот принцип стабилизации области наибольшего напряжения и деформации, при котором зона течения распространяется наружу, является фундаментальным принципом повышения ударной вязкости любого материала. К сожалению, при растрескивании степень расширения ограничена разрушением на границе области трещина–объем, что, возможно, является результатом адиабатического нагрева (см. главу 21). Еще более высокие уровни ударной вязкости достигаются, когда основным механизмом поглощения энергии является сдвиговое течение.

Сдвиговое течение и последующая вытяжка приводят к сильным изменениям формы каждого элемента в зоне течения при незначительном изменении объема: в испытании на растяжение материал становится длиннее и тоньше при вытягивании в шейку. Однако в вершине трещины значительным изменениям формы препятствует окружение (где материал находится под меньшим напряжением), в особенности если образец толстый. Следовательно, поле напряжений, возникающее в центре образца, имеет значительную степень трехосности; то есть компоненты напряжения в направлениях x , y и z имеют близкое значение. Это означает, что имеется сильная тенденция к увеличению объема каждого элемента; процесс поглощает немного энергии и, в конечном счете, ведет к росту трещины вместо сдвигового течения, способного рассеивать большое количество энергии.

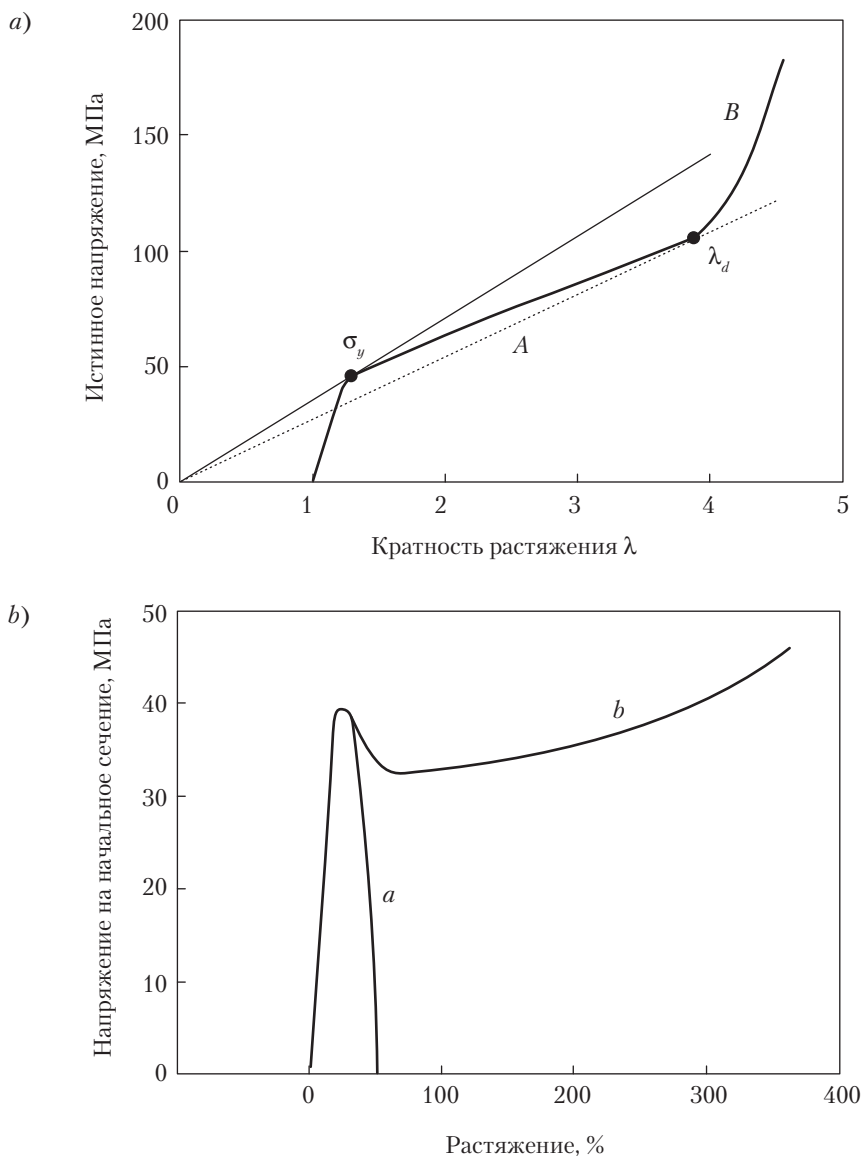


Рис. 22.1. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая построение Консидера. Истинное напряжение строится в зависимости от кратности вытяжки, а касательные проведены через начало координат. Первая касательная определяет деформацию, при которой растягивающая нагрузка достигает максимума (предел текучести σ_y). Вторая касательная помечает точку, в которой деформационное упрочнение стабилизирует шейку (естественная степень вытяжки λ_d). Разрушение в точке A между двумя касательными дает низкое растяжение при разрыве (кривая a). Разрушение за второй касательной дает кривую b

В последние годы стало ясно, что оптимизация повышения ударной вязкости с помощью каучука требует, чтобы каучуковые частицы испытывали поочередно деформационное размягчение и деформационное упрочнение. Во-первых, образование полостей в каучуковой фазе, получившее название кавитации частиц каучука, способствует ослаблению сопротивления частиц деформации, инициирует течение в матрице при умеренных напряжениях и допускает холодную вытяжку, несмотря на ограничения, наложенные на вершину трещины. Затем, на более поздней стадии деформации растяжение каучуковых фибрилл внутри частиц с полостями приносит значительную долю деформационного упрочнения. Это сочетание реакций на приложение нагрузки делает кавитацию частиц каучука эффективным откликом на трехосное растягивающее напряжение, создаваемое в вершине трещины, потому что оно позволяет окружающей матрице деформироваться всеми доступными механизмами. Матрица может отвечать сдвиговым течением, множественным крайзообразованием, или и тем и другим, в зависимости от ее свойств, а деформированные каучуковые частицы затем стабилизируются в наиболее деформированных областях полимера. Современные представления о трех ключевых процессах — кавитации, сдвиговом течении и множественном крайзообразовании — будут предметом рассмотрения в следующем разделе.

III. Кавитация частиц каучука

Образование полостей в каучуковой фазе является одним из наиболее важных механизмов, с помощью которых упрочненные пластики могут реагировать на приложение растягивающего напряжения. Явление кавитации частиц каучука впервые было замечено в 1970-х гг. [6], но по ряду причин ему не придавали значения еще в течение последующих 10 лет. Во-первых, большинство исследователей не видели различия между когезионным разрушением, при котором полости формируются внутри каучуковой фазы, и адгезионным разрушением, при котором полости образуются на границе частица–матрица. Слабая адгезия между частицами и матрицей долго считалась ответственной за низкое сопротивление разрушению, а способность нести нагрузку частицами каучука с полостями рассматривалась как ничтожно малая. Во-вторых, кавитация частиц, когда она возникала, рассматривалась как вторичный процесс, вызванный обширным течением или крайзообразованием в окружающей матрице, но не первичным откликом на приложенное напряжение. В третьих, многие специалисты в области электронной микроскопии считали небедительными данные о кавитации частиц в тонких микротомных срезах на основании того, что эффект мог возникать в результате артефактов в процедуре приготовления среза — эта проблема и сегодня важна для интерпретации электронных микрофотографий.

Мнения постепенно изменялись по мере накопления экспериментальных свидетельств. Сообщения о кавитации стали столь многочисленными, что явление стали принимать всерьез, и ряд специалистов указывали, что образование полостей в каучуковой фазе освобождает материал от ограничений, налагаемых сдвиговым тече-

нием в вершине трещины в толстых срезах. Процесс был признан важным, но некоторые оговорки остались: кавитация представлялась вторичным деформационным механизмом, инициируемым течением в матрице, и эффекты когезионного разрушения в частицах каучука многие считали неотличимыми от эффектов адгезионного разрушения, то есть разрыва связей между матрицей и частицами. Прежде чем приступить к рассмотрению этих проблем, которые являются центральными при любом обсуждении кавитации частиц каучука, необходимо ознакомиться с экспериментальными доказательствами.

А. Микроскопия

Наиболее ясное свидетельство кавитации частиц каучука пришло из исследований упрочненных эпоксидных смол, которые обычно содержат простые частицы сферической формы из бутадиен-нитрильного каучука с карбоксильными концевыми группами (*CTBN*) (см. главу 26). При изучении поверхностей разрушения этих смол в сканирующем электронном микроскопе эпоксидная фаза и фаза *CTBN* легко различимы, и в частицах каучука видны явные полости, как видно на рис. 22.2 [7]. Упрочненные каучуком термопласты обычно имеют более сложное строение поверхностей разрушения, в результате чего свидетельства наличия кавитации менее убедительны.

При сравнении поверхностей разрушения, образовавшихся при низких температурах, рис. 22.2, *a* также свидетельствует, что радиусы частиц *CTBN* возрастают при расширении полостей — это процесс, который может развиваться лишь в результате течения в эпоксидной матрице. В пространстве, в котором возможен рост полости, окружающий каучук двухосно растянут, и поэтому подвергается охватывающим напряжениям, в особенности в области, близкой к полости. Эти напряжения исчезают, когда трещина проходит через частицу, так что растянутая каучуковая оболочка сжимается, оставляя кратероподобное углубление на поверхности разрушения (рис. 22.2, *b*). Это наблюдение демонстрирует различие между частицами с полостями и отслоившимися частицами: присутствие двухосных растягивающих напряжений в каучуковой фазе с полостями определяет степень деформационного упрочнения в системе. Ключевой вопрос заключается в том, достаточным ли будет это деформационное упрочнение, чтобы оказать влияние на процесс разрушения.

В первых исследованиях кавитации наиболее надежное свидетельство образования полостей в зонах течения у вершины трещины было получено в работе Пирсона и Йи, которые применяли оптическую микроскопию для изучения относительно толстых срезов упрочненной эпоксидной смолы, вырезанных в плоскости, нормальной к поверхности разрушения [8] (см. также главу 26). В простом свете частицы с полостями хорошо видны в виде темных кружков, тогда как в поляризованном свете, как растянутые каучуковые оболочки, окружающие каждую полость, так и соединяющие их сдвиговые полосы ярко сияют. Чтобы избежать повреждений при резке, Пирсон и Йи готовили свои образцы по методу получения образцов горных пород, то есть полируя их до нужной толщины по геологической методике. Сдвиговые полосы, наблюдаемые в этом исследовании, иногда называют «кройда-

ми» (от *craze-voids* — перев.), но лучше их назвать «полосами дилатации» — термин, применяемый в металлургии для описания сдвиговых полос, заполненных полостями. Роль этих полос мы подробнее обсудим ниже.

Различные типы кавитации, требующие применения различных методов для их наблюдения, видны в ударопрочном полистироле (УПС). Как можно видеть на рис. 22.3, частицы каучука в этих материалах имеют намного более сложную форму, чем простые шарики, образующиеся в упрочненных эпоксидных смолах. В УПС каждая «салями»-частица каучука состоит на 80% из твердых полистирольных субвключений, встроенных в непрерывную матрицу из сшитого каучука. Каучук образует мембраны толщиной примерно 30 мкм, которые сшиваются и прививаются к фазе полистирола при производстве, так что сформированные границы раздела очень прочны. Кавитация в мембранах ведет к морфологии, подобной растрескиванию, причем фибриллы каучука образуют мостики между соседними субвключениями и между субвключениями и матрицей (рис. 22.3). Поскольку истинные напряжения, превышающие 300 МПа, могут достигаться даже в макроскопических образцах сильно растянутого каучука, эти фибриллизированные мембраны способны нести номинальные напряжения порядка 30 МПа и более.

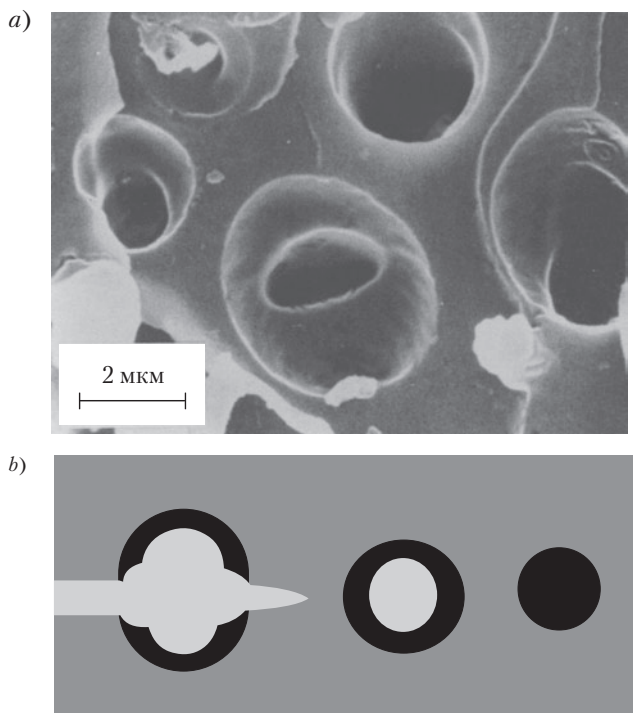


Рис. 22.2. Микрофотография со сканирующего электронного микроскопа упрочненной эпоксидной смолы, содержащей каучук *CTBN*, с видимой кавитацией частиц на поверхности разрушения; внизу схема, объясняющая суть вовлеченных процессов [7]

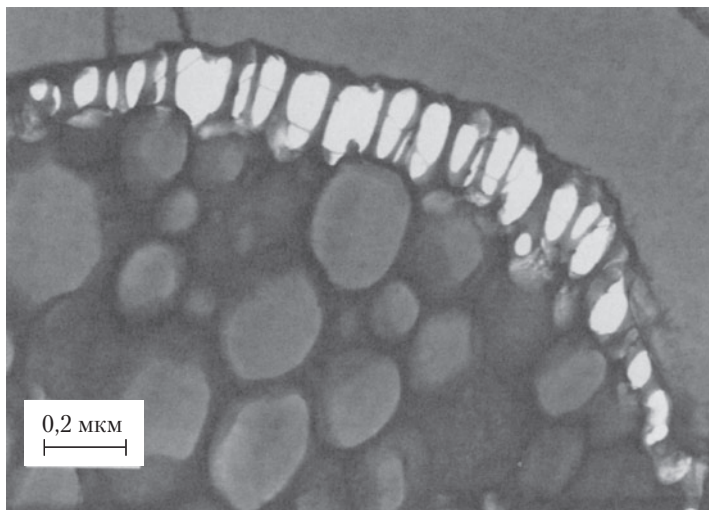


Рис. 22.3. Срез УПС, показывающий фибриллизацию полибутадиеновой мембраны между матрицей и соседними субвключениями. Материал деформирован и обработан OsO_4 перед приготовлением среза

Когда фибриллизированные «салями»-частицы разрываются, на поверхности разрушения остается мало следов кавитации. В таком случае необходимо применять другие методы наблюдения. Один очень эффективный метод состоит в получении очень тонких срезов и растягивании их на столике электронного микроскопа (рис. 22.4). Эта техника использовалась многими авторами. Однако она подвергается критике из-за того, что процессы, протекающие в тонком срезе, не обязательно представляют поведение объема полимера. Альтернативным решением является предварительное деформирование образца УПС, обработка его тетраоксидом осмия для упрочнения и окрашивания каучука, и лишь затем приготовление срезов; эта процедура была применена для получения среза, приведенного на рис. 22.3. Всегда имеются некоторые опасения, касающиеся повреждения материала при получении срезов, но их можно рассеять путем сравнения со срезами, сделанными с образцов, которые не подвергались деформации.

В УПС и некоторых других упрочненных пластиках кавитация сопровождается растрескиванием матрицы, что обсуждается в разделе V. Как можно видеть на рис. 22.4, при развитии течения трудно различить похожие по внешнему виду мельчайшие трещины и фибриллизированный каучук.

Б. Светорассеяние

Рассеяние света в мультифазных полимерах подробно рассмотрено в главе 28. В случае упрочненных пластиков ключевыми параметрами являются показатели преломления матрицы и частиц и размеры частиц. Тщательным подбором состава

и структуры частиц можно добиться совпадения показателей преломления и, таким образом, получать упрочненные каучуком пластики, которые будут прозрачными в определенной области температур (см. главу 24). Образование в каучуковой фазе мельчайших полостей (диаметром порядка 10 нм) вызывает уменьшение ее показателя преломления, который падает еще сильнее при расширении полостей. Последующее увеличение диаметра частиц еще больше повысит интенсивность рассеяния света, что может вести к побелению материала — это делает прозрачные или полупрозрачные пластики совершенно не пропускающими свет.

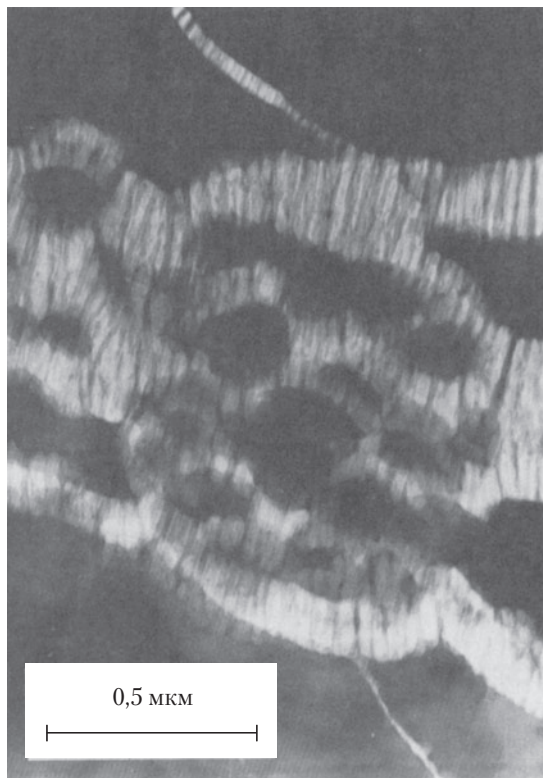


Рис. 22.4. Срез УПС, растянутый *in situ* на столике электронного микроскопа

Некоторые из первых свидетельств кавитации каучуковых частиц пришли из опытов по светорассеянию, проведенных на упрочненном ПВХ [9]. Позднее уменьшение интенсивности прошедшего света использовалось различными исследовательскими группами для обнаружения кавитации в упрочненных пластиках, в особенности в упрочненных нейлонах и ПММА. Однако за исключением очень ранних стадий, трудно получить конкретную информацию о процессе кавитации таким способом, поскольку множественное рассеяние быстро уменьшает свободный пробег света даже в изначально самых прозрачных материалах.

Последняя работа с упрочненным каучуком ПММА, проведенная Ширером с сотр. показала, что размеры, форма и концентрация частиц с полостями может определяться по пропусканию света в сочетании с измерением обратного когерентного рассеяния [10, 11]. Этот метод обладает преимуществами интерференции когерентных волн, которая усиливает интенсивность света, рассеянного под углами, близкими 180° от падающего пучка. Средний объем полости в частице возрастает при увеличении деформации образца до 20% [11]. Течение в матрице позволяет фибриллам каучука вытягиваться, а частицам каучука расширяться до тех пор, пока деформационное упрочнение не стабилизирует, в конце концов, объем полостей. Эта реакция типична для трехуровневых частиц, содержащих жесткий полимерный сердечник, каучуковую внутреннюю оболочку и тонкую наружную оболочку, обеспечивающую адгезию к матрице. Каждая фибрилла каучука одним концом закреплена на жестком сердечнике, а другим концом на матрице, как показано на рис. 22.3 и рис. 22.4.

В. Термическое сжатие и расширение

Недавние исследования показали, что термическое сжатие и расширение в упрочненных пластиках может представлять ценную информацию о кавитации частиц каучука. В основе этого метода лежит большое различие между коэффициентами расширения каучуков и жестких полимеров. Коэффициент объемного расширения β_{tr} упрочненного каучуком пластика, содержащего объемную долю ϕ частиц каучука дается выражением [12]:

$$\beta_p = \beta_m + \phi(\beta_p - \beta_m) \left(\frac{4G_m K_p + 3K_m K_p}{4G_m K_m (1 - \phi) + K_p (4G_m \phi + 3K_m)} \right), \quad (22.1)$$

где G_m и K_m — сдвиговой и объемный модули матрицы; K_p — объемный модуль частиц каучука.

Типичные величины объемного коэффициента термического расширения β составляют $1,4 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ для ПС или САН (сополимер стирола и акрилонитрила) и $7,6 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ для полибутадиена, так что измеренная величина β для типичного полимера АБС, содержащего 20 %об. частиц полибутадиенового каучука в матрице САН, на 50% выше, чем для чистого САН.

Если каучуковая частица отрывается от матрицы или испытывает кавитацию, так что напряжения на границе частица-матрица исчезают, K_p падает до нуля, и β_p становится равным β_m . Таким образом, относительный объем V_{rel} образца АБС, определяемый как отношение текущего объема $V(T)$ к его объему давления $V(T_g)$ при $100^\circ C$, зависит не только от температуры T , но также от природы и степени кавитации каучуковых частиц. На рис. 22.5 нижняя граница V_{rel} представлена кривой сжатия для не содержащего полостей АБС, а верхняя граница — кривой сжатия для САН, которая совпадает с кривой сжатия для полностью кавитированного АБС без остаточных напряжений в каучуковой фазе. При охлаждении от комнатной температуры некоторые полимеры АБС демонстрируют переход между двумя кривыми (рис. 22.6 [12]).

Этот переход является четким свидетельством того, что полости возникают в каучуковой фазе в результате термоусадочных напряжений. При повторном нагреве кривая зависимости объема от температуры приблизительно линейна, она не имеет признаков аномального поведения, наблюдаемого при охлаждении; это показывает, что образование полостей не является термодинамически обратимым.

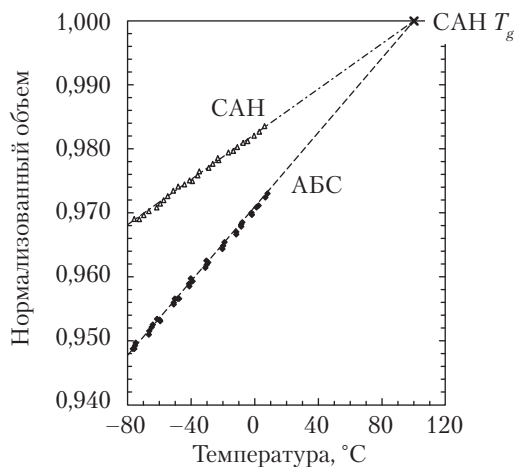


Рис. 22.5. Кривые термического сжатия для SAN и ABS, нормализованные к своему объему при 100°C. Подробнее см. в [12]

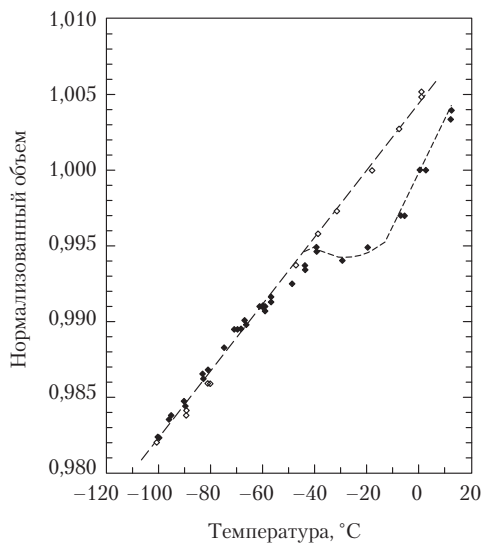


Рис. 22.6. Изменения объема в образце ABS при охлаждении (\blacklozenge) и последующем нагреве (\lozenge), демонстрирующие наличие кавитации на стадии охлаждения. Данные нормализованы на начальный объем при 0 °C [12]

В упомянутых выше экспериментах образцы АБС получались прессованием, так что как частицы каучука, так и матрица были полностью отрелаксированными при T_g САН, которая равна примерно 100°C . Поэтому граница между фазами должна быть полностью свободна от напряжений при этой температуре. Однако при охлаждении ниже температуры T_g матрицы в частицах каучука возникают растягивающие напряжения из-за различия в термическом сжатии; эти напряжения воздействуют на границу частица-матрица и втягивают внутрь окружающую оболочку из жесткой матрицы. Один результат этого взаимодействия состоит в том, что объем АБС быстро уменьшается по сравнению с САН, из-за чего следует увеличение коэффициента термического расширения. Другое следствие заключается в том, что каучуковая фаза приобретает меньшую плотность и более короткое время релаксации по сравнению с ненапряженным состоянием. Это изменение в релаксационном поведении является основой другого метода выявления кавитации частиц каучука, который будет описан в следующем подразделе.

Г. Динамический механический термический анализ

Динамический механический термический анализ (ДМТА) широко используется для определения температуры стеклования T_g (или, если говорить правильно, температуры α -перехода T_α) в каучуковой фазе упрочненного пластика, который дает сильный вторичный пик на кривой динамических потерь. Однако в некоторых случаях α -переход единственного каучукового модификатора дает два пика потерь, разнесенных на $5\text{--}10\text{ K}$, что можно видеть на рис. 22.7. Пик расщепляется вследствие кавитации. Более низкий пик относится к неповрежденным каучуковым частицам, находящимся под большим трехосным растягивающим напряжением в результате различий в термическом сжатии; результирующее уменьшение плотности уменьшает времена релаксации и смещает T_α в сторону низких температур. Более высокий пик, с другой стороны, принадлежит частицам с полостями, в которых каучук вернулся, по крайней мере, приблизительно к своей естественной плотности в ненагруженном состоянии. Соответствующее уменьшение свободного объема увеличивает времена релаксации, так что пик потерь сдвигается в сторону высоких температур. Когда полости закрываются при приложении на образец ДМТА одноосного сжимающего напряжения, наблюдается только один пик.

Сдвиги низкотемпературного пика потерь АБС впервые были обнаружены Морбицером с сотр., которые отнесли их в большей степени разрыву связей, чем внутренней кавитации частиц каучука [14, 15]. Авторы также наблюдали расщепление пика потерь и показали, что расстояние между максимумами пиков возрастают при уменьшении концентрации частиц каучука, потому что матрица при этом накладывает более жесткие ограничения на термическое сжатие частиц. Жидкие добавки способствуют кавитации за счет снижения поверхностной энергии полостей [15].

Недавние исследования показали, что значительные сдвиги T_α могут быть получены приложением сжимающих напряжений к образцам ДМТА. Растяжение сдвигает пики в сторону низких температур, а сжатие ведет вверх. Этим принципом

воспользовался Лин с сотр. [16] для регистрации кавитации в образцах УППС, которые демонстрировали лишь вторичный пик потерь. В некоторых упрочненных пластиках T_g каучука оказывается независимой от величины растягивающего напряжения, что указывает на то, что частицы либо содержат полости, либо отрываются от матрицы. При сжатии полости закрываются, и пик сдвигается с линейной зависимостью от приложенного напряжения (рис. 22.8).

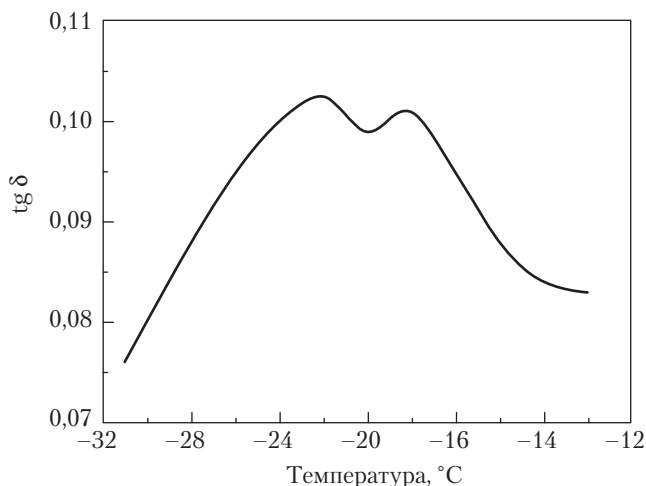


Рис. 22.7. Кривая динамических потерь для упрочненного каучуком ПММА, имеющая расщепление низкотемпературного пика $\tan \delta$, что указывает на кавитацию пропорциональной доли частиц каучука

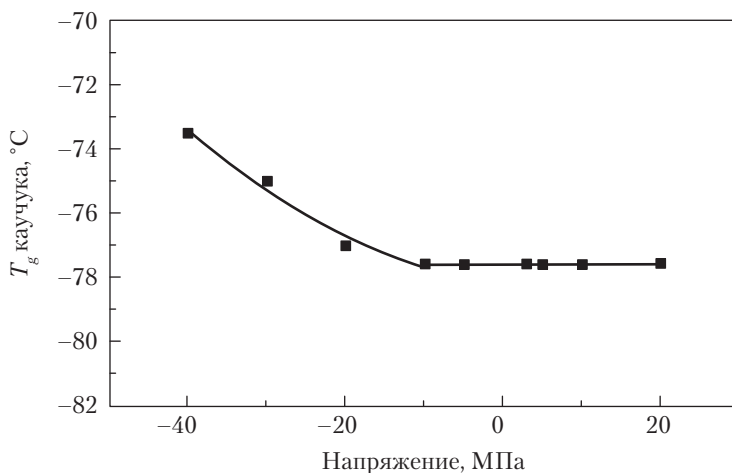


Рис. 22.8. Влияние наложенного одноосного напряжения на положение низкотемпературного пика потерь в УППС. Кавитация частиц каучука делает температуру T_g полибутадиеновой фазы не зависящей от напряжения при испытании на растяжение [16]

Д. Напряжения в кавитированных частицах

Иногда высказывается предположение, что частицы каучука полностью утрачивают способность выдерживать напряжение после возникновения кавитации, но это справедливо только в ограниченном числе случаев. Фибриллы, видимые на рис. 22.3 и 22.4, очевидно являются элементами структуры, несущими нагрузку, давая большой вклад в деформационное упрочнение. Величину напряжений, возникающих в фибриллизированных каучуковых мембранах, продемонстрировали Штарке с сотр. [17], используя срезы смесей САН с частицами каучука типа сердцевина–оболочка, которые растягивались на столике электронного микроскопа. Изучаемые частицы имели сферический сердечник из ПММА, окруженный внутренней каучуковой оболочкой, а также тонким наружным слоем ПММА (см. главу 24). В этом эксперименте внутренняя каучуковая оболочка не только фибриллизировалась, но также распространяла эти фибриллы, вытягивая ПММА из сердечника и оставляя остаточную структуру в форме линзы, которая служила для фиксации фибрилл. Этот результат показывает, что напряжения в фибриллах достигали 30 МПа или более того. На микрофотографиях хорошо видно, что каждый элемент в каждой частице каучука подвергается действию очень высоких напряжений и деформаций.

Распределение напряжений внутри простой однородной частицы каучука становится менее равномерным после кавитации, поскольку каждая полость становится окруженной сплошной, толстой, сферической оболочкой каучука. Эту оболочку можно рассматривать как набор концентрических тонких слоев, находящихся под равноосным (биаксиальным) натяжением. После образования полости и последующего умеренного расширения частицы, кратность растяжения λ ($= L/L_0$) около границы частица–матрица может быть равной, например, 1,2, тогда как на поверхности полости λ может, в принципе, становиться бесконечным, потому что полость создается в сплошной среде. Разумеется, на практике цепи сшитого каучука будут разрываться при достижении критической деформации λ_c , которая, возможно, составит примерно 4. Таким образом, частица поддерживает весьма высокое напряжение внутри небольшого объема каучука рядом с полостью, но в остальной части частицы напряжения намного ниже.

Это неравномерное распределение напряжений внутри фазы каучука сильно контрастирует с распределением напряжений, найденным в композитной частице, содержащей жесткие полимерные субвключения. Механизм образования фибрилл, показанный на рис. 22.3 и 22.4 позволяет каждому элементу фазы каучука достигать одновременно приблизительно одинакового уровня напряжений, тем самым обеспечивая деформационное упрочнение. Когда расширяющее напряжение прилагается к однородной каучуковой частице, содержащей единственную полость, сопротивление расширению намного ниже. Напротив, наиболее высоко напряженные элементы фазы каучука вблизи полости разрушаются путем последовательных разрывов — процесса, смоделированного Фондом с сотр. [18].

Е. Моделирование

Результаты экспериментов, описанных в разделе III.C, показывают, что упругие напряжения, возникающие в упрочненном пластике при охлаждении иногда достаточны для зарождения полостей в каучуковой фазе. Чтобы развить количественную теорию упрочнения, необходимо понять критерии, управляющие этим процессом. Упрощенный подход к этой проблеме на основе энергетического баланса был разработан Ладзери и Бакнеллом [19], которые исходили из термодинамических принципов.

Базовый принцип модели состоит в том, что расширение полости внутри каучуковой частицы происходит за счет высвобождения энергии, запасенной как в самой частице, так и в жестком материале, непосредственно ее окружающем. В случае изотропного материала энергия, запасенная в любом элементе объема, может быть разделена на две части: сдвиговый компонент, который изменяет форму элемента, но не его объем, и расширяющий компонент, который изменяет объем, но не форму. При анализе энергии, доступной полости, модель энергетического баланса рассматривает только расширяющий компонент энергии деформации.

Энергия объемной деформации U_v в каучуковом элементе объема dV равна:

$$U_v = \frac{\sigma_m \Delta_v}{2} dV = \frac{K_R \Delta_v^2}{2} dV, \quad (22.2)$$

где K_R — объемный модуль фазы каучука.

Как ясно из уравнения (22.2), объемная деформация Δ_v ($=\Delta V/V$) пропорциональна среднему напряжению σ_m , которое представляет усреднение трех главных напряжений, действующих в направлениях 1, 2 и 3.

Когда сферическая полость радиуса r образуется в сферической частице радиуса R , она занимает объемную долю r^3/R^3 относительно всей частицы. Если радиус каучуковой частицы сначала возрастает от R_0 до R , а затем держится постоянным во время кавитации, то конечная деформация каучуковой фазы составит $(\Delta_v - r^3/R^3)$, а плотность энергии объемной деформации в деформированной частице, соответственно, падает. В простой модели, которая была первоначально построена, локально (в самой частице) запасенная энергия является движущей силой кавитации. Более поздние работы основывались на базовых физических принципах и учитывали как энергию, освобожденную из матрицы, так и энергию объемной деформации, производимую благодаря различию в термическом сжатии, что обсуждалось в разделе III.B [20, 21].

Энергия, высвобождаемая через релаксацию объемной деформации в каучуке, поглощается тремя путями: а) созданием новой поверхности полости площадью $4\pi r^2$; б) двухосным растяжением каучука, окружающего полость; в) разрывом элементов сферической оболочки вблизи полости, в которых превышена критическая кратность вытяжки λ_f . Необходимая энергия растяжения составляет $2\pi r^3 G_R F(\lambda_f)$, где функция $F(\lambda_f)$ возникает при интегрировании энергетических членов по всем кратностям растяжения до предела λ_f . Эта величина обычно лежит между 0,7 и 1,3 и на практике можно принимать ее равной 1,0.

Этот термодинамический подход, основанный на энергетическом балансе, следует принципам, примененным Гентом и Вангом [22] для описания роста полостей в объеме каучуков. Одно очень существенное различие между двумя моделями состоит в том, что Гент и Ванг применяли свой метод для анализа больших блоков каучука, содержащих полости диаметром примерно 1 мкм. Этот размер, очевидно, нереалистичен для пластиков, упрочненных каучуком, в которых сами по себе частицы каучука часто имеют диаметры менее 1 мкм. Модель Ладзери–Бакнелла поэтому предполагает, что фаза каучука не содержит дефектов крупнее, чем те, которые связаны с ее свободным объемом, и что полости образуются внутри сплошной среды эластомера.

В упрощенном случае, при котором частица каучука радиуса R удерживается при фиксированной объемной деформации Δ_v и образует единственную полость радиусом r , модель дает для полной энергии $U(r)$:

$$U(r) = \frac{2\pi}{3} R^3 K_R \left(\Delta_v - \frac{r^3}{R^3} \right)^2 + 4\pi r^2 \Gamma + 2\pi r^3 G_R F(\lambda_r). \quad (22.3)$$

Уравнение (22.3) использовалось для получения кривых, показанных на рис. 22.9, где нормализованная энергия частицы, U/U_0 , построена в зависимости от размера полости для набора различных размеров частицы при использовании типичных величин для других параметров уравнения. В предположении, что кавитация происходит тогда, когда $U < U_0$ (то есть $U(r) < U(0)$), уравнение (22.3) предсказывает, что полости будут образовываться при критическом размере частиц, который является функцией начальной приложенной объемной деформации $\Delta_v(0)$, сдвигового модуля фазы каучука G_R и поверхностной энергии каучука Γ . И наоборот, для каждого размера частиц имеется критическая объемная деформация. На рис. 22.10 показана взаимосвязь между критической объемной деформацией и размером частиц каучука для различных сдвиговых модулей G_R , предсказываемая уравнением (22.3). Хотя критическая объемная деформация возрастает с уменьшением размера частицы, очевидно, что не имеется теоретического нижнего предела кавитации частиц. Разумеется, имеется практическое ограничение, потому что если частицы очень малы, образец будет разрушаться течением раньше того момента, когда он сможет достичь очень высокой объемной деформации, необходимой для кавитации.

Включение в уравнение (22.3) G_R существенно, потому что оно объясняет, почему сшивание частиц каучука — например, при экспозиции солнечному свету — оказывает такое большое воздействие на ударную вязкость, и почему каучуки с сильно различающимися модулями оказывают столь различное влияние на температуру хрупко-пластичного перехода в упрочненных полиамидах (см. главу 25). Тот же член, содержащий G_R , также отвечает за хрупко-упругий переход, наблюдаемый во многих упрочненных пластиках вблизи T_g фазы каучука. Упрощенная версия уравнения (22.3), предложенная Домпа с сотр. [23–26], также учитывает возрастающую трудность образования полостей в каучуковых частицах по мере уменьшения диаметров последних. Однако этот подход имеет ограниченное значение, поскольку он не включает член модуля и, таким образом, игнорирует эффекты, связанные с растяжением фазы каучука.

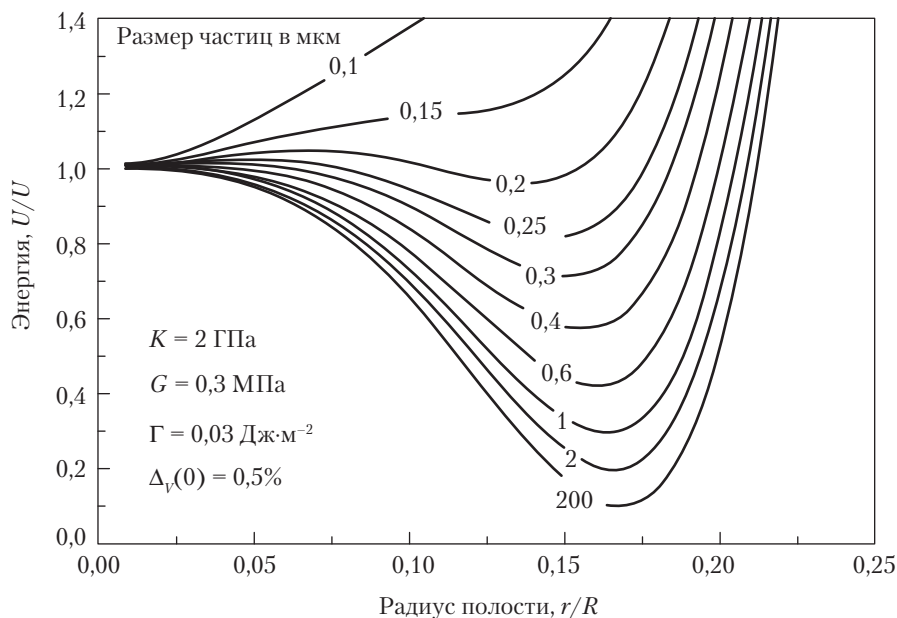


Рис. 22.9. Взаимосвязь между полной энергией и размером полости в частице каучука, рассчитанная по ур. 22.3 для различных размеров частиц [38]

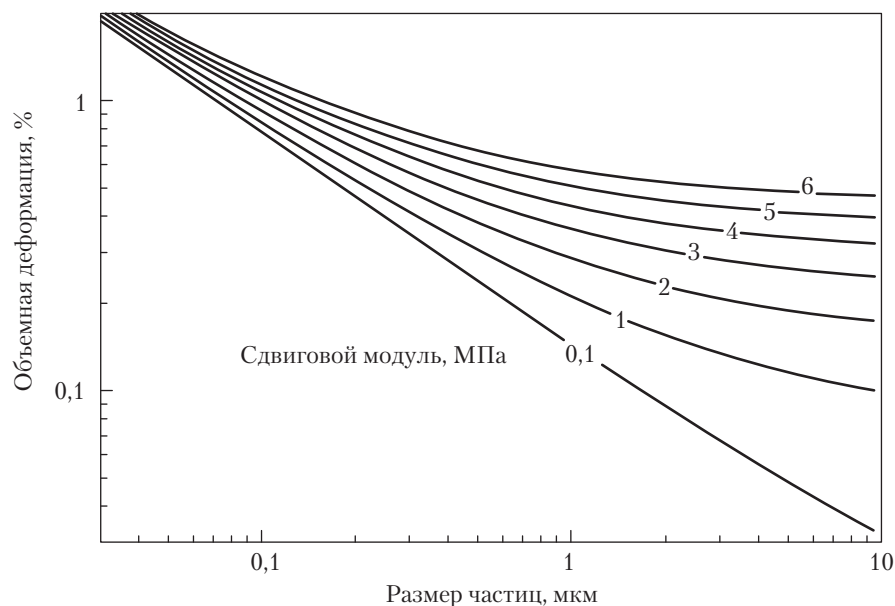


Рис. 22.10. Взаимосвязь между размером частицы и критической объемной деформацией при кавитации, рассчитанная по уравнению (22.3) для различных сдвиговых модулей [38]

Как отмечалось выше, при выводе уравнения (22.3) были сделаны некоторые упрощающие допущения, и чтобы развить полную количественную теорию кавитации, необходимо принять во внимание несколько других энергетических членов. Наиболее очевидные из них относятся к упругим взаимодействиям с окружающей матрицей, когда полость расширяется и частица становится более податливой. Расчеты показывают, что эти взаимодействия значительно увеличивают энергию, доступную полости [21]. Другой существенный вклад поступает от энергии объемной деформации генерируемой при охлаждении упрочненного термопласта ниже температуры стеклования матрицы. Таким образом, кавитация является результатом как механически приложенного напряжения, так и внутренних напряжений, возникающих вследствие различия термического сжатия двух фаз. Если образцы быстро охлаждаются из расплава, как это имеет место при литье под давлением, также необходимо принять во внимание дополнительные внутренние напряжения, вызванные различием скоростей охлаждения оболочки и сердцевины.

Упомянутая выше модель энергетического баланса правильно предсказывает тенденции, наблюдаемые при деформации и разрушении упрочненных пластиков различного строения и при различных условиях, и в этом отношении она дает большое продвижение в понимании процесса. Однако как при изучении термического сжатия, так и при испытаниях на течение при изгибе частицы оказались гораздо более стойкими к кавитации, чем предсказывалось (немодифицированной) моделью [12, 21]. Имеется, по меньшей мере, два объяснения этому расхождению. Одно из них связано с допущением о том, что кавитация развивается через зарождение и расширение единственной полости в каждой каучуковой частице. Это допущение упрощает расчеты, но, возможно, оно несправедливо в большинстве случаев. Имеется ряд свидетельств, полученных, главным образом, с помощью электронной микроскопии, что кавитация зарождается в нескольких местах многослойных частиц, имеющих жесткую сердцевину, заключенную в каучуковую оболочку. Когда содержание пустого пространства в каждой частице складывается из нескольких полостей меньшего размера, влияние поверхностных сил становится существенно более высоким, что вызывает более сильное сопротивление частицы расширению, чем предсказывается простой моделью энергетического баланса, учитывающего единственную полость. Это расхождение можно показать, заменив (r^3/R^3) , $r^2\Gamma$ и r^3G_R в уравнении (22.3) на (nr^3/R^3) , $n^2\Gamma$ и n^3G_R соответственно, и построить график уравнения для $n = 1$ и, скажем, $n = 10$.

Второе объяснение имеет более фундаментальный характер, и оно заключается в том, что модель энергетического баланса определяет необходимые, но не достаточные условия кавитации. Главная проблема связана с тем, что модель основана целиком на термодинамическом рассмотрении и не допускает кинетических эффектов. Другими словами, она определяет минимальные величины деформаций, необходимых, чтобы вызвать кавитацию, но не рассматривает скорость, с которой полости могут формироваться при этих условиях. Модель показывает, что имеется небольшой энергетический барьер, который необходимо преодолеть (как во многих явлениях нуклеации, например, при кристаллизации), прежде чем новая данность (в этом случае полость) станет достаточно большой, чтобы расширяться свободно.

Существование такого энергетического барьера может быть причиной высокой сопротивляемости кавитации, проявляемой упрочненными каучуком полимерами.

В настоящее время не имеется надежных свидетельств, касающихся относительной значимости этих двух объяснений. Однако термическое сжатие и данные по расширению, представленные на рис. 22.6, поддерживают предположение о том, что кинетические эффекты влияют на кавитацию, вызывая эффект переохлаждения. Расширение каучуковой фазы при нагревании от -40°C вызывает уменьшение размера полостей, и следует ожидать, что они закроются при 0°C , если изменения объема определялись чисто термодинамическими факторами. Тот факт, что АБС не дает одинаковую кривую объем–температура при нагревании и охлаждении, позволяет предположить, что имеется реальный энергетический барьер, который необходимо преодолевать как при открывании, так и закрывании полостей.

IV. Сдвиговая текучесть

А. Факторы, влияющие на текучесть

Сдвиговая текучесть — это процесс, посредством которого наиболее пластичные материалы растягиваются до высоких деформаций в стандартных испытаниях. Атомы или сегменты цепей проскальзывают друг относительно друга в ответ на сдвиговые напряжения, в результате чего малые элементы материала в зоне течения изменяют форму, сохраняя примерно постоянный объем. Эти процессы пластической деформации генерируют тепло, которое может вызывать значительный подъем температуры, в особенности в полимерах. Сдвиговое течение обычно сопровождается небольшими изменениями плотности, потому что нарушается молекулярная упаковка, но утраты когезии не происходит, как это имеет место при растрескивании.

Наиболее широко используемый критерий сдвигового течения был предложен фон Мизесом, который утверждал, что течение происходит при достижении критической величины эффективного напряжения σ_e , определяемого как

$$\sigma_e \equiv \left(\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}{2} \right)^{1/2} \geq \sigma_0, \quad (22.4)$$

где σ_1 , σ_2 и σ_3 — напряжения, действующие нормально к граням небольшого куба из материала в направлениях 1, 2 и 3.

Если σ_1 взять как напряжение растягивающего течения $\sigma_{\text{тн}}$ и принять $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, то можно видеть, что критическое эффективное напряжение σ_0 в этом неравенстве будет постоянным и равным $\sigma_{\text{тн}}$.

Уравнение (22.4) применимо ко многим металлам, но требует внесения некоторых изменений, чтобы соответствовать поведению полимеров, в которых критическое эффективное напряжение не является константой. В первом приближении, оно изменяется линейно со средним напряжением σ_m , иногда называемым отрицательным давлением. Критерий плотности энергии критической деформации при этом можно записать как

$$\sigma_e > \sigma_o - \mu \sigma_m \equiv \sigma_o - \frac{\mu(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)}{3}. \quad (22.5)$$

Другой признак, по которому течение в полимерах отличается от течения в металлах, — это степень, в которой на него влияет скорость деформации $\dot{\epsilon}$ и температура T . В обоих классах материалов сдвиговое течение является активационным процессом, который следует уравнению Эйринга:

$$\sigma_{TV} = \frac{2}{\gamma V} \left[\Delta H + 2,303RT \log \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_o} \right) \right], \quad (22.6)$$

где ΔH — энергия активации; γ — коэффициент концентрации напряжения, который связывает локальное напряжение, действующее на элемент потока, с номинальным приложенным напряжением; V — активационный объем; R — газовая постоянная.

Уравнения (22.4)–(22.6) создают полезную основу для анализа течения твердых полимеров, но важно отметить, что другие факторы, в особенности деформационное размягчение и упрочнение также оказывают влияние на сдвиговую деформацию. Одним из следствий деформационного размягчения является тенденция к локализации течения в планарных зонах высокой сдвиговой деформации, называемых «полосами сдвига». При проведении испытания упругодеформированный материал вокруг краев каждой квазипланарной полосы становится деформационно размягченным, что позволяет полосам увеличивать свою площадь. Обычно в этих полосах наблюдаются сдвиговые деформации 1,0 и более; как и в случае трещин, упрочнение благодаря ориентации цепей фактически ставит предел достигаемой деформации. Степень локализации деформации растет с увеличением степени деформационного размягчения, проявляемого полимером.

Неизбежным результатом введения частиц каучука в жесткий полимер является то, что его напряжение сдвигового течения уменьшается (σ_o в уравнение (22.5)). При комнатной температуре типичные ненаполненные каучуки имеют модуль сдвига порядка 1 МПа, и поэтому создают значительные концентрации напряжений в матрице, которые достигают максимума на границе частица–матрица. В простых случаях — например, для изолированной частицы в упругой матрице — распределение напряжений можно рассчитать с помощью аналитических выражений, но большинство исследований в настоящее время основывается на анализе конечных элементов (см. главу 19). Оба метода показывают, что коэффициенты концентрации напряжений относительно нечувствительны к G_p , модулю сдвига частицы, если он составляет менее одной десятой от модуля сдвига матрицы G_m . Модули сдвига жестких полимеров обычно составляет порядка 1 ГПа, так что отношение G_p/G_m вряд ли превысит 0,1 пока фаза каучука близка к своей температуре стеклования или находится ниже ее.

Этот переход каучука к стеклообразному поведению в частицах модификатора имеет большое значение, поскольку он определяет самую низкую температуру, при которой частицы способны уменьшить напряжение течения, чтобы получить значительное увеличение ударной вязкости. В ударных испытаниях первое ясное повышение сопротивления разрушению заметно при температуре, превышающей примерно на 10 К истинную T_g фазы каучука; это необходимо для релаксации каучука и для по-

следующего течения в матрице в масштабе времен, сравнимом с масштабом времени приложения нагрузки к образцу. Однако даже когда модификатор находится при температуре ниже своей T_g , энергии смесей в испытаниях образцов с разрезом по Изоду часто немного превышают энергию чистой матрицы (см. главу 25), что предполагает, что (теперь твердые) диспергированные частицы достаточно пластичны для усиления хрупкой матрицы подобно частицам термопласта в эпоксидной смоле (см. главу 26).

Когда отношение G_p/G_m мало, высокие концентрации напряжений, возникающие в матрице из-за присутствия частиц каучука, могут, согласно уравнению (22.6), вызвать резкий рост скорости пластической деформации. Когда сдвиговое течение имеет место в отсутствие кавитированных частиц, влияние на характер течения можно промоделировать простым увеличением коэффициента концентрации напряжений γ в этом уравнении. В опытах по ползучести ПММА, полипропилена (ПП) и ПА-6.6 все смеси дают те же кривые, что и чистая матрица, но при более низких приложенных напряжениях σ_{appl} [26, 27]. Графики Эйринга зависимости логарифма коэффициента скорости ползучести от напряжения — линейные, и их можно совместить заменой σ_{appl} на $\gamma\sigma_{appl}$. В первом приближении коэффициенты концентрации напряжений, полученные из опытов по ползучести, могут быть введены с подгонкой параметров в уравнение Ишья–Коэна, которое основано на допущении, что трещины и полосы деформации распространяются по плоскостям наименьшего сопротивления, пробегая по диаметру мягких частиц, лежащих на их пути. Модель Ишья–Коэна рассматривает единичный куб со сферической частицей радиуса R в центре куба. Минимальный путь через матрицу тогда занимает площадь $(1 - \pi R^2)$, а коэффициент концентрации напряжений дается выражением

$$\frac{1}{\gamma} = 1 - \pi R^2 = 1 - \pi \left(\frac{3\phi}{4\pi} \right)^{2/3} = 1 - 1,21\phi^{2/3}. \quad (22.7)$$

Другое выражение для описания взаимосвязи между напряжением течения и составом было получено Глоаженом с сотр. [29], которые проводили испытания на сжатие упрочненного каучуком ПММА, при которых материал деформировался сдвиговым течением, не усложненным кавитацией частиц каучука или растрескиванием матрицы. Они нашли, что сжимающее напряжение течения σ_{cy} уменьшается линейно с объемной долей частиц каучука ϕ_p , а именно как:

$$\sigma_{cy}(\phi_p) = (1 - 1,375\phi_p)\sigma_{cy}(0). \quad (22.8)$$

В отсутствие других механизмов деформации подобную зависимость напряжения течения от содержания каучука следует ожидать как для чистого сдвига, так и для одноосного растяжения. Сравнение уравнений (22.7) и (22.8) показывает, что они по-разному предсказывают зависимость напряжения течения от содержания каучука, что отражает трудности, сопряженные с корреляцией данных по поведению полимерных смесей при сильной деформации, когда они тестируются при различных условиях нагружения.

Уравнения (22.7) и (22.8) относятся к смесям, в которых частицы каучука равномерно распределены в жесткой матрице. Значительно более высокие напряже-

ния локальных напряжений, ведущие к более высоким ударным энергиям, могут быть получены при добавлении весьма умеренных количеств каучука за счет формирования «псевдосеточной» морфологии (рис. 22.11). При этой морфологии домены материала *A*, не содержащие каучука, диспергированы в «матрице» из материала *B*, который сам по себе является смесью, состоящей из жесткой полимерной матрицы и частиц каучука с высоким объемным содержанием. Например, домены поликарбоната (материал *A*) могут быть диспергированы в АБС (материал *B*). Более характерный пример такой морфологии был описан Лью с сотр.; авторы готовили смеси, в которых материалом *A* был ПВХ, а материалом *B* — ПВХ, упрочненный каучуком [30]. Эти смеси демонстрировали более высокие уровни ударной вязкости, чем смеси такого же общего состава, но с хорошо диспергированными частицами.

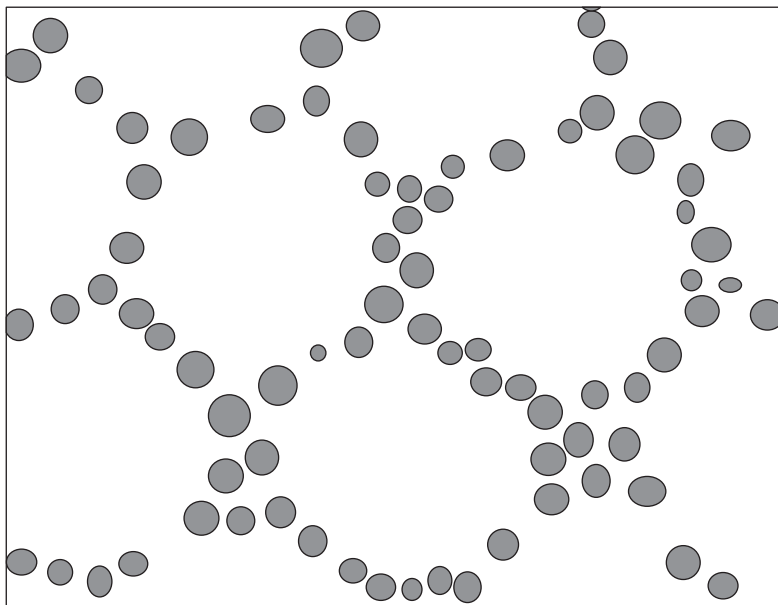


Рис. 22.11. Схематическая диаграмма, показывающая «псевдосеточную» морфологию упрочненного каучуком полимера [30]

В отсутствие полостей сдвиговое течение упрочненных каучуком пластиков, по-видимому, нечувствительно к размеру частиц, если они достаточно велики, чтобы сформировать полностью независимую фазу. Даже присутствие жестких субвключений термопласта внутри частиц каучука оказывает лишь небольшое влияние на напряжение начала течения, хотя оно может влиять на последующие процессы холодной вытяжки и деформационного упрочнения.

Таким образом, основными факторами, управляющими напряжением сдвигового течения упрочненных пластиков без полостей, являются характер течения

твердой матрицы, дисперсия и объемная доля частиц каучука и (вблизи своей T_g) модуль сдвига каучука. При определенных условиях простое уменьшение напряжения сдвигового течения при введении частиц каучука в жесткий полимер оказывается достаточным для повышения ударной вязкости. В частности, уменьшение напряжения сдвигового течения имеет важное значение, когда условия испытания близки к переходу плоскостная деформация–плоскостное напряжение. В определенном смысле добавление каучука оказывает влияние, подобное влиянию повышения температуры или снижения скорости деформации. Однако общее повышение ударной вязкости, достигаемое таким способом, является скорее постепенным, чем радикальным, и оно менее резкое, чем в случае, когда частицы способны к кавитации.

Б. Полосы дилатации

После кавитации частиц каучука окружающая матрица может легко течь и растягиваться, что до этого было невозможно. Оболочка из твердого полимера, заключающая каучуковую фазу, расширяется двухосным растяжением, тем самым увеличивая размеры частицы с полостями. Очевидно, что имеются пределы течения, которое может произойти вокруг одиночной, изолированной частицы. Кавитация наиболее эффективна, когда она развивается в массиве тесно расположенных частиц каучука, так что перемишки между частицами полностью проходят стадию течения. Подобный случай течения в пористом пластичном твердом теле анализировал Герсон, который установил взаимосвязь между σ_e и f , объемной долей полостей [31, 32]. Позже Ладзери и Бакнелл предложили несколько модифицированное уравнение Герсона, в которое был включен параметр μ , учитывающий зависимость течения в полимерах от давления [19, 33]. Их выражение было следующим:

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_o} + \frac{\mu\sigma_m}{\sigma_o} \left(2 - \frac{\mu\sigma_m}{\sigma_o} \right) + 2f \cos h \left(\frac{3\sigma_m}{2\sigma_o} \right) - f^2 = 1. \quad (22.9)$$

которое трансформируется в уравнении (22.5) при $f = 0$, и в уравнении (22.4), когда f и μ равны нулю. В более поздних публикациях Стинбринк с сотр. [34] и Ладзери и Бакнелл [35] предложили дополнительные модификации уравнения Герсона для учета взаимодействий между соседними полостями и внутренних растягивающих напряжений σ_R , действующих через границу каучук–матрица. Обе группы включили параметры q_1 и q_2 , предложенные Твергаардом [36, 37]. Одна из модифицированных версий уравнения (22.9) [35] имеет следующий вид:

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_o} + \frac{\mu\sigma_m}{\sigma_o} \left(2 - \frac{\mu\sigma_m}{\sigma_o} \right) + 2f q_1 \cos h \left(\frac{3q_2(\sigma_m - \sigma_R)}{2\sigma_o} \right) - q_1^2 f^2 = 1. \quad (22.10)$$

Допущение, что кавитированные частицы оказывают точно такое же влияние на течение, как такая же объемная доля пустого пространства, справедливо толь-

ко тогда, когда напряжения, действующие через границу частица–матрица, близки к нулю. Как говорилось выше, кавитированные частицы способны при определенных условиях выдерживать весьма высокие растягивающие напряжения, в особенности когда каучук образует фибриллы, надежно закрепленные с обоих концов либо в жестких подвключениях, либо в окружающей матрице (рис. 22.3 и 22.4). Другой подобный случай — это когда размеры полостей достаточно малы для того, чтобы влияние поверхностной энергии способствовало появлению значительных сил, закрывающих полость. Расчеты, основанные на рассмотрении кавитированных каучуков частиц как эквивалентов полостям, дают нижнюю границу напряжения течения.

Имеется несколько других важных различий между кавитированными частицами каучука и реальными полостями. Наиболее очевидно, что фактическое содержание пустого пространства в кавитированной частице изначально очень мало, и на ранних стадиях процесса соответствующие изменения плотности также относительно малы, что видно по данным термического сжатия, приведенным на рис. 22.6. Во-вторых, введенные полости присутствуют уже до нагружения образца, тогда как кавитация частиц каучука обычно начинается в ответ на приложение растягивающего напряжения, начиная с наиболее крупных частиц и постепенно захватывая самые малые из них. В-третьих, проявление кавитации происходит только в условиях расширения (то есть при положительных величинах σ_m). При сжатии полости закрываются и не оказывают влияния на напряжения начала течения.

Взаимосвязь между кавитацией частиц каучука и характером течения можно проанализировать с помощью «диаграмм кавитации», показанных на рис. 22.12–22.14. Диаграммы этого типа основаны на двух принципах: *a)* кавитация происходит при критической объемной деформации, которая может транслироваться в критическое среднее напряжение; *b)* течение в полимерах управляется комбинацией эффективного напряжения σ_e и среднего напряжения σ_m , на что указывает уравнение (22.5). Оба процесса можно представить в виде инвариантов этих двух напряжений, которые в изотропном твердом теле ответственны за изменения формы и объема соответственно.

На рис. 22.12 обозначено несколько напряженных состояний, представляющих практический интерес. Ось ординат отвечает состоянию чистого сдвига ($\sigma_m = 0$), разметочные линии проведены, чтобы указать одноосное растягивающее напряжение, эквидвухосное напряжение и трехосное напряженное состояние, возникающее непосредственно перед вершиной трещины в упругом твердом теле при условиях плоскостной деформации (см. главу 20). Из диаграммы ясно, что уменьшение напряжения течения благодаря кавитации усиливается при увеличении отношения σ_m/σ_e . При чистом сдвиге ($\sigma_m = 0$) кавитация частиц оставляет напряжение течения неизменным, тогда как в вершине трещины она оказывает глубокое влияние на характер течения. Сравнение огибающих, приведенных на рис. 22.12, и средних напряжений, необходимых для кавитации, показанных схематически на рис. 22.13, позволяет лучше понять деформационное поведение упрочненных пластмасс во всем ряду напряженных состояний.

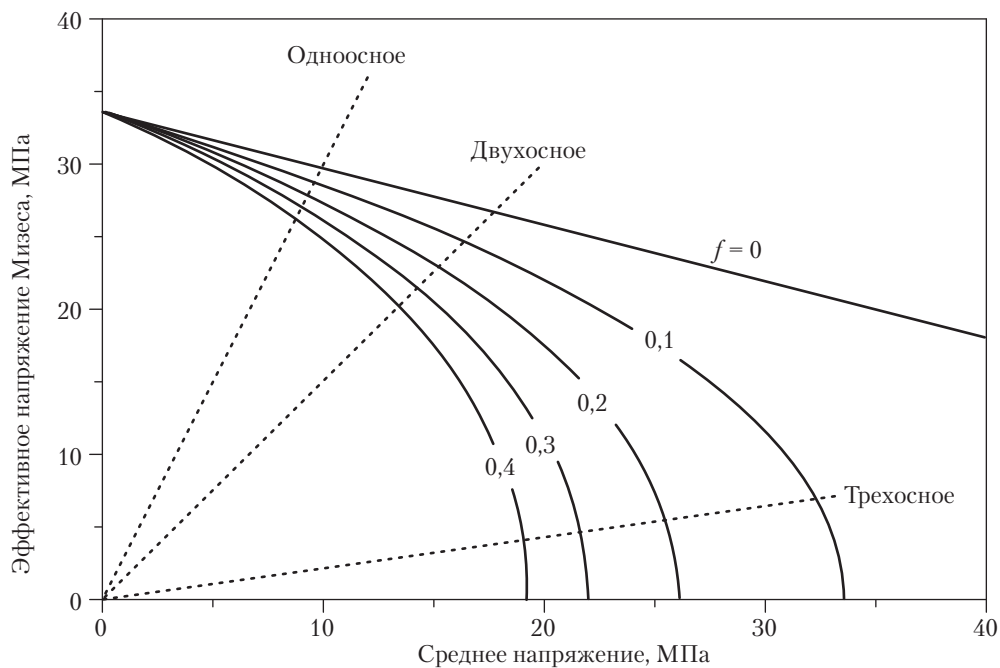


Рис. 22.12. Огибающие течения для упрочненных пластиков, содержащих различные объемные доли f кавитированных частиц каучука. Пунктирные линии показывают механические напряженные состояния [38]

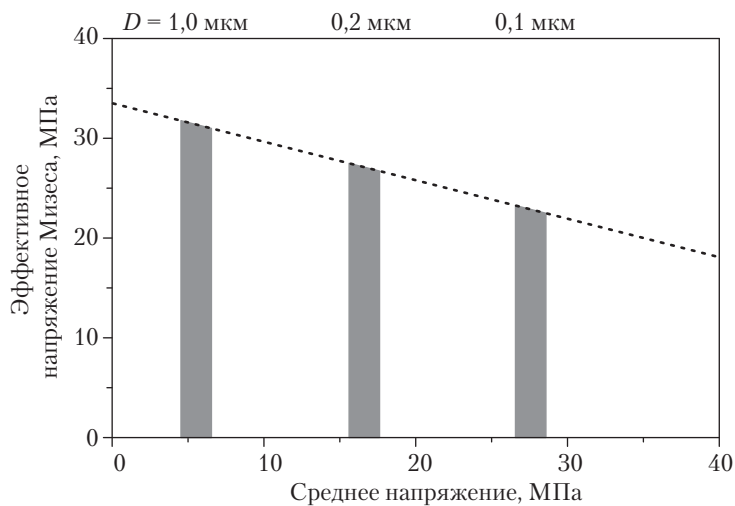


Рис. 22.13. Схематическая диаграмма, представляющая сдвиг среднего напряжения при кавитации по мере уменьшения размера частиц каучука [38]

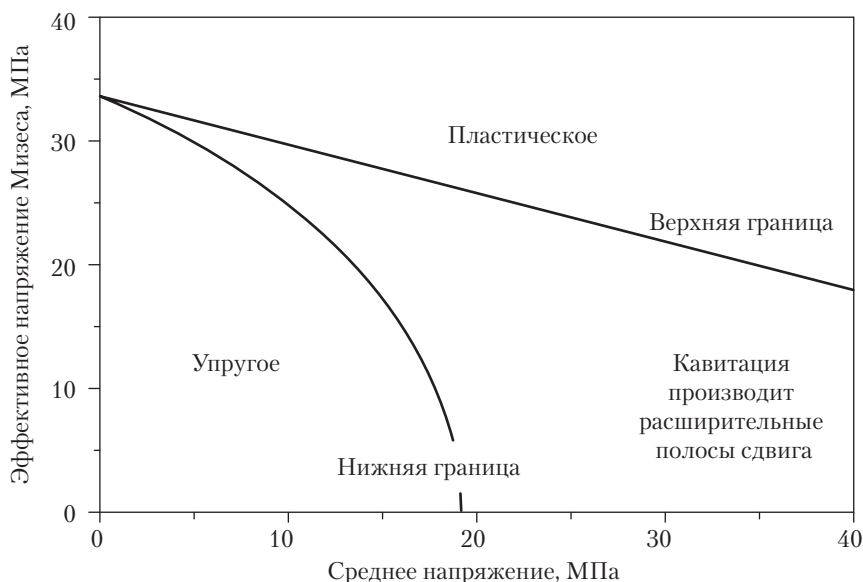


Рис. 22.14. Схематическая диаграмма кавитации, сочетающая информацию рис. 22.12 и 22.13 для определения верхней и нижней границы огибающих течения [38]

Основные представления, связанные с течением, представлены в упрощенном виде на рис. 22.14, где обозначены три области деформационного поведения. Ниже нижней границы, отвечающей уравнению (22.7), при f , равной объемной доле частиц, деформация матрицы ϕ_r упругая. Выше верхней границы, отвечающей уравнению (22.5), матрица деформируется пластично. Между двумя границами поведение матрицы может быть как упругим, так и пластичным, в зависимости от степени кавитации частиц каучука. Положение двух границ зависит, разумеется, от содержания каучука, свойств жесткой матрицы и условий проведения испытания, в особенности от температуры и скорости деформации. Кавитационные диаграммы имеют очень удобный формат для обсуждения влияния этих переменных на смеси, содержащие различные концентрации и типы частиц каучука. Более полное рассмотрение этого подхода имеется в обзоре [38].

В разделе III.A упоминаются полосы сдвига, соединяющие кавитированные частицы каучука в упрочненных эпоксидных смолах. Схематическое представление такой полосы дается на рис. 22.15. Угол между «полосой дилатации» и главными осями напряжений зависит от содержания в ней полостей. Для изотропного материала без чувствительности к давлению ($\mu = f = 0$ в уравнении (22.7)) угол θ между главной осью растяжения и нормалью к полосе равен 45° . Для полимеров, в которых течение зависит от давления, θ при одноосном натяжении составляет примерно 38° . Введение полостей в полосы сдвига заметно увеличивает чувствительность течения к давлению и вызывает дальнейшее уменьшение θ , так что полосы дилатации реагируют на напряжение как увеличением толщины, так и сдвигом в плоскости,

как показано на рис. 22.15. При трехосном поле напряжений перед острой трещиной содержание полостей в количестве лишь 0,04 достаточно для того, чтобы θ уменьшился до нуля — отсюда возникают «кройды» при проведении тестов механики разрушения упрочненных эпоксидных смол.

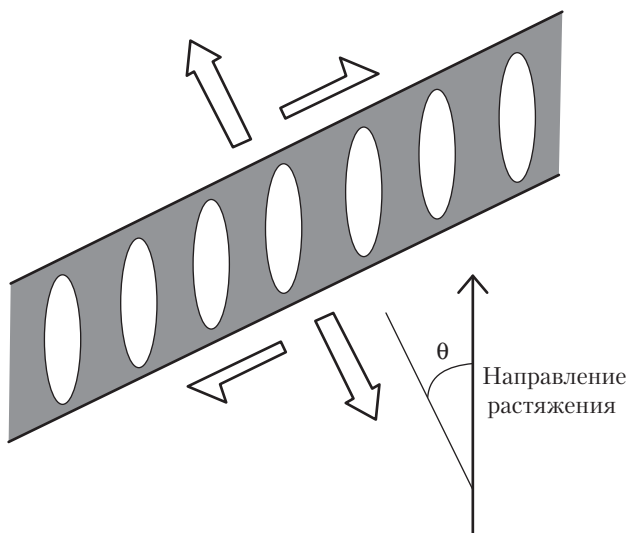


Рис. 22.15. Схематическое представление сдвиговой полосы дилатации. См. также соответствующую микрофотографию на рис. 25.28

Как и обычные полосы сдвига, полосы дилатации распространяются, создавая периферические зоны высокой упругой деформации, где матрица становится деформационно размяченной, а течение облегчено. Полосы дилатации образуются, когда протяженные деформации оказываются достаточными для того, чтобы вызвать кавитацию частиц каучука. Пример полосы дилатации в упрочненном каучуком ПА-6 показан на рис. 25.28 [33]. Она напоминает трещину, но имеются важные различия. В частности, полости не соединены, и их свободная поверхность формируется в фазе каучука, а не в матрице. Прочие отличия полос дилатации от трещин обсуждаются в разделе V.

V. Множественное трещинообразование

A. Свидетельства множественного крэйзообразования

Множественное образование микротрещин является доминирующим механизмом повышения ударной вязкости ударопрочного полистирола (УПС) [39]. Оно также играет важную роль в АБС и упрочненном каучуком полиметилметакрилате

(УКПММА), в особенности при низких температурах. В полимерах всех трех классов матрица является хрупким термопластом, в котором возникают крэйзы при деформациях от 0,3 до 1,0 %, после чего быстро наступает разрушение. Прилагательное «стеклообразный» весьма подходит для этих прозрачных полимеров, потому что они ведут себя подобно упругим твердым телам вплоть до момента разрушения. Однако, как отмечалось в разделе I, все они очень пластичны в масштабе 1 мкм (внутри одиночной трещины) и могут поглощать большое количество энергии, если эта пластичность распространяется в большом объеме материала — результат, который можно достичь существенным увеличением образующихся мелких трещин.

Множественное крэйзообразование впервые наблюдалось в тонких срезах ударопрочного полистирола, которые растягивались на столике оптического микроскопа [39]. Сильно деформированные крэйзы и связанные с ними частицы каучука проявляли значительное двулучепреломление и поэтому были хорошо видны в поляризованном свете. После этих первых наблюдений дальнейшие исследования крэйзообразования в упрочненных пластиках проводились на тонких срезах с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Срезы либо вытягивались на столике микроскопа (деформация *in situ*), либо делались с образцов, уже подвергнутых деформации. В последнем случае образцы обычно обрабатывались тетраоксидом осмия (OsO_4), который упрочняет каучуковую фазу (см. главу 9) и осаждает осмий в крэйзах, что создает хороший электронный контраст в обеих частях образца.

Микроскописты всегда помнят о возможности возникновения артефактов в образцах и необходимости избегать неверной интерпретации своих данных. Это особенно важно, когда образец имеет пустые пространства, такие как трещины и полости в частицах каучука. Процедура получения среза может вносить повреждения, и структура, наблюдаемая в очень тонких срезах, не обязательно представляет объемный материал. Тем не менее многочисленные наблюдения методом ПЭМ, подтвержденные данными других методов, подтверждают множественное трещинообразование в УПС, АБС и некоторых других упрочненных пластиках. Большие деформации (свыше 50%) могут достигаться в тех случаях, когда приложенное напряжение распределяется между фибриллами крэйз в матрице и фибриллами, несущими напряжение в каучуке, что часто выглядит очень похожим (рис. 22.4).

Независимое свидетельство множественного трещинообразования в УПС было получено Бакли с сотр., которые применили малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) в реальном времени для отслеживания действия деформационных механизмов в ударно-растягиваемых образцах — техника, требующая источника рентгеновского излучения высокой интенсивности [40, 41]. Позже аналогичные эксперименты проводились Магальясом и Боргреве [42] при низких скоростях деформации. Характерный рисунок рассеяния, связанный с фибриллами крэйз, был получен в обеих работах и использовался для определения долевого вклада трещин как в объемную деформацию, так и в растяжение испытываемого бруска. Обе группы пришли к выводу, что трещинообразование в матрице ответственно не более чем за 50% от объемного расширения в образцах УПС, и играет еще меньшую роль при деформации АБС. Эти результаты находятся в приблизительном согласии со сви-

детельством, полученным при исследовании тонких срезов, подвергнутых растягиванию на столике электронного микроскопа. Как видно на рис. 22.4, эти исследования продемонстрировали интенсивный крэйзинг в матрице, в особенности в УПС, и развитое фибриллизирование каучуковой фазы, которое также должно давать характерный рисунок в МУРР. Оба метода подтверждают значимость кавитации частиц каучука и растрескивания матрицы при течении под растяжением УПС и АБС. Из данных ПЭМ ясно, что никакие другие механизмы образования полостей не дают существенного вклада в течение этих материалов.

Б. Кинетика множественного крэйзообразования

Кинетика деформации растяжения при множественном крэйзообразовании имеет очень характерные черты. Она наиболее хорошо прослеживается в испытаниях на ползучесть (рис. 22.16). При приложении напряжения материал мгновенно растягивается с (квази)упругой реакцией. После этого следует период относительно медленного, но ускоряющегося растяжения, который получил название «индукционный период». При достижении деформации от 1,5 до 2,0 % возникает резкий поворот вверх кривой ползучести, которая затем становится почти линейной. Ниже деформации порядка 20% скорость ползучести начинает уменьшаться и, в конце концов, образец разрывается.

Характер такого поведения можно понять, рассмотрев шаги зарождения и развития крэйз. Известно, что микротрещины распространяются так же как крупные, то есть посредством непрерывного растяжения свободной поверхности. Высоконапряженный материал в вершине крэйзы деформационно размягчается, и фронт трещины протягивает «щупальцы» в текучий, плотный полимер перед вершиной трещины в результате «менисковой нестабильности» [43]. Этот механизм подразумевает, что зарождение крэйзы происходит только на свободной поверхности.

Исходя из этой гипотезы, кавитированные частицы каучука можно увидеть как единственные эффективные места зарождения крэйз в объеме образцов УПС или АБС. В этой интерпретации приложение напряжения вызывает кавитацию крупных каучуковых частиц и зарождение первичных крэйз, которые прорастают вовне, увеличивая площадь и толщину. Возникающая деформация увеличивает упругую деформацию на других мелких частицах каучука вблизи плоскости крэйзы, тем самым вызывая дальнейшую (вторичную) кавитацию, за которой следует зарождение крэйз. На ранней стадии ползучести (индукционный период) крэйзы отделены друг от друга, и на них действуют закрывающие их силы со стороны упругодеформированной сплошной полистирольной фазы. Следовательно, скорости ползучести низки.

Более быстрое утолщение крэйз происходит на втором этапе ползучести, после того, как микротрещины, близко лежащие друг к другу в одной плоскости, начнут объединяться. Начало этой стадии можно рассматривать как порог перколяции, при котором любая система соединенных крэйз становится похожей на умеренно крупную микротрещину. Как только этот порог достигается, основным механизмом ста-

новится утолщение крэйзы, при котором вытягивается свежий полимер из стенок существующих крэйз. Пока напряжения, действующие на границу крэйза–матрица остаются постоянными, скорость деформации также постоянна. Деформации в фибриллизованной каучуковой фазе и связанные крэйзы увеличиваются с деформацией в матрице, но взаимосвязь между напряжением и деформацией в этих двух случаях различная. Напряжение в фибриллах каучука возрастает с деформацией до тех пор, пока не начнется кавитация в параллельной каучуковой мембране внутри той же самой частицы; в этой точке напряжение в обоих кавитированных слоях падает. Цикл деформации с последующей новой кавитацией затем повторяется, пока частица не станет полностью фибриллизованной или пока не произойдет разрушение. Следствием этого механизма является то, что средняя деформация в каучуковой фазе непрерывно растет вместе с общей деформацией УПС.

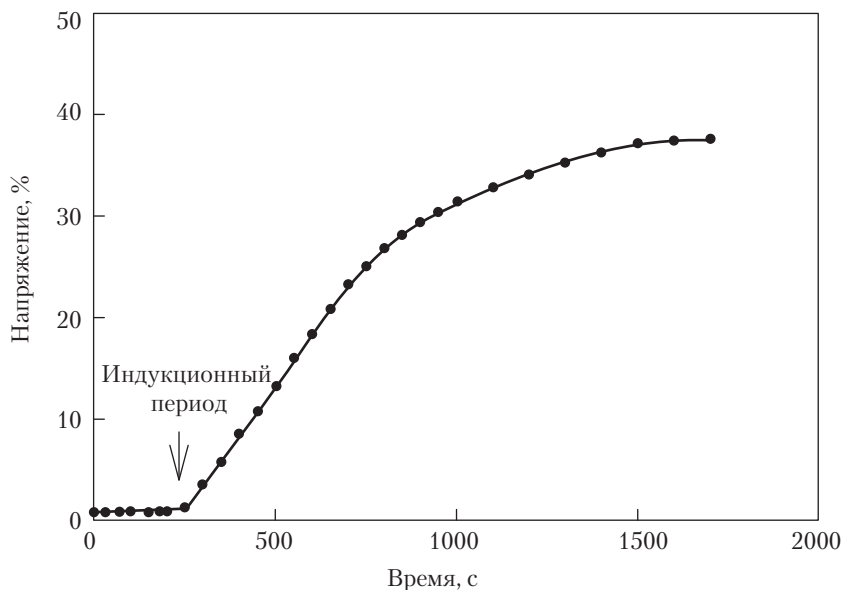


Рис. 22.16. Кривая ползучести для УПС, содержащего относительно большую объемную долю каучуковых частиц типа «салями», которая демонстрирует различные этапы деформации

Третий этап ползучести наблюдается, когда объемная доля частиц каучука относительно высока (свыше примерно 0,3). Скорость ползучести начинает падать, ясно указывая, что напряжения, действующие на крэйзы, начинают уменьшаться. Из этого следует, что среднее напряжение на каучуковой фазе должно расти — стадия, которая начинается, когда остается недостаточно каучуковых мембран, чтобы обеспечить «предохранительный клапан» против перегрузки имеющегося фибриллизованного материала. Это изменение поведения связано с увеличением вероятности разрушения, о чем говорилось в главе 21.

Таким образом, частицы каучука взаимодействуют с крэйзами тремя различными путями. На ранних стадиях кавитация происходит в более крупных частицах, и образуются зародыши крэйз. На средних стадиях происходит фибриллизацию во все большей доле частиц каучука, позволяя им растягиваться параллельно с крэйзами без воздействия очень высоких напряжений. Наконец, когда фибриллизация каучуковой фазы подходит к точке насыщения, напряжения, действующие на фибриллизированный каучук быстро возрастают, тем самым разгружая (при испытании на ползучесть) соседние крэйзы. В стандартном испытании на разрыв среднее напряжение на крэйзах остается приблизительно постоянным, поддерживая постоянную скорость растяжения, а средние напряжения на каучуковых частицах и, следовательно, в образце постоянно растут с деформацией.

Такая интерпретация типичных кривых ползучести для УПС и АБС дает удобную основу для обсуждения влияний напряжения и содержания каучука на кинетику деформации в этих смесях. Крэйзообразование подобно течению является термически-активированным кинетическим процессом, развивающимся по уравнению Эйринга. Графики зависимости логарифма скорости от приложенного напряжения дают прямую линию, по которой можно, по крайней мере рассчитать кажущийся активационный объем γV . Сравнивая графики Эйринга ($\log(dV/dt)_{\max}$ от напряжения) с соответствующими графиками $\log \tau^{-1}$, Бакнелл и Клэйтон показали, что одни и те же кинетические параметры применимы как для индукционного периода, так и для последующей быстрой стадии ползучести в УПС [44].

Последующие исследования показали, что кинетика крэйзообразования в УПС сложнее кинетики сдвигового течения в смесях на основе ПА-6, ПММА и ПП (см. раздел IV.A). В отличие от этих материалов было невозможно совмещать данные по ползучести специально подобранной серии смесей УПС с различным содержанием каучука простым построением графика зависимости логарифма скорости ползучести от $\gamma \sigma_{\text{appl}}$ [45]. Все смеси давали линейную зависимость логарифма скорости ползучести от приложенного напряжения, но некоторый дополнительный коэффициент влиял на кинетику деформации.

Наиболее правдоподобное объяснение этому состоит в том, что полная скорость ползучести зависит от сочетания двух процессов: а) растягивания крэйз, что является управляемым напряжением непрерывным процессом, следующим уравнению Эйринга и б) зарождения крэйз из кавитированных частиц, что является совершенно иным механизмом, управляемым скорее объемной деформацией, чем объемным напряжением. Хотя оба механизма проявляют сильную зависимость от приложенного напряжения, в случае кавитации каучука коэффициент, контролирующий скорость при испытании на ползучесть — это не σ , а σ/E , где E — модуль Юнга. Если кавитация частиц каучука определяет скорость зарождения крэйз, то быстрого увеличения скорости ползучести следует ожидать в узком диапазоне приложенных напряжений просто из-за возрастающей доли частиц, испытывающих кавитацию. Однако, поскольку скорости зарождения трещин зависят в большей степени от деформации, чем от напряжения, вряд ли можно найти простую корреляцию между скоростью ползучести и приложенным напряжением в серии смесей различных составов.

Как говорилось в главе 21, скорее суммарная деформация, чем приложенное напряжение контролирует конечное разрушение смеси, деформируемой посредством множественного крэйзобразования, в особенности в АБС и УПС [46, 47]. Эта зависимость, по-видимому, связана с разрушением фибриллизированных частиц каучука, когда локальная растягивающая деформация в частицах превышает их способность к дальнейшему распространению.

VI. Связь структура–свойства

Основной целью изучения деформационных механизмов в упрочненных пластиках является понимание взаимосвязей между структурой и механическими свойствами, с особым вниманием к сопротивлению разрушению. Было определено множество структурных переменных, которые имели значение при критических условиях, в том числе объемная доля частиц каучука, размер и распределение по размерам частиц каучука, среднее расстояние между частицами, внутренняя морфология частиц каучука и прочность на границе между частицами и матрицей. К сожалению, влияние этих переменных часто бывает неожиданным и противоречивым. Например, увеличение среднего размера частиц с 0,2 для 1,0 мкм поднимает ударную прочность по Изоду УПС, но вызывает сильное падение ударной прочности по Изоду упрочненного каучуком полиамида. Основные трудности связаны со сложными взаимодействиями между частицами каучука, поэтому реакция матрицы требует особого внимания.

А. Свойства матрицы

Ключ к пониманию взаимосвязей структура–свойства в упрочненных полимерах лежит в характере деформации и разрушения жесткой матрицы, то есть объекта, в котором поглощается большая часть энергии при этих процессах. Этот момент наиболее хорошо иллюстрируется сравнением двух семейств термопластов, полистиролов и полиамидов.

Из-за своего молекулярного строения полистирол имеет сравнительно высокое напряжение сдвигового течения и низкое сопротивление распространению крэйз и разрушению. Его низкая плотность зацеплений молекул и низкая поверхностная свободная энергия делают его восприимчивым к трещинообразованию, тогда как большая площадь поперечного сечения молекул увеличивает вероятность разрыва цепей при данном приложенном напряжении. Чистый полистирол имеет K_{Ic} , примерно равный 0,9 МПа·м^{1/2} [48]. Напротив, сухие полиамиды имеют более низкие напряжения течения, более высокое сопротивление трещинообразованию и меньшую площадь поперечного сечения; плотность упаковки в ПА-6,6 может достигать 5,22 связей на нм² по сравнению с 1,35 связей на нм² в ПС [49]. Типичные величины K_{Ic} для полиамидов лежат в области между 2,5 и 3,0 МПа·м^{1/2} [48].

Б. Минимальный размер частиц

Из-за этих различий в характере деформирования и разрушения полимера–матрицы, оптимальный размер частиц упрочняющего каучука может соответствовать двум случаям. Повышение ударной вязкости полистирола лучше всего достигается с довольно крупными (1–2 мкм в диаметре) частицами каучука, кавитация в которых может возникать при относительно слабых напряжениях в вершине трещины, тогда как упрочнение полиамидов наиболее эффективно с частицами размером от 0,2 до 0,3 мкм, что требует для кавитации более высокого напряжения в вершине трещины. Как в ПС, так и в ПА уменьшение размера частиц за пределы указанных диапазонов приводит к быстрому падению ударной прочности, которое может быть объяснено избыточно высоким сопротивлением кавитации частиц каучука по отношению к критическому полю напряжений в вершине трещины. Такой же эффект наблюдается, когда сопротивление кавитации возрастает по другим причинам, например, при выборе каучука со слишком высоким собственным модулем сдвига или при увеличении плотности сшивок каучуковой фазы посредством термического или фотохимического окисления (например, при старении на солнечном свете). В образце с острым надрезом напряжения, ответственные за кавитацию, уменьшаются радиально от вершины надреза и в областях плоскостного напряжения по бокам образца. Создание препятствий для образования полостей путем уменьшения размера частиц или повышения твердости каучуковой фазы уменьшает размер зоны кавитации вокруг вершины трещины, и в толстых образцах ведет к заметному падению сопротивления разрушению.

Значение кавитации для повышения ударной вязкости хорошо иллюстрируется опытами Парселла [50], который измерял ударную прочность по Изоду образцов с надрезом упрочненного ПВХ, используя заранее сформованные частицы каучука диаметром от 50 до 280 нм. В 3-мм брусках условия плоскостного напряжения преобладают, и ударные энергии оставались на уровне свыше 100 Дж·м⁻¹ для всех смесей. Напротив, в 6-мм брусках, в которых кавитация необходима для смягчения условий плоскостной деформации, величины прочности по Изоду упали при уменьшении размера части с 12 до 2 Дж·м⁻¹.

В. Расстояния между частицами

Работа Ву [51] была сконцентрирована в большей степени на расстояниях между частицами, чем на размере частиц, полагая расстояния фактором, контролирующим поведение образцов в ударном тесте Изода, в особенности упрочненного ПА-6. Объяснение этой взаимосвязи недавно было предложено Аргоном с сотр., которые продемонстрировали, что ПА-6,6 образует слой толщиной примерно 150 нм на границе раздела ПА–каучук, причем его кристаллографические оси направлены параллельно поверхности [52, 53]. Подобные слои различной толщины были найдены также в ПА-6 и ПЭВП. На основании этих наблюдений авторы заключили, что критиче-

ское расстояние между частицами — это порог проникновения, отмечающий точку, в которой материал с повышенной подвижностью, закристаллизованный в тонких слоях между частицами каучука, способен образовывать непрерывные проходы через полимерную матрицу.

Слабость этого объяснения связана с тем, что измерения, проведенные Гэйменсом, Боргреве с сотр. [54, 55] показали, что критическое межчастичное расстояние не является константой для данной матрицы, а изменяется с изменением температуры испытаний и модуля частиц каучука. Присутствие ориентированных кристаллических слоев рядом с границей раздела матрица–каучук обязательно повлияет на ударную вязкость, но сопоставление данных дает основания предположить, что корреляции между непрерывными проходами и межчастичными расстояниями имеют, возможно, более фундаментальный источник, основанный на механике, связанный со взаимозависимостью между кавитацией частиц и пределом текучести. Если упрочнение оптимизируется, когда кавитация частиц каучука совпадает с огибающей нижней границей течения (см. рис. 22.14), то критический размер частиц не может быть константой, но должен варьироваться в зависимости от содержания каучука (что наблюдал Ву [51]) и температуры (как обнаружили Гэйменс с сотр. [54, 55]). Для решения этой противоречивой проблемы требуются дальнейшие исследования.

Г. Крупные частицы каучука и их внутренняя морфология

Крупные однородные каучуковые частицы неэффективны для повышения ударной вязкости ПА, ПП и ряда других пластичных матриц. В этом контексте термин «крупные» относится к частицам диаметром свыше 1 мкм. Однако имеется множество свидетельств, что сложные частицы типа «салями» размером 10 мкм обеспечивают высокие уровни ударной вязкости УПС. Существенное различие между ПА и ПС заключается в пути, по которому каучук перестраивается после кавитации. Посредством широкого образования фибрилл, прикрепленных либо к субвключениям ПС, либо к матрице, можно добиться того, что максимальное количество деформационно-упрочненного каучука давало вклад в стабилизацию крэйз, избегая разрушения. Для достижения этого результата необходимо, разумеется, обеспечить прочные межфазные границы между каучуком и полистиролом путем введения привитых или блок-сополимеров.

Возможно, что это рассмотрение будет справедливо по отношению к крупным частицам в других матрицах. Если в этих частицах возникает кавитация при напряжениях, намного меньших нижней огибающей течения, то они могут затем инициировать крэйзообразование в матрице. Если они, кроме того, однородны по строению, то в отсутствие стабилизирующих элементов, имеющихся в сложных частицах типа «салями» или типа сердцевина–оболочка, они будут не способны сдерживать крэйзы посредством контролируемой фибриллизации и, таким образом, могут действовать как трещина Гриффитса, зарождающая микротрещины в матрице.

Д. Сшивание каучуковой фазы

Модель энергетического баланса прояснила другой аспект упрочнения каучуком, относящийся к сшиванию каучуковой фазы. Давно известно, что небольшое сшивание необходимо для того, чтобы сохранить структуру частиц при переработке расплава, но избыточное сшивание ослабляет сопротивление разрушению; в особенности это касается ударной прочности образцов с надрезом. Очень высокие уровни сшивания сдвигают T_g каучука вверх, к комнатной температуре, и считалось, что этот сдвиг ответственен за хрупкость, наблюдаемую в упрочненных пластиках, подвергнутых длительному воздействию солнечного света — этот эффект известен как «старение». Однако теперь ясно, что весьма умеренные дозы сшивания могут вызывать резкое изменение сопротивляемости каучуковой фазы по отношению к кавитации, тогда как подъем температуры T_g составляет не более 5–10 °С. Попытки противостоять ультрафиолетовой деструкции упрочненных каучуком пластиков должны поэтому быть направлены на обеспечение того, чтобы модуль фазы каучука оставался достаточно низким, чтобы допускать кавитацию частиц на критическом этапе процесса деформации.

VII. Выводы

В этой главе показано, что упрочнение каучуком включает множество изменений как внутри каучуковых частиц, так и окружающей матрицы. Умеренное увеличение ударной вязкости может быть достигнуто простым уменьшением предела текучести без потери сплошности каждой фазы или на границе фаз. Эти улучшения свойств подобны таковым, наблюдаемым при повышении температуры на 10 или 20 °С или при снижении скорости деформации на несколько порядков величины и происходят благодаря небольшим сдвигам точки перехода от состояния плоскостной деформации к плоскостному напряжению при разрыве. Но на самом деле, резкие увеличения ударной вязкости достигаются только тогда, когда когезионное разрушение внутри частиц каучука вызывает сильное ускорение сдвигового течения в матрице, после которого происходит деформационное упрочнение зоны течения благодаря растяжению как каучука, так и твердого полимера. Когезионное разрушение в матрице из-за образования крэйз также обеспечивает ударную вязкость, но оно гораздо больше зависит от деформационного упрочнения в каучуковой фазе и, следовательно, от прочности границ между частицами каучука и матрицей. Каковы бы ни были точные механизмы деформирования, вовлеченные в процесс, основным требованием является такое изменение реакции материала, чтобы он мог достигать больших деформаций в полях дилатационного напряжения и изменить кинетику деформирования в соответствии со скоростями деформации, возникающими под нагрузкой. Деформационное размягчение, деформационное упрочнение и сопротивление разрушению в деформационно-упрочненной зоне имеют критическое значение для достижения оптимальной ударной вязкости.

VIII. Литература

1. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3d Ed., Wiley, New York, 1980.
2. R.N. Haward and R.J. Young, «Introduction» in *The Physics of Glassy Polymers*, 2nd Ed., R.N. Haward and R.J. Young (eds.), Chapman & Hall, London, 1997.
3. A.M. Donald and E.J. Kramer, *J. Polym. Sci. – Polym. Phys.*, 20, 899 (1982).
4. A.M. Donald and E.J. Kramer, *Polymer*, 23, 461 (1982).
5. A.M. Donald, «Crazing», in *The Physics of Glassy Polymers*, 2nd Ed., R.N. Haward and R.J. Young (eds.), Chapman & Hall, London, 1997.
6. W.D. Bascom, R.L. Cottingham, R.L. Jones, and P. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 2545 (1975).
7. A.J. Kinloch, *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 211, 307 (1997).
8. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 24, 2571 (1989).
9. H. Breuer, F. Haaf, and J. Stabenow, *J. Macromol. Sci. – Phys. B*, 14, 387 (1977).
10. R. Schirrer, R. Lenke, and J. Boudouaz, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 1748 (1997).
11. Gehant and R. Schirrer, *J. Polym. Sci. – Phys.*, 37, 113 (1999).
12. C.B. Bucknall, D.S. Ayre, and D.J. Dijkstra, *Polymer*, submitted for publication.
13. C.B. Bucknall, R. Rizzieri, and D.R. Moore, *Polymer*, submitted for publication.
14. G. Humme, D. Kranz, L. Morbitzer, and K.H. Ott, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2691 (1976).
15. L. Morbitzer, G. Humme, K.H. Ott, and K. Zabrocki, *Angew. Makromol. Chem.*, 108, 123 (1982).
16. C.S. Lin, D.S. Ayre, and C.B. Bucknall, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, 667 (1998).
17. J.U. Starke, R. Godehardt, G.H. Michler, and C.B. Bucknall, *J. Mater. Sci.*, 32, 1855 (1997).
18. C. Fond, A. Lobbrecht, and R. Schirrer, *Int. J. Fract.*, 77, 141 (1996).
19. A. Lazzeri and C.B. Bucknall, *J. Mater. Sci.*, 28, 6799 (1993).
20. C.B. Bucknall, A. Karpodinis, and X.C. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 29, 3377 (1994).
21. D.S. Ayre and C.B. Bucknall, *Polymer*, 39, 4785 (1998).
22. A.N. Gent and C.W. Wang, *J. Mater. Sci.*, 26, 3392 (1991).
23. D. Dompas and G. Groeninckx, *Polymer*, 35, 4743 (1994).
24. D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, and M. Kadokura, *Polymer*, 35, 4750 (1994).
25. D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, and M. Kadokura, *Polymer*, 35, 4760 (1994).
26. C.B. Bucknall and C.J. Page, *J. Mater. Sci.*, 17, 808 (1982).
27. C.B. Bucknall, P.S. Heather, and A. Lazzeri, *J. Mater. Sci.*, 24, 1489 (1989).
28. O. Ishai and L.J. Cohen, *J. Compos. Mater.*, 2, 302 (1968).
29. J.M. Gloaguen, P. Steer, P. Galliard, C. Wrotecki, and J.M. Lefebvre, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 748 (1993).
30. Z.H. Liu, X.D. Zhang, X.G. Zhu, Z.K.Y. Li, Z.N. Wang, and C.L. Choy, *Polymer*, 39, 5035 (1998).
31. A.L. Gurson, *J. Eng. Mater. Technol., Trans. ASME*, 99, 2 (1977).
32. A.L. Gurson, «Porous Rigid-Plastic Materials Containing Rigid Inclusions-Yield Function, Plastic Potential and Void Nucleation», in *ICF4 Fracture 1977*, Vol. 2A, D.M.R. Tiplin (ed.), Pergamon, Oxford, 1977, p. 357.

33. A. Lazzeri and C.B. Bucknall, *Polymer*, 36, 2895 (1995).
34. A.C. Steenbrink, E. van der Giessen, and P.D. Wu, *J. Mech. Phys. Solids*, 45, 405 (1997).
35. A. Lazzeri and D. Giulini, «Yielding Kinetics in Rubber Toughened Polymers», in *10th International Conference on Deformation, Yield & Fracture*, Institute of Materials, London, 1997, p. 446.
36. V. Tvergaard, *Int. J. Fracture*, 17, 389 (1981).
37. V. Tvergaard, *Int. J. Fracture*, 18, 237 (1982).
38. C.B. Bucknall, «Rubber Toughening», in *The Physics of Glassy Polymers*, 2nd Ed., R.N. Haward and R.J. Young (eds.), Chapman & Hall, London, 1997.
39. C.B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London 1977.
40. R.A. Bubeck, D.J. Buckley, E.J. Kramer, and H.R. Brown, *J. Mater. Sci.*, 26, 249 (1991).
41. D.J. Buckley, «Toughening Mechanisms in the High Strain Rate Deformation of Rubber-Modified Polymer Glasses», Ph.D. Thesis, Cornell University, 1993.
42. A.M.L. Magalhaes and R.J.M. Borggreve, *Macromolecules*, 28, 5841 (1995).
43. A.S. Argon and M.M. Salama, *Phil. Mag.*, 36, 1217 (1977).
44. C.B. Bucknall and D. Clayton, *J. Mater. Sci.*, 7, 202 (1972).
45. C.B. Bucknall, P. Davies, and I.K. Partridge, *J. Mater. Sci.*, 21, 307 (1986).
46. S.D. Sjoerdsma and J.P.H. Boyens, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 86 (1994).
47. B. O'Connor, C.B. Bucknall, and J.L. Hahnfeld, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, 26, 360 (1997).
48. J.G. Williams, *Fracture Mechanics of Polymers*, Wiley, New York, 1984.
49. P.I. Vincent, *Polymer*, 13, 558 (1972).
50. T.O. Purcell, *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 13(1), 699 (1972).
51. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 549 (1988).
52. O.K. Muratoglu, A.S. Argon, and R.E. Cohen, *Polymer*, 36, 2143 (1995).
53. A.S. Argon, Z. Bartczak, R.E. Cohen, and O.K. Muratoglu, «Novel Methods of Toughening Semicrystalline Polymers», in *18th Risø International Symposium on Materials Science*, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1997.
54. R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, J. Schuijjer, and J.F. Ingen-Housz, *Polymer*, 28, 1489 (1987).
55. R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, and J. Schuijjer, *Polymer*, 30, 71 (1989).

23. Усиление межфазных границ «полимер–полимер»

Хью Р. Браун

I. Введение

Механические свойства полимерных смесей сильно зависят от прочности границ между различными фазами. Цель этой главы — обобщить текущее понимание доступных методов повышения ударной вязкости границ полимер–полимер. Большая часть информации в этой области была получена в опытах на двухслойных полимерах или образцах типа «сэндвич», которые обладают плоской межфазной границей. Механические измерения в опытах с хорошо определенными условиями, необходимые для получения надежных данных о межфазной ударной вязкости и разрушении, намного проще проводить на таких двухслойных образцах, чем на реальных смесях, в которых межфазные границы имеют очень малый масштаб и высокую кривизну.

Прочность и ударная вязкость полимерных материалов растут благодаря зацеплениям и сшивкам между цепями. Основное препятствие распространению трещины возникает благодаря диссипации энергии при неупругой деформации вокруг трещины. Эта деформация создается высокими напряжениями, возникающими на макромолекулах непосредственно в вершине трещины. В несшитых полимерах цепи в вершине трещины, которые не имеют зацеплений с обеих сторон от границы раздела, часто легко вытягиваются, вызывая небольшую неупругую деформацию и почти не давая вклада в ударную вязкость. Границы между полимерными фазами (во взаимонерастворимых полимерах) обычно имеют меньшую толщину, чем среднее расстояние между зацеплениями вдоль цепи, так что число трансграничных зацеплений невелико. Отсюда, прочность или ударная вязкость межфазных границ, как правило, низкие. Исключения встречаются в тех случаях, когда параметр полимер-полимерного взаимодействия χ меньше примерно 0,02, так что материалы близки к взаимной растворимости и образуют широкие границы раздела.

Самый общий способ упрочнения границы полимер-полимер состоит в помещении блок- или привитого сополимера на межфазную границу или его синтеза на ней, чтобы один или два типа блок- или привитых цепей смешивались с каждым из двух полимеров подложки. Пока блок- или привитые цепи достаточно длинные, для того чтобы зацепляться с полимерами подложки или, по крайней мере, требуется большая сила, чтобы их вытянуть, сополимер будет увеличивать свое механическое сцепление и, как правило, усиливать межфазную границу. Другая главная причина для введения блок- или привитых сополимеров в полимерные смеси состоит в измельчении размера фазы путем уменьшения межфазного натяжения и подавления фазовой коалесценции. Эффективный контроль размера фаз не требует, чтобы цепи блок- или привитых сополимеров были достаточно длинными, чтобы зацепляться с полимерами подложки, так что оптимальные компатибилизаторы смесей должны подбираться с учетом как размера фаз, так и прочности межфазной границы.

II. Измерение прочности границы

Поскольку граница между двумя материалами, как правило, имеет значительно меньшую ударную вязкость, чем каждый из контактирующих материалов, следует ожидать, что трещина будет скорее распространяться вдоль межфазной границы, чем через один из контактирующих материалов. Можно также ожидать, что пока трещина распространяется вдоль границы, измеренная ударная вязкость будет независима от геометрии образца. Однако ни одно из этих ожиданий не подтверждается однозначно на практике, и наблюдаются исключения, в особенности в материалах, которые разрушаются путем образования микротрещин (крэйз).

Ударную вязкость границы проще всего измерить в системах, в которых граница плоская. В ситуациях, в которых оба полимера стеклообразные, в большинстве опубликованных работ использовались образцы типа «сэндвич», вырезанные в форме двойного консольного стержня [1]. Нагружение образца путем вставления клина (часто — бритвенного лезвия) оказалось вполне удобным. Также использовались компактные образцы для испытаний на растяжение [2]. В материалах с возникающими крэйзами часто бывает необходимо тщательно подбирать толщину двух слоев (рис. 23.1), чтобы обеспечить движение трещины вдоль границы раздела без отклонений либо первичной трещины, либо вторичных крэйз в объеме материала и, таким образом, получать минимальное значение ударной вязкости. В большинстве опубликованных в последнее время работ использовались образцы в форме такого асимметричного двойного консольного стержня (аДКС). Предположение, что самая правильная величина — это минимальная ударная вязкость, является «концепцией занижения», связанной происхождением с механикой разрушения строительных элементов. Не вполне очевидно, применима ли она к смесевым конструкциям, где границы раздела искривлены, и локализованное повреждение не обязательно создает проблему.

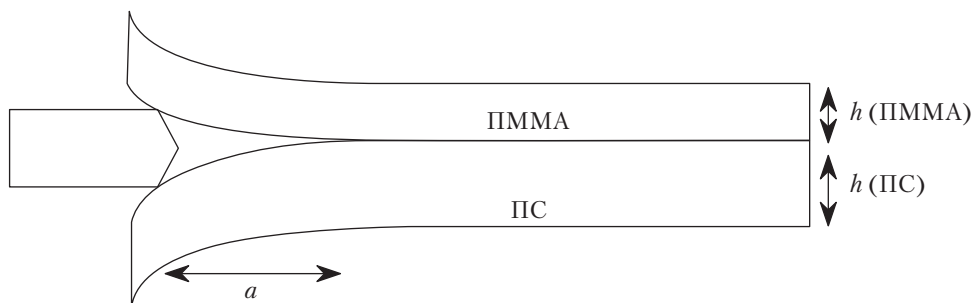


Рис. 23.1. Типичная геометрия двойного консольного стержня

Рисунок упругого напряжения в вершине трещины можно описать в терминах двух компонентов интенсивности напряжения, K_I и K_{II} . Как говорилось в главе 20, K_I относится к открытому режиму нагружения, при котором напряжения, действующие на плоскость трещины перед ее вершиной, являются растягивающими, а K_{II} относится к сдвиговому нагружению, при котором напряжения перед трещиной, в основном, создают плоскостной сдвиг. Отношение между двумя режимами описывается параметром «наложение» (*mixity*) ψ , причем $\operatorname{tg} \psi = K_{II}/K_I$. Автор этой главы, который первым предложил использовать образцы АДКС для исследования межфазных полимерных границ, поначалу полагал, что для того, чтобы получить минимальную ударную вязкость, амплитуда наложения должна быть просто выше минимального значения, если знак выбран так, что трещина проталкивается в материал с более высоким сопротивлением крэйзообразованию (которое условно отрицательно). Однако более поздние работы показали, что ударная вязкость проявляет тенденцию демонстрировать минимум в зависимости от наложения [3]. Во многих системах этот минимум очень широкий [4, 5], так что диапазон геометрий образцов может дать подобный результат. Когда один из материалов имеет низкое сопротивление крэйзообразованию, как, например, полистирол, минимум может быть весьма узким, что видно на примере рис. 23.2 [6].

В материалах, образующих крэйзы, увеличение ударной вязкости от минимального значения вызывается ростом вторичных крэйз вне плоскости раздела фаз в материал с низким сопротивлением крэйзообразованию. Когда наложение более положительно, чем величина, при которой ударная вязкость достигает минимума, вторичные крэйзы проявляют тенденцию к росту под малым углом к направлению распространения трещины вдоль границы фаз; при этом основная трещина иногда отходит от границы вдоль такой крэйзы, а затем возвращается назад на границу раздела [5, 7, 8]. В этих процессах может рассеиваться значительная энергия. По мере увеличения наложения, основная трещина стремится к распространению в материал с низким сопротивлением крэйзообразованию и, таким образом, разлому образца. В этом случае основная трещина, очевидно, не выбирает путь с минимальной энергией, а ее направление распространения определяется направлением распространения микротрещины.

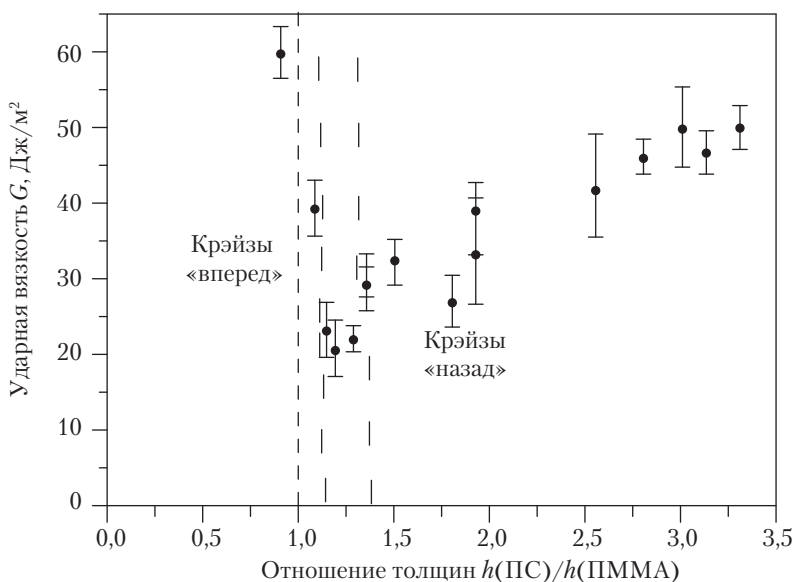


Рис. 23.2. Изменение измеренной ударной вязкости в зависимости от наложения на границе раздела ПС–ПММА, усиленной статистическим сополимером ПС–ПММА

Поскольку наложение более отрицательно, чем величина, необходимая для задания минимальной ударной вязкости [5], крэйзы проявляют тенденцию к зарождению на границе раздела перед основной трещиной и ее первичной крэйзы (см. раздел III). Эти микротрещины зарождаются в области, где напряжение имеет, преимущественно, характер гиостатического растяжения, но при низком наложении имеется также небольшой сдвиговой компонент. Крэйзы растут в материал с низким сопротивлением крэйзообразованию нормально к максимальному главному напряжению — то есть примерно 45° к границе раздела — и назад к трещине. Эти крэйзы с наклоном назад неизбежно ограничены в размере и, таким образом, не вызывают столь быстрого увеличения ударной вязкости с увеличением наложения, как в случае трещин с передним наклоном.

В материалах, которые разрушаются течением или сочетанием течения и крэйзообразования, ударная вязкость границы раздела не чувствительна к наложению, как в случае материалов, склонных к крэйзообразованию, но наложение может, тем не менее, играть важную роль [4].

III. Модели граничного разрушения и прочность

Когда в полимерном материале распространяется трещина, полимерные цепи, которые, фактически, перекрывают плоскость трещины, могут либо разорваться, либо быть вытянутыми с одной стороны. В системах с очень низкой ударной вяз-

костью энергия, вовлеченная в этот разрыв или вытяжку, может составлять основную долю полной энергии, рассеиваемой при распространении трещины. Для более вязких систем большая часть энергии рассеивается при образовании и росте либо первичной крэйзы в вершине основной трещины, либо зоны течения вблизи вершины основной трещины. Поэтому для понимания механизма сопротивления распространению трещины необходимо знать как механизм разрыва цепей, так и взаимосвязь между этим процессом и диссипацией энергии. В этом разделе мы рассмотрим модели для трех процессов рассеяния энергии: а) вытяжка цепей; б) разрыв цепей в эластомере; в) образование крэйз, где также могут иметь место процессы вытяжки или разрыва.

Энергию, вовлеченную в вытяжку цепей из стеклообразной или эластомерной поверхности, можно оценить, если допустить, что каждая цепь вытягивается независимо, и что сопротивление вытягиванию зависит как от длины все еще встроенной цепи, так и скорости вытяжки. Для стекла разумно ввести коэффициент статического (типа предела текучести) трения мономера f_{mono} (сила на мономер при нулевой скорости вытяжки). Это допущение приводит к ударной вязкости при низкой скорости распространения трещин в виде

$$G_c \approx \Sigma f_{\text{mono}} N^2 l_o / 2, \quad (23.1)$$

где N – степень полимеризации вытянутой цепи, а l_o – длина повторяющейся мономерной единицы [9]. Для эластомера можно ожидать, что вытяжка цепей будет вязкой, так что f_{mono} (определенный при нулевой скорости вытяжки) будет равен нулю. Однако предсказывалась конечная величина G_c при нулевой скорости вытяжки [10] на основе допущения о том, что в процессе вытяжки могут образовываться одноцепные фибриллы.

При конечных скоростях распространения трещины трение возрастает, и необходим сложный механический анализ, чтобы найти взаимосвязь между скоростью трещины и скоростью вытягивания цепей [9, 10]. Как правило, предсказывается, что G_c будет линейно расти со скоростью трещины.

Распространение трещины в сшитых системах включает разрыв цепей. Классическая модель Лэйка и Томаса [11] для пороговой (при нулевой скорости) ударной вязкости сшитого эластомера должна применяться к границе раздела точно так же как к объему материала. Модель рассматривает только цепи, которые должны разрываться из-за того, что они имеют соседние сшивки по обеим сторонам пути трещины. Считается, что вся энергия, требуемая для растяжения этих цепей до точки разрыва связи, будет потеряна. Поэтому G_c растет линейно с Σ и N .

Многие стеклообразные и кристаллические полимеры разрушаются множественным третинообразованием. Большая часть энергии рассеивается при росте единственной крэйзы перед вершиной основной трещины. Автор этой главы предложил простую модель, связывающую энергию, рассеиваемую в вершине крэйзы с процессом разрыва цепей, который должен происходить в вершине основной трещины [12]. Эта модель основана на реализации предположения о том, что фибриллы в крэйзе взаимосвязаны и образуют сетчатую структуру. Отсюда, в вер-

шине основной трещины внутри крэйзы должна существовать концентрация напряжений (рис. 23.3). Эти напряжения в вершине трещины поэтому зависят как от напряжения на границе раздела крэйза–матрица (параметр материала) так и от толщины трещины. Энергия, рассеиваемая при росте крэйзы, возрастает линейно с ростом толщины трещины. Максимальное напряжение, которое может зарождаться в фибрилле, расположенной ближе всего к вершине основной трещины, по предположению, контролируется числом взаимодействующих цепей в фибрилле и величиной силы f_b , необходимой для разрыва или вытягивания цепи. При сформировавшихся волосных трещинах эта схема, которая предполагает простую континуальную модель для механики трещин, предсказывает для ударной вязкости границы раздела:

$$G_c = C(\Sigma f_b)^2, \quad (23.2)$$

где C — постоянная материала, зависящая от структуры и механических свойств крэйзы. Экспериментальные свидетельства диапазона применимости этой модели мы рассмотрим позже.

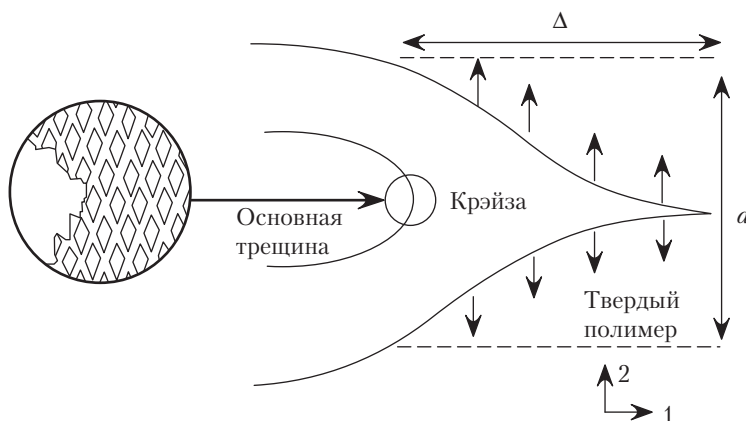


Рис. 23.3. Схематическая диаграмма крэйзы в вершине основной трещины в стеклообразном полимере

Вышеупомянутая модель разрушения посредством множественного крэйзообразования была расширена и улучшена рядом исследователей [13–16]. Было предложено более точное механическое решение для континуальной модели, и она была распространена на слабые и узкие (низкоэнергетичные) трещины [13, 14]. Крэйзы, фактически, состоят из отдельных фибрилл, поэтому континуальная модель может давать ошибки при предсказании значительного изменения напряжения на единственном межфибриллярном расстоянии. Подход к проблеме искали, строя модель системы крэйз как сетки пружин [15, 16]. Можно ожидать,

что простая модель, представляемая уравнением (23.2), будет применима к крупным крэйзам и прочным границам раздела, но будет давать завышенную оценку для ударной вязкости слабых границ раздела.

IV. Диблок–сополимеры на границах раздела стеклообразных полимеров

Основная картина влияния сополимеров на поверхность была получена из экспериментов на предварительно приготовленных диблочных сополимерах на границах между стеклообразными полимерами. В двух главных сериях экспериментов использовались диблочные полимеры полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) [12, 17–22], а также ПС и поливинилпиридина (ПВП) [3, 23–27]. Диблоки ПС–ПВП находились между гомополимерами ПС и ПВП, тогда как в наиболее информативных экспериментах с диблоками ПС–ПММА они использовались для соединения полифениленоксида (ПФО) и ПММА. Блок ПС диблока имеет благоприятную энтальпию смешения с гомополимером ППО, тем самым организуя систему, несмотря на тот факт, что ПФО никогда не нагревается выше своей T_g . Важными переменными являются степень полимеризации блоков в сополимере и поверхностная плотность сополимера, Σ . Большая часть информации была получена сочетанием экспериментов по механике, описанных выше, с исследованиями процессов разрыва цепей. Диблочные молекулы были синтезированы с одним из полностью дейтерированных блоков. Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) или рассеяние ионов вперед (*forward recoil ion seattering, FRES*) использовались для изучения мест расположения блоков на поверхности разрушения.

Рассмотрим сначала ситуацию, в которой каждый блок имеет достаточную длину для зацепления с цепями соответствующего гомополимера. Эксперименты методами *FRES* и МСВИ ясно показали, что сополимеры разрушаются путем разрыва связей [17]. Если плотность Σ мала, то молекулы сополимера разрываются около их точек зацепления с небольшой диссипацией энергии. Если Σ возрастает, то напряжение на границе раздела увеличивается до тех пор, пока при $\Sigma = \Sigma^*$ (где Σ^* определена соотношением для напряжения в крэйзе $\sigma_c = \Sigma^* f_b$) трещина или зона течения могут формировать границу. Ударная вязкость после этого возрастает быстро [3], даже с разрывом, как показано на рис. 23.4. Этот переход может давать достоверную величину f_b — силу, необходимую для разрыва одиночной цепи, которая составляет около 2 нН. Измеренная величина G_c для $\Sigma > \Sigma^*$ находится в хорошем согласии с моделью множественного трещинообразования, которая обсуждалась выше, и она изменяется линейно с Σ^2 при больших значениях Σ [20], что видно на рис. 23.5. Поскольку сополимер разрушается посредством разрывов, ударная вязкость не зависит от молекулярного веса сополимера [20].

В режиме трещинообразования локализация разрушения зависит от системы и, в частности, от плотности зацепления цепей между гомополимером с крэйзами и соответствующим блоком сополимера. В системе ПС–ПВП, в которой крэйзы лежат в ПС, сополимер разрушается внутри блока ПС. В системе с ПММА и ПФО гомо-

полимеры служили подложками, и крэйзообразование шло в ПММА; сополимер разрушался вблизи точки зацепления. Это различие в месте разрушения, возможно, имеет свой источник в различии плотности зацеплений, определяемой степенью полимеризации между зацеплениями, N_e . Плотность зацеплений ПММА примерно вдвое больше, чем в полистироле. При образовании крэйзы некоторое количество разрывов цепей неизбежно. Этот разрыв цепей снижает плотность зацеплений в большей степени в фибриллах крэйз в ПС, чем в фибриллах крэйз в ПММА, смещая наиболее вероятное место разрушения от границы раздела.

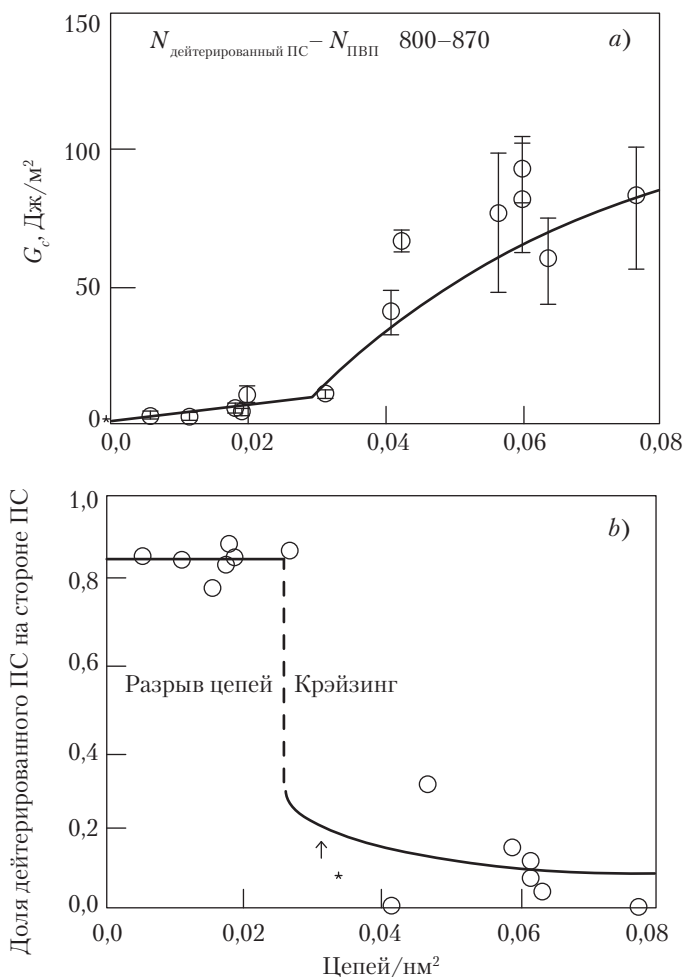


Рис. 23.4. Ударная вязкость разрушения на границе раздела между ПС и ПВП, усиленной сополимерами ПС-*b*-ПВП. Переход к множественному крэйзообразованию ясно виден при $\Sigma = 0,03$ цепей/нм²

По мере снижения степени полимеризации при длине блока около $2N_e$ локальное разрушение может быть заменено вытягиванием цепей. Этот переход легко наблюдается с помощью методов МСВИ и *FRES*. Если напряжение на поверхности $\Sigma N_{f_{\text{моно}}}$ меньше, чем напряжение трещинообразования, то энергия разрушения очень низкая, и предсказывается приблизительно моделью вытягивания, ур. 23.1 [26, 28]. Однако эта модель скорее занижает G_c , предполагая, что энергия теряется в локальных пластических процессах.

Имеется предел поверхностной плотности цепей Σ_{sat} , которые могут образовать монослой на границе раздела. Этот предел аналогичен плотности цепей внутри одной ламели чистого диблока. Часто удается увидеть переход к разрушению множественным крэйзообразованием, когда локальным процессом является вытяжка цепей [24]. Для цепей, длина которых меньше N_e , этот переход, как правило, отсутствует, потому что $\Sigma_{sat} N_{f_{\text{моно}}}$ меньше, чем напряжение крэйзообразования, так что разрушение не может произойти при локальной вытяжке цепей. Иногда при приближении Σ к Σ_{sat} смещение цепей блочного полимера и гомополимера уменьшается, и простое приближение независимой вытяжки не работает. Напряжение вытягивания уменьшается и вновь крэйзообразование не наблюдается.

Когда количество сополимера на границе раздела возрастает сверх Σ_{sat} , ударная вязкость границы раздела проявляет тенденцию к уменьшению. Источник этого уменьшения был исследован в обеих экспериментальных системах, о которых говорилось выше, и было найдено, что он специфичен для конкретной системы. Когда $\Sigma > \Sigma_{sat}$, сополимер образует на границе раздела многослойную структуру. В системе, в которой граница между ПММА и ПФО упрочнена сополимером ПС–ПММА, многослойная структура содержит внутренние ламели ПС [22]. Ввиду малой плотности зацеплений в ПС эти ламели проявляют разрушение при небольшом напряжении, ослабляя, тем самым, границу раздела. В системе ПС–ПВП внутренний слой ПС стремится к набуханию низкомолекулярным ПС из полидисперсного гомополимера, то есть это вновь ослабленный слой [25].

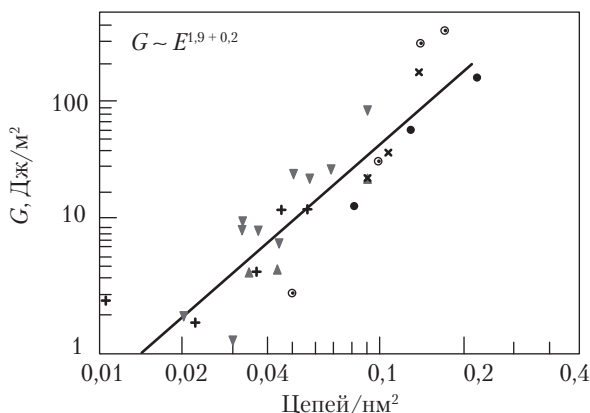


Рис. 23.5. Изменение G_c в зависимости от Σ , демонстрирующее соотношение Σ^2 в широком диапазоне

Можно сделать оценку для молекулярного веса сополимера, при котором будет достигаться максимальная ударная вязкость границы раздела. В режиме разрыва цепей максимальная ударная вязкость варьируется как Σ_{sat}^2 . Поэтому можно думать, что при насыщении диблочные цепи укладываются на границе раздела подобно тому, как они укладываются в чистом диблоке, в котором Σ варьируется как $N^{-0.4}$. (Большой период L варьируется как $N^{0.6}$, и $\Sigma = L/N$). Поэтому можно ожидать, что в этом режиме максимальная ударная вязкость будет варьироваться как $N^{-0.8}$. В режиме вытяжки цепей (и при множественном трещинообразовании) ожидается, что максимальная ударная вязкость варьируется как $N^2 \Sigma_{sat}^2$ или как $N^{1.2}$, и, таким образом, она находится вблизи перехода от вытяжки к разрывам. Положение этого перехода не вполне ясно, но, по-видимому, он лежит при величине N между $2N_e$ и $5N_e$.

Итак, в нашей дискуссии о границах раздела, упрочненных диблочным сополимером, было принято, что сополимер организуется на межфазной границе таким образом, что один блок смешивается с одним гомополимером, а другой блок — с другим гомополимером. Такую организацию непросто получить в системах, в которых величина χ небольшая, например, в диблоке ПС–ПММА, смешанном с гомополимерами ПС и ПММА. В этом случае было обнаружено, что высокомолекулярные диблоки организуются очень медленно при температуре 150 °С, в особенности, если Σ велика [21]. Интересно, что граничная ударная вязкость уменьшается по мере упорядочения диблока, и неупорядоченный высокомолекулярный диблок дает более прочные границы в этой системе, чем любой упорядоченный слой триблочника. Именно эти результаты по неупорядоченным слоям стимулировали проведение экспериментов со статистическими сополимерами, о которых пойдет речь в следующем разделе.

V. Триблочный, статистический и другие структурные типы сополимеров

Диблочные сополимеры, очевидно, могут быть очень эффективными для упрочнения межфазных границ, но также очевидно, что сополимеры различной архитектуры могут быть не столь эффективными. Для оптимального упрочнения межфазной границы, которое мы обсуждали выше, диблочные сополимеры должны иметь очень низкий молекулярный вес и, благодаря этому, создавать значительную плотность концов молекул в области вблизи межфазной границы. Поскольку концы цепей ослабляют структуру, может оказаться, что мультиблочная система более эффективна, чем диблочная.

Механическое влияние триблочных сополимеров АВА изучалось в системе ПС–ПВП [29]. При содержании, меньшем чем насыщение, сополимер ПВП–*b*–ПС–*b*–ПВП, как было найдено, формирует штабельную структуру с обоими блоками ПВП в ПВП. Поведение сополимера очень близко к поведению, ожидаемому в том случае, как если бы каждый блок ПС был разрезан пополам, чтобы образовать две молекулы диблока. Однако было замечено, что средний блок ПС при образовании петли зацеплен сильнее с гомополимером, чем можно было ожидать для концевой блока ПС с половинным молекулярным весом. Совершенно другие результаты были по-

лучены при помещении триблока *ABC* между ПФО и ПММА, где блоки *A* и *C* были представлены ПС и ПММА, а блоком *B* был полиизопрен (ПИ). Сополимер скорее ослаблял, чем упрочнял межфазную границу, поскольку присутствие эластомерного среднего блока подавляло множественное крэйзообразование [30].

Статистические сополимеры оказались весьма эффективными для упрочнения межфазных границ в полимерах при благоприятных условиях [6, 20, 21, 31–38]. В первой изученной системе ПС–*r*–ПММА между ПС и ПММА адгезия была связана со способностью статистического сополимера образовывать относительно широкие межфазные границы с каждым из гомополимеров. Отталкивающие взаимодействия между двумя гомополимерами невелики ($\chi \approx 0,035$). Адгезия и толщина межфазной границы изучались в зависимости от соотношения мономеров в сополимере. Максимальная адгезия была найдена при содержании в сополимере 70% ПС (рис. 23.6). Этот сополимер термодинамически сбалансирован, поскольку он имеет близкую (низкую) растворимость в обоих гомополимерах. Если сополимер образует дискретный слой с отдельной границей раздела с каждым гомополимером, то ударная вязкость гомополимер–гомополимер будет определяться более тонким из этих двух граничных слоев. Рассеяние нейтронов показало, что благодаря термодинамическому балансу 70% сополимера ПС доводят до максимальной ширину более тонкой из двух границ [33, 34]. Ситуация в системе ПС–ПВП не ясна. Хотя гомополимеры в большей степени взаимонерастворимые ($\chi \approx 0,1$), высокомолекулярные статистические сополимеры остаются по-прежнему очень эффективными агентами соединения при разрушении цепей путем разрывов [31, 36]. Ударная вязкость оказалась сильно зависящей от концентрации сополимера, демонстрируя выраженный максимум вблизи 50% ПС. Это сильное взаимодействие может иметь причиной композиционный дрейф, возникающий при синтезе цепей сополимера. Цепи могут быть организованы таким образом, что появляется градиент состава через межфазную границу, вследствие чего вся граница оказывается высоко сцепленной.

Еще одна стратегия упрочнения межфазной границы состоит в том, чтобы вместо статистических сополимеров использовать третий полимер — взаиморастворимый или почти взаиморастворимый — с двумя полимерами-подложками. Этот метод показал свою высокую эффективность при использовании ПММА для улучшения адгезии между поликарбонатом и поливинилиденфторидом [39], и он должен быть полезен в системе поликарбонат–стиролакрилонитрил [40].

Ни в одном из рассмотренных здесь случаев не было специфических взаимодействий между повторяющимися единицами в сополимере на межфазной границе и одним из гомополимеров подложек. Влияние таких взаимодействий изучалось вновь в системе ПС–ПВП при содержании в сополимере единиц *n*-гидроксистирола (пГС), интенсивно взаимодействующих с ПВП. Статистические сополимеры пГС–ПС оказались очень эффективными компатибилизаторами, более эффективными, чем статистические или блок ПС–ПВП сополимеры при оптимальной доле сополимеров лишь 3% [37]. Разрушение при ударной вязкости, близкой к таковой объемного ПС, происходило при множественном крэйзообразовании с последующей вытяжкой цепей из крэйз ПС. Низкий оптимальный уровень пГС объясним взаимодействиями с образованием водородной связи между

единицами пГС и ПВП. Также проводились измерения упрочняющего влияния мультиблочных и привитых сополимеров пГС–ПС на границе раздела ПС–ПВП, но ни один из использованных полимеров не показал эффекта повышения ударной вязкости границы [38].

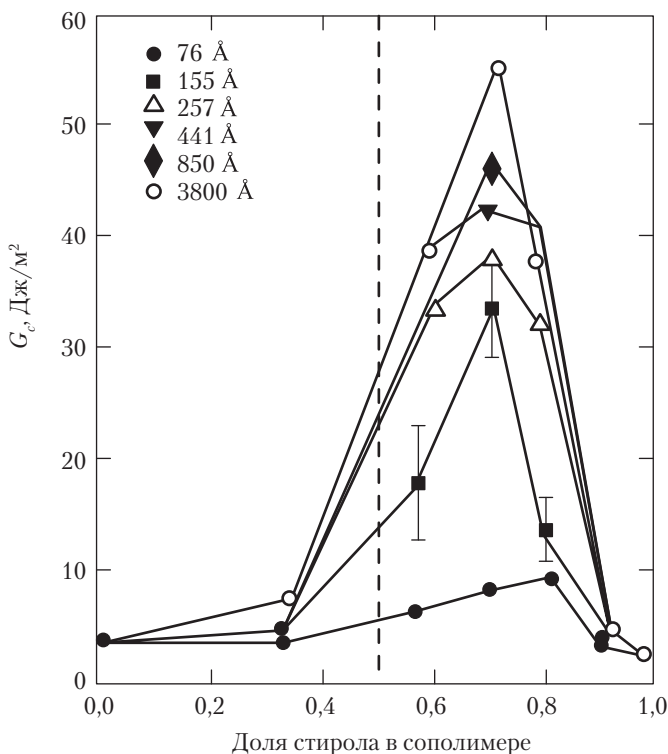


Рис. 23.6. G_c в зависимости от объемной доли ПС в сополимере ПС–*r*–ПММА на границе раздела ПС–ПММА

VI. Реакционноспособные системы и кристаллические полимеры

Во многих смесях, а также в многослойных со-экструдатах границы раздела между фазами упрочняются с помощью блок-сополимеров, образуемых *in situ* на границе посредством реакции между компонентами, имеющимися в обеих фазах. Этот тип упрочнения межфазной границы изучался во многих системах [4, 41–54], но картина не столь ясна, как в случае предварительно приготовленных блок-сополимеров, поскольку ситуация здесь сложнее и трудна для исследования. Во многих системах, на которых проводились эксперименты, одна или

обе фазы были кристаллическими, но когда обе фазы стеклообразные, то ситуация упрощается.

Широкая картина, которая дает понимание механизма упрочнения межфазной границы посредством введения предварительно приготовленных блок-сополимеров, может служить основой для понимания механизма повышения вязкости в реакционноспособных системах. Однако имеются серьезные дополнительные проблемы, связанные с кинетикой формирования и топологией сополимера на границе. Многие используемые сополимеры образуются реакцией концевой группы одного полимера, часто это полиамид, с точками прививки второго полимера. Чтобы такой полимер был механически эффективным, необходимо, чтобы как основная цепь, так и прививка имели зацепления с соответствующими контактирующими полимерами. Для прививок молекулярно-весовой критерий эффективности, по предположению, такой же, как для диблоков. Однако, если энтальпия реакции очень высока, может оказаться возможным создать столь большую плотность прививки, что зацепления между прививками и гомополимером будут редкими. Для основной цепи ситуация не ясна. Из описанных выше экспериментов с триблоками, по-видимому, следует, что зацепление с цепями гомополимера происходит только в случае, когда длины петель полимера между точками прививки составляют, по меньшей мере, $2N_e$, а возможно и длиннее. Концевые блоки, как предполагается, будут вести себя подобно диблоку. Следовательно, хорошее зацепление основной цепи с соответствующим гомополимером требует либо низкой плотности прививок (возможно, одну прививку на скелет), либо скелет должен иметь очень высокий молекулярный вес.

Проблема зацепления цепей между блок-сополимером и гомополимером недостаточно понята для кристаллических полимеров. Однако можно думать, что цепи, столь короткие, что не они могут образовать прочный гомополимер, также не смогут зацепляться (или участвовать в сокристаллизации, ведущей к прочному соединению [55]) с гомополимером. Второй важный вопрос при рассмотрении этих материалов связан с тем, что условия кристаллизации, а, следовательно, и строение кристаллитов могут оказывать желательное влияние на деформационные свойства и ударную вязкость гомополимера.

Скорость концевой реакции с образованием сополимера сильно изменяется с температурой. Очевидно, что требуется достаточная подвижность цепей, так что ни один материал не может быть стеклообразным. Если один из материалов некристаллический, и находится при температуре выше T_g , а другой материал кристаллический, то можно ожидать каких-то реакций в аморфной области. Предположительно, реакция идет быстрее, когда оба материала находятся в расплавленном состоянии. Во многих описанных экспериментах кинетика усложняется тем фактом, что тонкий слой одного из реакционноспособных материалов помещается на межфазной границе, а затем покрывается более толстым слоем подобного, но не реакционноспособного материала. В этой ситуации имеет место конкуренция между реакцией на границе и диффузией реакционноспособного материала с границы. Следовательно, ударная вязкость может как уменьшаться, так и увеличиваться при увеличении температуры в зависимости от температурной зависимости скоростей реакции и диффузии.

Возможно, наиболее прозрачная экспериментальная ситуация в реакционно-способной системе была получена, когда небольшое количество дейтерированного ПС с карбоксильными концевыми группами реагировало с частично отвержденной эпоксидной смолой [45, 46]. Избыток непривитых цепей затем вымывался, и эпоксидная заготовка с привитым слоем ПС на поверхности наплавлялась на подложку либо из ПС, либо из УПС. Деформация в вершине трещины и разрушение происходили внутри ПС или УПС. Поверхностная плотность Σ привитых цепей и место разрушения определялись методом ионного рассеяния. Механизмы ударной вязкости и разрушения совпали с таковыми, наблюдавшимися при использовании диблочных сополимеров. В то время как максимально достижимая величина Σ линейно уменьшалась с длиной привитой цепи, ударная вязкость проявляла максимум при средних длинах цепей.

Опыты по применению слоя стирол-малеиновый ангидрид (СМА) для соединения аморфного полиамида и ПС показали, что существует оптимальное количество реакций на границе [42, 43]. По-видимому, СМА диффундирует в ПС, а также реагирует на границе. Слишком экстенсивная граничная реакция вызывает множественные прививки на каждую цепь и плохое зацепление. Подобные выводы были сделаны также по результатам экспериментов по адгезии между ПА-6 и полипропиленом (ПП), содержащим небольшое количество привитого ангидрида малеиновой кислоты (ПП-g-МА) [4]. Для ПП-g-МА с тремя прививками на цепь была получена меньшая адгезия, чем только с одной прививкой на цепь. Во всех этих опытах применялось относительно большое время соединения. Интересно порассуждать о том, какой могла бы быть практическая ситуация при формировании смесей и при совместной экструзии. В этом случае температура высокая, но лишь в течение короткого времени. Если граничная реакция далека от завершения, то материал с множественными прививками может быть оптимальным.

Система ПП–ПА-6 также использовалась для изучения взаимосвязи между Σ и G в реакционноспособной системе, в которой деформация вершины трещины происходит в кристаллическом ПП [4]. Возможно, это неожиданно, но в большинстве случаев ударная вязкость варьировалась как Σ^2 (рис. 23.7), как если бы она относилась к стеклообразному материалу. Однако наблюдалось исключение для случая, в котором соединение производилось при высокой температуре (220 °С) и при использовании длинноцепного материала ПП-g-МА. В этом случае ударная вязкость увеличилась с коэффициентом 4 от ожидаемого результата, возможно, из-за того, что образовалась иная кристаллическая структура ПП [41], однако в недавней неопубликованной работе той же самой группы высказаны сомнения в присутствии иной кристаллической структуры. Влияние количества сополимера, которое определялось по измеренной толщине межфазной границы λ , также изучалось в системе полисульфон (ПСФ)–аморфный ПА (а-ПА), где λ измерялось эллипсометрическим методом [52]. Ударная вязкость варьировалась примерно как λ^2 , но при данной λ она была существенно выше для ПСФ с реакционноспособными концами цепей, чем для привитого ПСФ.

Влияние температуры контактирования изучалось в ряде кристаллических систем. В системе ПП-g-МА–ПА-6 не наблюдалось граничной ударной вязкости, пока

температура соединения была выше точки плавления ПП. Ударная вязкость, как показано на рис. 23.8, проявляет тенденцию к росту по мере увеличения количества реакций, а затем «прыгает» до очень высоких значений при плавлении ПА [4, 49]. Этот прыжок был отнесен огрублению границы раздела. Если вместо ПА-6 использовался а-ПА, то реакция начиналась, когда температура поднималась выше T_g а-ПА [51].

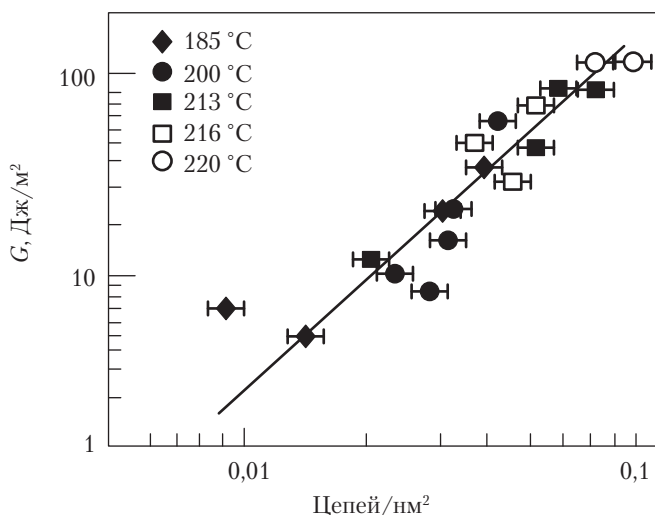


Рис. 23.7. Зависимость граничной ударной вязкости от поверхностной плотности сополимера, образованного *in situ* на границе между ПП и ПА-6. ПП содержал небольшое количество цепей с привитым малеиновым ангидридом [4]

Влияние топологии цепи сополимера также изучалось в ряде экспериментов, в которых образованные сополимеры не были ни простыми прививками, ни диблоками. Механический эффект от ПС, содержащего карбоксильные группы на обоих концах цепей, сравнивался с эффектом, производимым рядом полистиролов с единственной концевой карбоксильной группой с различной длиной цепей на границе раздела между ПС и полиглицидилметакрилатом. Дифункциональный образец, который, как предполагалось, образует петли, создавал более прочную границу, чем любой из монофункциональных образцов [44]. Влияние присутствия двух цепей на увеличение реакционной способности изучалось в системе ПВП–ПС, в которой ПС был слегка сульфонирован [47]. Предполагалось, что сульфонированные группы должны реагировать с повторяющейся единицей ПВП, образуя множественные привитые цепи. Оптимальная граничная ударная вязкость наблюдалась при сульфировании на уровне примерно 7 %моль. Можно думать, что избыточная реакция при высоких уровнях сульфирования ведет к потере зацеплений, как это наблюдается в других привитых системах.

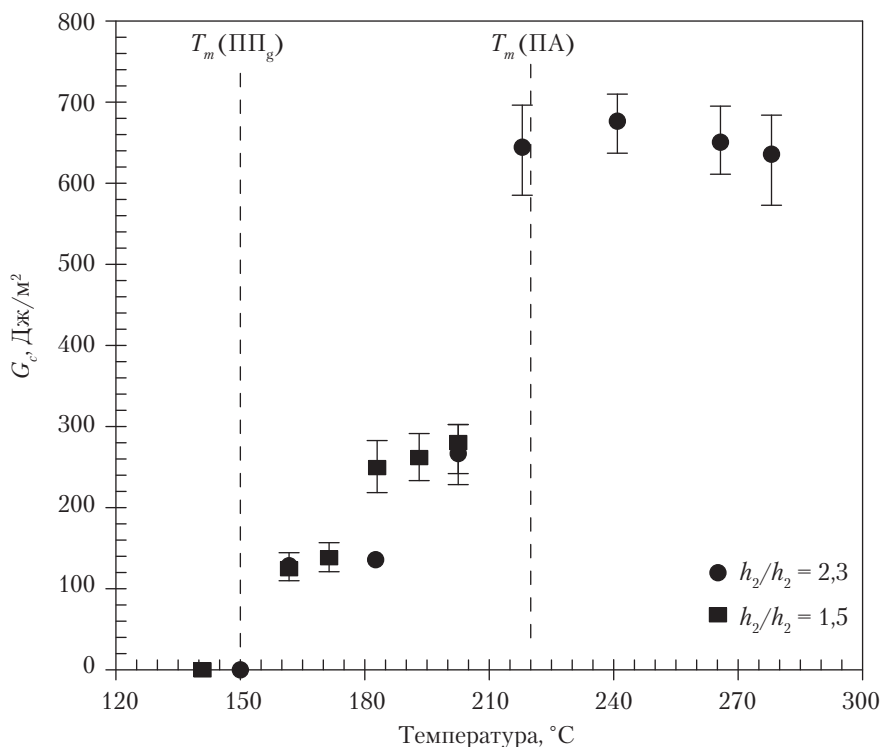


Рис. 23.8. Ударная вязкость границы раздела между реакционноспособным ПП и ПА-6 в зависимости от температуры соединения; можно видеть быстрый рост ударной вязкости в точке плавления ПА [49]

VII. Эластомеры

Во многих полностью эластомерных системах граничная ударная вязкость формируется просто за счет кросс-реакций. Если два эластомера сшиваются с помощью тех же реакций, что используются при серной вулканизации, то кросс-реакция может происходить внутри границы раздела. Дополнительного упрочнения границы не требуется.

В системах, в которых один или оба полимера являются эластомерными, деформационные процессы обычно происходят в эластомере. Соединение границ происходит благодаря присутствию блок-сополимеров или в результате их образования, так что граничная ударная вязкость, как правило, контролируется соединением эластомерных блоков и соответствующего гомополимера. Если блок сополимера прореагировал в гомополимере, то разрушение границы требует разрыва цепей; в противном случае может происходить вытягивание всех цепей достаточных длин.

Влияние диблочных сополимеров ПС–ПИ на границу раздела между ПС и ПИ, а также сополимеров ПС–ПДМС (полидиметилсилоксан) на границу между ПС и ПДМС изучалось как в присутствии, так и в отсутствие реакции между эластомерным блоком и объемным эластомером [56–59]. Вытяжка цепей в эластомере приводит слабое, но доступное измерению упрочнение границы в системе ПС–ПИ, однако дает очень слабый эффект в системе ПС–ПДМС. Когда блочный сополимер и гомополимер реагируют совместно, может возникнуть значительная адгезия в соответствии с моделью разрушения эластомеров, которая обсуждалась выше. Упрочнение за счет вытягивания цепей из слоя также наблюдалось в реакционноспособных системах [60].

VIII. Выводы

Межфазные полимерные границы могут быть упрочнены с помощью сополимеров с различной топологией цепей, причем они могут быть приготовлены предварительно или *in situ*. Простейшая система, когда диблочный сополимер используется для повышения ударной вязкости границы между стеклообразными полимерами, очень хорошо понята. При усложнении систем в результате применения сополимеров с различными топологиями, кристаллических полимеров и реакционноспособных систем уровень понимания снижается. Однако общие правила, выведенные для простейших систем, иногда остаются в силе.

IX. Литература

1. H.R. Brown, *J. Mater. Sci.*, 25, 2791 (1990).
2. F. Ramsteiner, *Polym. Test.*, 15, 573 (1996).
3. C. Cretan, E.J. Kramer, C.-Y. Hui, and H.R. Brown, *Macromolecules*, 25, 3075 (1992).
4. E. Boucher, J.P. Folkers, H. Hervet, L. Leger, and C. Creton, *Macromolecules*, 29, 774 (1996).
5. F. Xiao, C.-Y. Hui, J. Washiyama, and E.J. Kramer, *Macromolecules*, 27, 4382 (1994).
6. B. Bernard, H.R. Brown, C.J. Hawker, A.J. Kellock, and T.P. Russell, *Macromolecules*, 1999, in press.
7. K. Cho, H.R. Brown, and D.C. Miller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 28, 1699 (1990).
8. Q. Wang, F.P. Chiang, L. Guo, M. Rafailovich, and J. Sokolov, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 409, 275 (1996).
9. D.-B. Xu, C.-Y. Hui, E.J. Kramer, and C. Cretan, *Mech. Mater.*, 11, 257 (1991).
10. E. Raphael and P.G. de Gennes, *J. Phys. Chem.*, 96, 4002 (1992).
11. G.J. Lake and A.G. Thomas, *Proc. R. Soc. London, A*, 300, 108 (1967).
12. H.R. Brown, *Macromolecules*, 24, 2752 (1991).
13. C.Y. Hui, A. Ruina, C. Cretan, and E.J. Kramer, *Macromolecules*, 25, 3949 (1992).
14. Y. Sha, C.Y. Hui, A. Ruina, and E.J. Kramer, *Macromolecules*, 28, 2450 (1995).
15. Y. Sha, C.Y. Hui, A. Ruina, and E.J. Kramer, *Acta Mater.*, 45, 3555 (1997).

16. F. Xiao and W.A. Curtin, *Macromolecules*, 28, 1654 (1995).
17. H.R. Brown, V.R. Deline, and P.F. Green, *Nature*, 341, 221 (1989).
18. H.R. Brown, *Macromolecules*, 22, 2859 (1989).
19. H.R. Brown, W.F. Reichert, and K. Char, *A.C.S. Polym. Pre.*, 33, 72 (1992).
20. K. Char, H.R. Brown, and V.R. Deline, *Macromolecules*, 26, 4164 (1993).
21. H.R. Brown, K. Char, V.R. Deline, and P.F. Green, *Macromolecules*, 26, 4155 (1993).
22. C. Cretan, H.R. Brown, and V.R. Deline, *Macromolecules*, 27, 1774 (1994).
23. C. Cretan, E.J. Kramer, and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, 24, 1846 (1991).
24. J. Washiyama, E.J. Kramer, and C.Y. Hui, *Macromolecules*, 26, 2928 (1993).
25. J. Washiyama, C. Creton, E.J. Kramer, F. Xiao, and C.Y. Hui, *Macromolecules*, 26, 6011 (1993).
26. J. Washiyama, E.J. Kramer, C. Creton, and C.Y. Hui, *Macromolecules*, 27, 2019 (1994).
27. C.-A. Dai, E.J. Kramer, J. Washiyama, and C.-Y. Hui, *Macromolecules*, 29, 7536 (1996).
28. J.C. Cho, K.H. Kim, and W.H. Jo, *Polym. J.*, 28, 1060 (1996).
29. C.-A. Dai, K.D. Jandt, D.R. Iyengar, N.L. Slack, K.H. Dai, W.B. Davidson, E.J. Kramer, and C.-Y. Hui, *Macromolecules*, 20, 549 (1997).
30. H.R. Brown, U. Krappe, and R. Stadler, *Macromolecules*, 29, 6582 (1996).
31. C.-A. Dai, B.J. Dair, K.H. Dai, C.K. Ober, E.J. Kramer, C.-Y. Hui, and L.W. Jelinski, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 2472 (1994).
32. M. Sikka, N.N. Pellegrini, E.A. Schmitt, and K.I. Winey, *Macromolecules*, 30, 445 (1997).
33. R. Kulasekere, H. Kaiser, J.F. Anker, T.P. Russell, H.R. Brown, C.J. Hawker, and A.M. Mayes, *Macromolecules*, 29, 5493 (1996).
34. R. Kulasekere, H. Kaiser, J.F. Ankner, T.P. Russell, H.R. Brown, C.J. Hawker, and A.M. Mayes, *Physica A*, 221, 306 (1996).
35. K. Cho, T.O. Ahn, H.S. Ryu, and K.H. Seo, *Polymer*, 37, 4849 (1996).
36. C.-A. Dai, C.O. Osuji, K.D. Jandt, B.J. Dair, C.K. Ober, and E.J. Kramer, *Macromolecules*, 30, 6727 (1997).
37. Z. Xu, E.J. Kramer, B.D. Edgecombe, and J.M.J. Frechet, *Macromolecules*, 30, 7958 (1997).
38. B.D. Edgecombe, J.A. Stein, J.M.J. Frechet, Z. Xu, and E.J. Kramer, *Macromolecules*, 31, 1292 (1998).
39. N. Moussaif, P. Marechal, and R. Jerome, *Macromolecules*, 30, 658 (1997).
40. M. Schaffer, V. Janarthanan, Y. Deng, J. La Scala, M. Rafilovich, and J. Sokolov, *Macromolecules*, 30, 1225 (1997).
41. E. Boucher, J.P. Folkers, C. Creton, H. Hervet, and L. Leger, *Macromolecules*, 30, 2102 (1997).
42. Y. Lee and K. Char, *Macromolecules*, 31, 7091 (1998).
43. Y. Lee and K. Char, *Macromolecules*, 27, 2603 (1994).
44. Y. Lee, C. Sim, and K. Char, *Macromolecules*, 1999, in press.
45. L.J. Norton, V. Smigolova, M.U. Pralle, A. Hubenko, K.H. Dai, E.J. Kramer, S. Hahn, C. Bergland, and B. DeKoven, *Macromolecules*, 28, 1999 (1995).
46. Y. Sha, C.-Y. Hui, E.J. Kramer, S.F. Hahn, and C.A. Bergland, *Macromolecules*, 29, 4728 (1996).
47. N.C. Beck Tan, D.G. Peiffer, and R.M. Briber, *Macromolecules*, 29, 4969 (1996).

48. N.C. Beck Tan, S.-K. Tai, and R.M. Briber, *Polymer*, 37, 3509 (1996).
49. J.-E. Bidaux, G.D. Smith, N. Bernet, J.-A.E. Manson, and J. Hilborn, *Polymer*, 37, 1129 (1996).
50. K. Cho, K.H. Seo, T.O. Ahn, J. Kim, and K.U. Kim, *Polymer*, 19, 4825 (1997).
51. K. Cho and F. Li, *Macromolecules*, 31, 7495 (1998).
52. H. Koriyama, H.T. Oyama, T. Ougizawa, T. Inoue, M. Weber, and E. Koch, *Macromolecules*, 1999, in press.
53. D. Mader, J. Kressler, and M. Weber, *Macromol. Symp.*, 112, 123 (1996).
54. D. Mader, M.C. Coen, J. Kressler, R. Mulhaupt, and M. Weber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 567 (1997).
55. H.E. Hermes, D.G. Bucknall, J.S. Higgins, and R.L. Scherrenberg, *Polymer*, 39, 3099 (1998).
56. W.F. Reichert and H.R. Brown, *Polymer*, 34, 2289 (1993).
57. H.R. Brown, W. Hu, J.T. Koberstein, and Y. Gallot, *Macromolecules*, 1998, submitted for publication.
58. H.R. Brown, *Macromolecules*, 23, 1666 (1993).
59. C. Creton, H.R. Brown, and K.R. Shull, *Macromolecules*, 27, 3174 (1994).
60. M.H. Chung and G.R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, 62, 367 (1989).

24. Эластификаторы типа «ядро–оболочка»

Карлос А. Круз-Рамос

I. Введение

Полимеры типа ядро–оболочка появились в полимерной промышленности в 1958 г. в качестве модифицирующих добавок в ПВХ [1]. Начиная с этого времени их использование продолжало расширяться за счет новых применений, связанных с упрочнением, которые ныне охватывают широкий круг инженерных пластиков. В целом, можно ожидать, что потребность в полимерах типа ядро–оболочка будет постоянно возрастать вместе с ростом полимерного рынка [2].

Главное различие между частицами типа ядро–оболочка и другими типами эластификаторов состоит в том, что их размер устанавливается в процессе синтеза и остается тем же самым, после того как они будут диспергированы в матрице, тогда как конечный размер частиц полимеров и каучуков после смешения значительно зависит от условий переработки (см. главу 16).

Целью настоящей статьи является изложение общих идей, касающихся архитектуры и синтеза полимеров типа ядро–оболочка и их использования как эластификаторов. Этот обзор не претендует на полноту, и скорее является исходной позицией, стартуя с которой можно обращаться к другим работам, включая некоторые главы этой книги и материалы, прекрасно изложенные в предшествующих публикациях [1, 3–7].

II. Общие подходы

Типичная архитектура полимеров типа ядро–оболочка схематично показана на рис. 24.1, где мягкое ядро из эластомерного полимера окружено «оболочкой» из жесткого полимера, привитого к ядру. Химический состав ядра, или внутренняя

фаза, в промышленных материалах обычно является сшитым каучуком на основе полибутилакрилата (ПБА) или полибутадиена, как правило, сополимеризованного со стиролом. Это центральное ядро частицы составляет мягкую фазу, которая создает упрочняющий эффект. Оболочка частиц, иногда называемая внешним или твердым слоем, состоит из полимера, химически привитого на ядро и, как правило, имеющего намного более высокую температуру стеклования T_g , чем ядро. Типичными промышленными полимерами, применяемыми в качестве наружного слоя, являются гомополимеры и сополимеры полиметилметакрилата (ПММА) и стирол-акрилонитрильных сополимеров, САН [1].

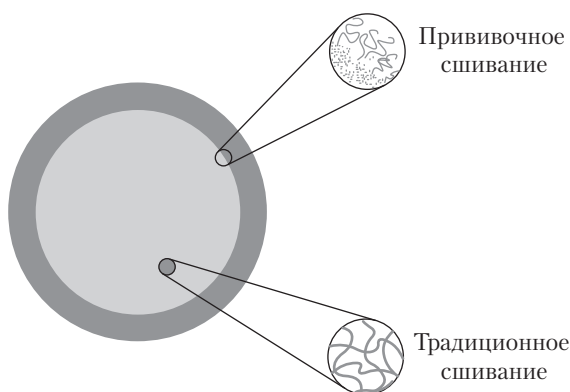


Рис. 24.1. Изображение типичной частицы модифицирующей добавки типа ядро–оболочка. Обратите внимание на различие между традиционным сшиванием, используемым в каучуке, и прививочным сшиванием, которым химически привязывается полимер оболочки

Полимер оболочки выполняет две первичные функции. Во-первых, он должен допускать выделение частиц из эмульсии, создавая твердое покрытие, удерживающее каучуковые ядра от слипания друг с другом в процессе сушки. Во-вторых, при диспергировании частиц в матрице оболочка работает как слой, который физически связывает матрицу с каучуковым ядром. Упрочнители типа ядро–оболочка на основе ПБА-полиметилметакрилата известны как полностью акриловые ударные пластификаторы АЭ (AIMS), в отличие от комбинаций полибутадиенстирол-полиметилметакрилат, получивших название «сополимеры МБС (MBS)». АЭ обычно применяются в качестве агентов повышения ударной вязкости, когда важна стойкость к погодным условиям, тогда как модифицирующие добавки МБС предпочтительны для низкотемпературных приложений.

Хорошо определенный размер частиц и узкое распределение по размерам частиц типа ядро–оболочка являются прямым следствием эмульсионного процесса полимеризации, при котором каждая коллоидная частица полимеризуется отдельно и сшивается в процессе синтеза. После того, как частицы диспергированы в расплаве, они сохраняют свой индивидуальный размер в смесителе.

III. Получение

Модификаторы типа ядро–оболочка производятся эмульсионной полимеризацией систем со свободно-радикальным иницированием. Разнообразие полимеров, приготовленных по эмульсионной технологии, отражается в разнообразии и значимости продукции, в которой они используются, в том числе пленок, покрытий, клеящих соединений, красок и добавок различных видов. Ниже будет представлен краткий обзор процессов приготовления. В литературе можно найти подробное описание процесса эмульсионной полимеризации [8–12].

А. Химический аспект

Свободно-радикальная полимеризация состоит, как известно, из следующих шагов (здесь $I-I$ — инициатор, M — молекула мономера, P — образуемый полимер, C — переносчик кинетической цепи, а все составляющие, помеченные (\bullet) , — свободные радикалы:

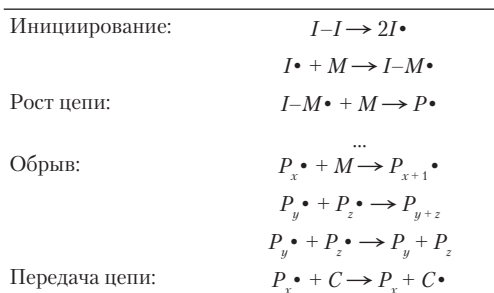


Рис. 24.2 представляет традиционную схему реакции полимеризации в эмульсии [13].

Эмульсионные процессы основаны на мономерах, создающих совместно с полимером стабильные эмульсионные коллоиды в водной среде с помощью поверхностно-активных ингредиентов (агентов эмульгирования или поверхностно-активных веществ). Поддержание необходимого баланса температуры, перемешивания и других условий реакции, таких как рН водной среды, является ключом к успешному проведению полимеризации. Водная фаза обеспечивает отвод тепла, который позволяет контролировать экзотермический полимеризационный процесс.

Ряд типичных мономеров, применяемых в эмульсионном процессе (в особенности те, которые используются для производства промышленных модифицирующих добавок, повышающих ударную вязкость, типа ядро–оболочка), представлены в табл. 24.1 вместе с данными по их характерным свойствам [14–17].

Прежде всего, в водную фазу добавляется поверхностно-активное вещество, где оно образует мицеллы, если достигнута «критическая концентрация мицеллообразования». После этой добавки объем мономера становится распределенным в виде крупных капель, диаметром существенно превышающим 1 мкм. Часть мономера участвует в разбухании мицелл, а небольшая доля растворяется в водной

фазе. Водорастворимый инициатор генерирует свободные радикалы, которые остаются в водной фазе и образуют олигомеры с небольшим количеством мономеров. Эти олигомеры осаждаются в мицеллах, которые значительно превосходят числом мономерные капли. В настоящее время принято считать, что олигомеры, содержащие свободные радикалы, проникают в мицеллы, где имеет место стадия развития свободно-радикального процесса [10]. Растворимость мономера в водной среде и его диффузия являются фундаментальными элементами ведения процесса. Как только мономер проникает в полимеризуемую каплю, свободно-радикальная полимеризация продолжается, как описано выше.

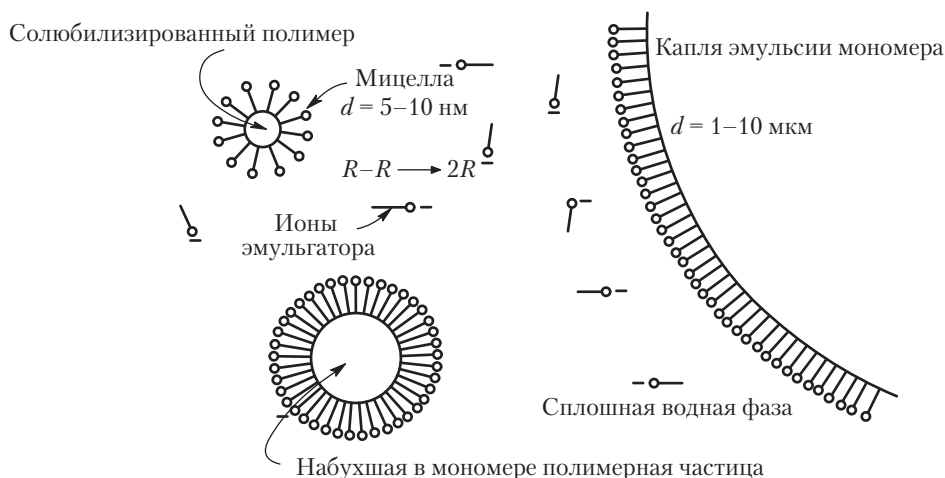


Рис. 24.2. Схема процесса эмульсионной полимеризации [12]

Широко используются три типа поверхностно-активных веществ [10]: несущие заряд поверхностно-активные вещества (анионные или катионные), которые стабилизируют латексные частицы электростатическим отталкиванием; полимерные поверхностно-активные вещества (стерические стабилизаторы), которые поддерживают стабильные латексные частицы за счет энтропийного отталкивания; электростерические стабилизаторы, сочетающие свойства двух других типов поверхностно-активных веществ. Соли металлов — арилалкил-карбоксильные, сульфаты, сульфонаты и сульфокрбоксилаты (например, такие как лауринат натрия, олеат калия, *n*-гексадецилсульфат натрия, додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия и дигексилсульфоцианат натрия) являются широко используемыми анионными поверхностно-активными веществами, применяемыми в промышленности в качестве ПАВ при «затравочной» эмульсионной полимеризации — то есть, эмульсий, содержащих предварительно полимеризованные частицы, которые служат точками зарождения полимеризации. Инициатор обычно растворим в воде. В так называемом термическом иницировании часто используемым агентом служит персульфат калия, который освобождает свободные радикалы

$\text{SO}_4^- \bullet$ при температурах выше 50°C . Также на практике применяется окислительно-восстановительное инициирование, при котором соль Fe^{2+} растворяется в водной фазе вместе с пероксидом, типа гидропероксида изопропилбензола, создавая источник свободных радикалов при температурах ниже 50°C .

Другими важными ингредиентами для успешного проведения процесса являются буферные вещества и агенты передачи цепи. Первые помогают контролировать изменения в pH, которые среда испытывает при генерации свободных радикалов, через окислительно-восстановительную систему инициирования. Вторые позволяют управлять молекулярным весом. Для передачи цепи обычно используются длинноцепные меркаптаны. Наконец, «удалители» добавляются для снижения количества остаточного мономера в конце полимеризации и они могут состоять из порции окислительно-восстановительной системы, использованной для инициации.

Частицы размером порядка от 0,1 до 0,5 мкм обычно создаются эмульсионным путем. Размер частиц контролируется количеством присутствующего поверхностно-активного вещества по отношению к добавленному полимеризующемуся мономеру. Для данного количества мономера повышенное количество поверхностно-активного вещества генерирует большее число мицелл, и мономер исчерпывается, будучи распределенным среди всех мицелл. Следовательно, образуются более мелкие частицы. Уменьшение концентрации поверхностно-активного вещества стимулирует образование более крупных частиц. Размер мицелл определяется упаковкой молекул поверхностно-активного вещества, а мономер равномерно распределяется среди мицелл. Таким образом, распределение частиц по размерам в этих системах стремится к монодисперсному.

Таблица 24.1. Важные свойства типичных мономеров и их гомополимеров, используемых для получения частиц типа ядро–оболочка^a

Мономер	Свойства мономера				Свойства полимера		
	Молекулярный вес, г/моль	Растворимость в воде $g_{\text{мономер}}/100 \text{ г H}_2\text{O}$	Тепло полимеризации, кДж/моль	Плотность, г/см ³	Показатель преломления (23 °C)	Температура стеклования, °C	Параметр растворимости (кал/см ³) ^{1/2}
Этилакрилат (ЭА)	100,1	1,51	77,8	1,12	1,464	–8	9,2
Бутилакрилат (БА)	128,2	0,2	77,4	1,06	1,474	–45	8,9
Метилметакрилат (ММА)	100,1	1,5920	57,7	1,19	1,489	105	9,2
Бутилметакрилат (БМА)	142,2	0,1	59,3	1,06	1,483	32	8,7
Стирол (Ст)	104,2	0,032	60,8	1,07	1,589	107	9,2
Акрилонитрил (АН)	53,1	7,920	72,4	1,18	1,519	105	12,7
Бутадиен (Бд) ^{b,c}	54,1	0,081 ^d	73 ^e	0,892	1,518	–85 до –58	8,3

^a [14].

^b [15].

^c Для полимера, являющегося смесью цис- и транс-поли(1,4-бутадиена).

^d [16].

^e [17].

Процесс становится более сложным, когда он включает второй мономер, поскольку могут происходить изменения состава или микроструктуры цепей конечного полимера из-за того, что мономеры имеют различные транспортные свойства и различные термодинамические взаимодействия с полимерами, образующимися в мицеллах.

Б. Формирование структуры «ядро–оболочка»

Для поддержания целостности каучуковых частиц при переработке и для получения эластомерного поведения на первой стадии полимеризации вводятся сшиватели. Этот фактор имеет особенно большое значение в случае бутилакрилата. Бутиленгликольдиметакрилат, этиленгликольдиметакрилат, триметилпропан-триметакрилат, пентаэритриттетраакрилат и дивинилбензол являются распространенными сшивающими агентами. Полибутадиеновое ядро обычно не требует сшивателя, поскольку образование сетки стимулируется сопряженными связями в мономере.

Мономеры, содержащие две двойные связи, каждая из которых полимеризуется со своей скоростью, добавляются в последней части первой стадии для индуцирования прививки оболочки. Примерами таких мономеров являются аллиловый, метиллиловый и кротиловый эфиры акриловой кислоты, метакриловая кислота и малеиновая кислота. Хитли с сотр. [18] изучали очень своеобразную кинетику реакций аллилметакрилата и других присоединенных прививкой молекул.

Внешне ясный процесс присоединения второго мономера или смеси мономеров для формирования оболочек вокруг каучуковых зерен может вести к различной морфологии, что показано на рис. 24.3 [19]. Этот процесс имеет термодинамическое основание: гидрофильные мономеры имеют тенденцию оставаться вне частицы, в большей степени в контакте с водной фазой, тогда как гидрофобные мономеры стремятся проникать в ядро. Для структуры типа ядро–оболочка благоприятна взаимонерастворимость полимеров, имеющих в ядре, и тех, что образуют оболочку, а также низкая растворимость мономера оболочки в полимере ядра [20]. При полимеризации гидрофобного мономера, такого как стирол, поверх уже сформировавшегося гидрофильного ядра, такого как полибутилакрилат, более гидрофобный мономер стремится проникнуть в ядро и образовать включения, подобные тем, что показаны на рис. 24.3, ввиду взаимонерастворимости двух полимеров.

Если межфазное натяжение между входящим мономером и ранее полимеризованным ядром велико, как это может быть в случае гидрофильного мономера, полимеризованного на полибутадиеновом ядре, мономер может образовать домены вместо равномерного распространения по поверхности ядра (рис. 24.3). Окубо [21] показал, как можно получать различные морфологии, пользуясь благоприятными гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями в системах, где два полимера полимеризуются последовательно; другие исследователи [22, 23] предложили термодинамическую модель для предсказания и контроля желаемых морфологий в подобных ситуациях.

Кинетику полимеризации мономеров второй стадии и доступность реактивных точек на предварительно полимеризованном ядре можно использовать для фиксации морфологии, которая не является термодинамически благоприятной. Рудин [24] продемонстрировал примеры «кинетического» контроля морфологии этого типа. С точки зрения Рудина, формирование морфологии ядро–оболочка очень сильно зависит от следующих факторов:

- взаимная растворимость и гидрофильность различных сочетаний мономер–полимер;
- тип поверхностно-активного вещества;
- объемное отношение первой и второй стадий;
- тип процесса (непрерывный или полунепрерывный);
- температура процесса и индивидуальная температура стеклования участвующих полимеров;
- агенты сшивания.

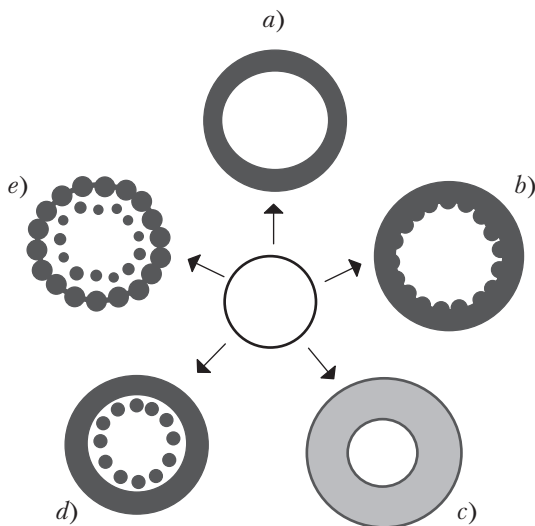


Рис. 24.3. Отступления от идеальной морфологии ядро–оболочка при прививке на оболочку: *a)* идеальная морфология типа ядро–оболочка; *b)* волнистая внутренняя граница раздела; *c)* граница раздела с градиентами состава; *d)* микродомены или центры окклюзии; *e)* островковое строение оболочки и центры окклюзии [19]

В. Производство

Производство модификаторов типа ядро–оболочка для промышленного применения в качестве упрочняющих агентов обычно включает, по крайней мере, стадию изоляции вне зоны. Рис. 24.4 представляет простую блок-схему операций, ко-

которые обычно проводятся при производстве полимеров этих типов. В большинстве промышленных приложений, связанных с производством полимеров типа ядро–оболочка, реактор с мешалкой используется в «полунепрерывном» режиме. Реактор снабжен системой охлаждения и портами для впуска инертного газа и мономера. Полунепрерывный режим включает загрузку порции ингредиентов и добавление остальных порций в ключевые моменты во время полимеризации. Проведение процедуры таким путем увеличивает гибкость процесса синтеза. В работах [25, 26] представлены модели для облегчения управления реакционным процессом.

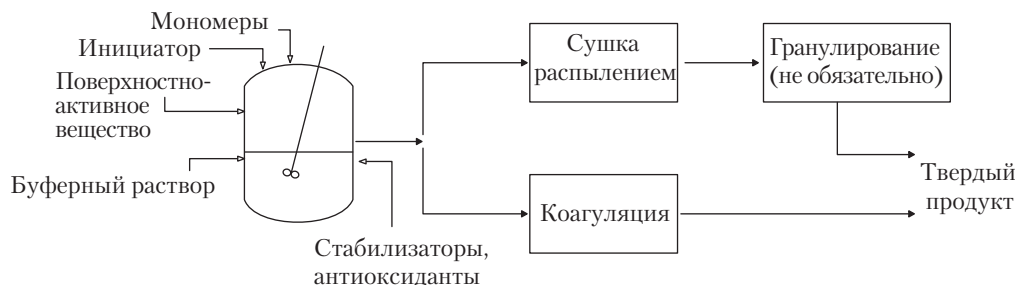


Рис. 24.4. Упрощенная блок-схема промышленного производства модификаторов типа ядро–оболочка. Для получения сухих порошков используется сушка распылением или коагуляция. Иногда производится гранулирование порошков

Выделение полимерной подложки из эмульсии является важной составляющей процесса, поскольку форма полученной полимерной подложки (порошки, гранулы, таблетки) может оказывать заметное влияние на легкость ее внедрения в матрицу и на форму частиц. Общим методом выделения модификатора является сушка распылением, при которой эмульсия распыляется с горячим воздухом из вращающегося сопла, чтобы быстро испарить воду [27]. Будучи высокоэффективным методом, он имеет недостаток, который заключается в том, что вместе с желаемым продуктом переносится большинство нелетучих элементов, добавленных при проведении реакции, таких как эмульгатор, неорганические соли, введенные для контроля pH, и различные ионы, присутствующие в воде, которые могут воздействовать на полимер, который необходимо упрочнить. Поэтому был разработан комплекс технологий для контролируемой коагуляции эмульсии с последующей фильтрацией водной фазы и конечной сушкой получившегося влажного осадка. Этим способом получается более чистый продукт. Подробнее об этих методиках можно прочесть в работах [28–31].

IV. Методы исследования

Недавно появился обзор методов исследования, применимых для работы с полимерными эмульсиями [32]. Размер частиц и распределение частиц по размерам являются двумя важнейшими параметрами, которые можно измерить непосред-

ственно в латексе. Коллинс [33] недавно сделал обзор этой области с особым вниманием к практическим аспектам и великолепным руководством по выбору методов. Коллинс подчеркивает, что определение размера частиц методами рассеивания является относительно несложным, если все частицы в эмульсии — сферические. Если форма частиц неизвестна, то традиционное применение этих методов может оказаться ограниченным.

В обычном диапазоне размеров и форм частиц типа ядро–оболочка в эмульсии (ниже 0,6 мкм) можно эффективно применять несколько методов. Квазиупругое рассеяние света (КУРС) является удобным методом для проведения точной оценки диаметра частиц, хотя он предполагает, что частицы сферические, и предварительно задано распределение частиц по размерам. Гидродинамическая хроматография является другим часто применяемым методом, основанным на различии скоростей транспорта у коллоидных частиц различных размеров при прохождении через фильтрующий слой. Капиллярное гидродинамическое фракционирование (КГДФ) предоставляет возможность относительно быстрых и надежных измерений, когда частицы эмульсии меньше 1,5 мкм.

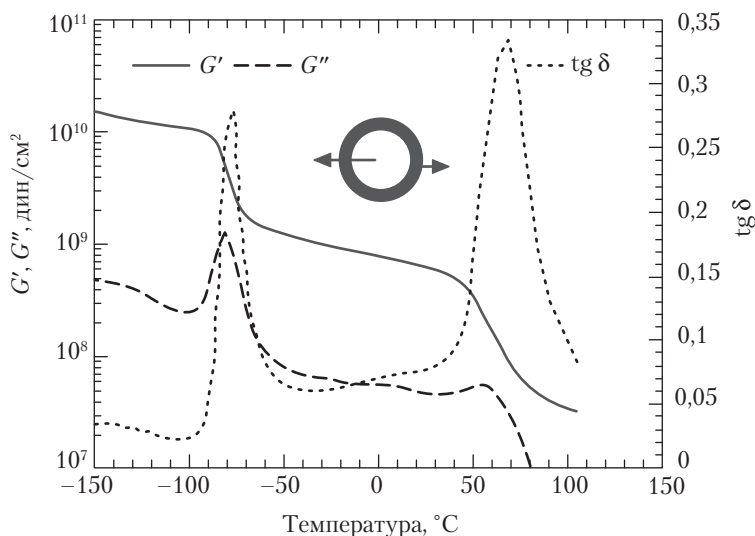


Рис. 24.5. Температурная кривая динамического механического анализа (ДМА) эластификатора МБС. Четко определенная двухфазная структура частиц типа ядро–оболочка проявляет себя узкими температурными переходами на кривой тангенса угла потерь ($\text{tg } \delta$). Стрелками на рисунке показаны отнесения каждого из пиков переходов к ядру или оболочке частицы

Исследование твердого состояния включает определение термических и вязкоупругих свойств. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) использует сухой порошок, выделенный из эмульсии, и дает первое указание на наличие двух фаз с различными температурами T_g в полимере. Предварительная оценка со-

отношения двух фаз может быть улучшена сравнением соответствующих температур T_g (см. главу 10) [34]. Дальнейшее использование ДСК позволяет следить за термической стабильностью модификаторов на относительной основе, а также по отношению к полимерам, с которыми они будут смешиваться.

Методы описания вязкоупругих свойств, такие как динамический механический анализ (ДМА), предоставляют более точные способы определения информации этого типа. Для проведения этого испытания необходимо приготовить из твердого порошка пластинку или пленку. На рис. 24.5 показана температурная кривая ДМА для модификатора МБС. Ядро и оболочка модификатора четко различаются по падению динамического модуля упругости при размягчении каждой фазы, а также по максимумам модуля потерь и тангенса угла потерь ($\tan \delta$). Термограммы ДСК и ДМА полимеров типа ядро–оболочка подобны таковым для блок- и привитых сополимеров с разделенными фазами, а также смесей взаимонерастворимых полимеров. Полимеры типа ядро–оболочка представляют особый вид привитого сополимера с тем отличием, что один из двух полимеров является сшитым, и фазы остаются разделенными при всех температурах, что отсутствует при других структурах (см. главы 13–15).

Выявление строения ядро–оболочка может потребовать сочетания латексной и твердотельных методик, как говорилось ранее [35]. Процесс полимеризации мономера ММА для образования оболочки из ПММА поверх частиц из полибутадиенового латекса показывает, что для образования завершенной структуры ядро–оболочка необходимо минимальное количество последнего полимера. Индекс набухания или степень набухания структуры ядро–оболочка определяется измерением поглощения частицей растворителя и связан с плотностью сшивания каучука. При использовании подходящего растворителя можно определить количество оболочечного полимера, фактически привитого на структуру [36].

Микроскопические исследования с целью определения строения частицы типа ядро–оболочка ведутся с помощью проникающей электронной микроскопии (ПЭМ) (см. главу 9) [21, 37] и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [38]. Рентгеновское рассеяние [39] и малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) (см. главу 12) [40] также являются полезными аналитическими методами. Их применение направлено на определение существования структуры ядро–оболочка и получение более подробных сведений о взаимодействии каучукового ядра с полимерной оболочкой. Поскольку каждый из методов имеет свои ограничения, часто применяются комбинации методов. Например, ПЭМ может требовать окрашивания образца и ее стандартное разрешение 10 нм может оказаться недостаточным для выявления мелких деталей (см. главу 9). В МУРН для достижения контраста используются частично-дейтерированные образцы (см. главу 12). АСМ дает некоторые преимущества при исследовании трудноокрашиваемых образцов, если фазы имеют достаточно различающиеся модули упругости (рис. 24.6). Флуоресценция безызлучательного переноса энергии подтверждает наличие структуры ядро–оболочка, но только с частицами типа ядро–оболочка, основанными на фторированных полимерах, удастся наблюдать эти тонкие различия [41].

Более совершенные методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР), такие как двумерная комбинация формы линии протона (^1H – ^1H диполь-дипольное взаимо-

действие) и химического сдвига ^{13}C [19], применялись для изучения частиц типа ядро–оболочка. Выявлялись такие субструктуры частиц полибутилакрилат–ПММА, которые было бы трудно обнаружить другими методами. Хотя эти и другие подобные находки пока не увязаны с проблемой повышения ударной вязкости, указанные методы исследования обладают потенциалом для объяснения роли незначительных изменений в архитектуре ядро–оболочка в формировании макроскопических свойств их смесей с другими полимерами.

V. Взаимодействие матрица–модификатор

Ключевым фактором эффективности частиц типа ядро–оболочка как ударных модификаторов является их адгезия к матрицам, в которых их диспергируют, что определяется составом полимера оболочки. Определение параметров взаимодействия Флори–Хаггинса или величин плотности энергии взаимодействия (см. главы 2–5) является простым способом оценки того, насколько эффективно модификатор ядро–оболочка может упрочнить данную матрицу. Низкое значение параметра взаимодействия (или отрицательная плотность энергии взаимодействия) для сочетания оболочка–полимер матрицы указывает на взаимную растворимость, как правило, ведущую к эффективному упрочнению. Например, когда оболочка эластификатора сделана из ПММА, то он будет хорошо работать в ПВХ, который полностью взаиморастворим с ПММА, и в ПК, который частично растворим с ПММА. Менее эффективное действие того же самого эластификатора ядро–оболочка следует ожидать в случае ПБТ, и полное отсутствие эффекта ожидаемо при использовании того же эластификатора с ПЭТ или нейлоном — они оба совершенно не взаиморастворимы с ПММА. Введение промежуточного слоя из «совмещающего» полимера ведет к резкому повышению эффективности ударного модификатора типа ядро–оболочка в подобных ситуациях (см. главу 17). Это лишь элементарное описание роли межфазной границы между структурой ядро–оболочка и принимающей матрицей. Существуют более сложные модели и экспериментальные подходы, ведущие к улучшению понимания функций этой границы, о чем мы поговорим далее.

A. Термодинамика

1. Степень прививки. Аоки с сотр. [42, 43] изучали, как изменяется равновесная дисперсия модификаторов типа ядро–оболочка в зависимости от степени и плотности прививки на оболочку, которые определялись как

$$\kappa = \text{Плотность прививки} = \frac{\text{Вес полимера оболочки, привитого на ядро}}{\text{Площадь поверхности ядра}}$$

$$\theta = \text{Степень прививки} = \frac{\text{Вес полимера оболочки, привитого на ядро}}{\text{Вес ядра}}$$

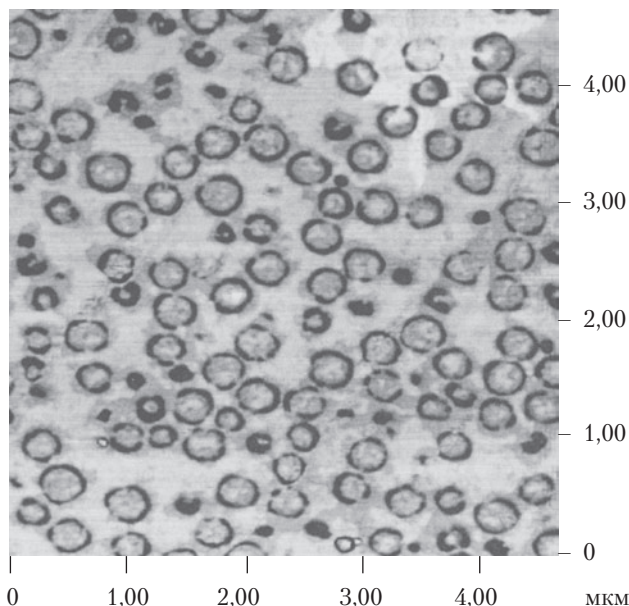


Рис. 24.6. Микрофотография упрочненного каучуком ПММА с атомно-силового микроскопа. Темные кольца представляют более мягкую фазу, бутилакрилатный каучук, тогда как ядро каждой частицы стеклообразную, модуль ее близок к модулю окружающей матрицы

Эксперименты Аоки с сотр. были проведены на системе АБС, в которой оболочка, привитая на бутадиеновый каучук, состояла из стирол-акрилонитрилового (САН) сополимера такого же состава, как матрица. Важно подчеркнуть, что в системе АБС часть цепей оболочки могут быть непривитыми; то есть там может быть свободный сополимер САН. В полностью акриловых или МБС модификаторах ядро–оболочка эта ситуация менее вероятна. В работе Аоки с сотр. реологические и микроскопические измерения показывают, что для достижения максимально хорошей дисперсии частиц ядро–оболочка в матрице необходимы оптимальная степень прививки и оптимальная плотность прививки полимера оболочки. Если плотность прививки переходит за эту оптимальную величину, то частицы начинают образовывать агломераты, тогда как плотность прививки ниже оптимального значения ведет к плохой дисперсии. На рис. 24.7 [42] показан результат измерения сдвигового динамического модуля упругости G' при низких частотах для отслеживания степени дисперсности частиц ядро–оболочка в матрице в зависимости от плотности прививки полимера оболочки. Минимум G' наблюдался, когда, по данным микроскопии, частицы ядро–оболочка проявляли самую высокую степень дисперсности. Оптимальная плотность прививки не показывает зависимости ни от размера частиц, ни от количества присутствующего модификатора, по крайней мере, в исследованных диапазонах [43].

Бертин с сотр. [44] подтвердили существование оптимальной степени прививки в системе АБС и нашли, что величина этого параметра выше для более мелких частиц. Наличие оптимальной степени прививки было отнесено плохому покрытию каучукового ядра, когда плотность прививки низкая, и выталкиванию химически несвязанных цепей, когда плотность прививки возрастает до очень больших значений. Эти идеи, схематически отраженные на рис. 24.8, находятся в согласии с концепцией, разработанной для частиц с привитым полимером в полимерном растворе [45].

Недавно Хасегава, Аоки и Дой [43] посмотрели на проблему сквозь призму концепций коллоидной стабилизации. Авторы предположили, что отталкивание между привитыми цепями удерживает частицы на расстоянии, тогда как Ван-дер-Ваальсово притяжение притягивает частицы. Когда плотность прививки низкая, притяжение между ядрами превалирует, и это ведет к агломерации. Более высокие плотности прививки уменьшают потенциал притяжения и частицы диспергируются в матрице за счет стерической стабилизации. Однако при дальнейшем увеличении плотности прививки цепи становятся более растянутыми и образуют плотные гребни. Притяжение между поверхностями оболочек преобладает, и частицы стремятся к агломерации. В первом приближении авторы предположили, что оптимальная плотность прививки κ_c зависит от степени полимеризации N_g и сегментальной длины привитого полимера a как

$$\kappa_c = N_g^{-1/2} / a^{-2}. \quad (24.1)$$

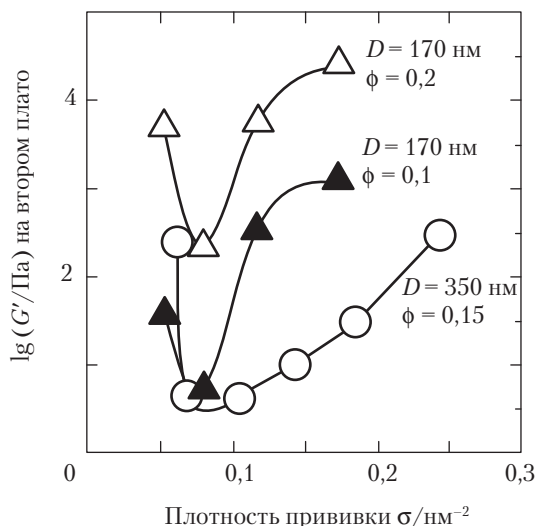


Рис. 24.7. Динамический модуль упругости G' на частоте 10^{-3} с^{-1} в системах АБС, в которых варьировалась плотность прививки частиц ядро–оболочка. Самая высокая степень дисперсности после сдвига образцов наблюдалась там, где G' давал минимум [43]

Поэтому, по мере того, как молекулярный вес прививки возрастает, плотность прививки, которая обеспечивает оптимальную дисперсию, уменьшается. Если на ядро прививаются более короткие цепи, то для достижения оптимальной дисперсии требуется более высокая плотность прививки. Плотность прививки и степень прививки связаны между собой через диаметр частиц и молекулярный вес прививки [43]. Можно ожидать, что критическая степень прививки θ_c изменяется в соответствии со следующим уравнением:

$$\theta_c \approx \frac{1}{R} N_g^{-1/2}. \quad (24.2)$$

Эта взаимосвязь качественно соответствует результатам Аоки [42] и Бертина с сотр. [44].

2. Взаимодействие матрица–оболочка. Более часто встречающаяся ситуация, которая возникает при использовании частиц типа ядро–оболочка в качестве эластификаторов, — это их дисперсия в матрицах, непохожих на привитую оболочку, что отвечает наиболее распространенным коммерческим реализациям. Промышленные добавки типа ядро–оболочка, которые обычно содержат полиметилметакрилат и стирол-акрилонитриловые сополимеры в оболочке, используются для повышения ударной вязкости поливинилхлорида, полибутилентерефталата и других матриц с химическим составом, весьма отличающимся от состава оболочки. Для развития надлежащей межфазной адгезии на границе должна иметь место сольюбилизация полимерной матрицы в привитой слой. Этот сольюбилизационный процесс намного более сложен, чем простая взаимная растворимость между двумя полимерами, ни один из которых не привит, потому что полимер оболочки иммобилизован одним концом цепей, будучи привитым на ядро.

Механистические подходы на основе анализа роли специфических параметров, вовлеченных в процесс сольюбилизации, до последнего времени не развивались, пока Лю с сотр. [46] не предложили термодинамическую модель, в которой частицы типа ядро–оболочка с оболочкой из полимера A диспергированы в матрице из полимера B (рис. 24.9). Степень сольюбилизации полимера B в полимере A определялась из расчета полной свободной энергии процесса, ΔG_{total} . Расчет полной свободной энергии включает суммирование свободной энергии смешения двух полимеров и разностей энтропий из-за изменений конформаций как в A , так и в B , чтобы обеспечить проникновение свободного полимера B в связанные цепи полимера A . Условие связанности удерживает цепи A от приема конформаций иных, чем те, которые им доступны в свободном состоянии. Рассмотрение этих факторов приводит к выражению:

$$\begin{aligned} \Delta G_{total} = & L_o S \phi_B + \frac{L_o S \phi_B \rho_B}{\phi_A M_B} RT \ln \phi_B + \\ & + \frac{L_o S \rho_A RT}{2 M_A} \frac{L_o^2}{R_o^2} (\phi_A^{-2} - 1) - \frac{L_o S \phi_B \rho_B}{\phi_A M_B} RT \ln K, \end{aligned} \quad (24.3)$$

где L_o — толщина оболочки до внедрения полимера B ; S — площадь поверхности ядра; B — плотность энергии взаимодействия между полимерами A и B (см. главу 3);

ρ_A и ρ_B — соответственно объемные плотности полимеров A и B ; M_A и M_B — молекулярные веса полимеров A и B , соответственно; ϕ_A и ϕ_B — соответствующие объемные доли полимеров A и B в набухшей оболочке; K — коэффициент распределения для цепей B , когда они испытывают конформационную перестройку, чтобы проникнуть в привитой слой A ; R_o — невозмущенный размер клубка одиночной привитой молекулы; R — газовая постоянная; T — температура. Авторы этой модели исследовали сольбилилизацию B в оболочке, которая задается параметром ϕ_B , получив соответствующее выражение для химического потенциала полимера B .

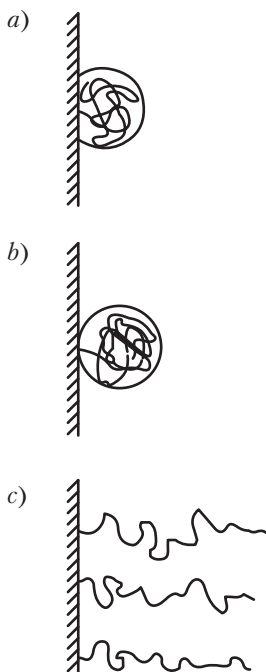


Рис. 24.8. Интерпретация Бертина с соотр. [44] поведения привитого полимера оболочки в зависимости от степени прививки: а) малая степень прививки («гриб»); б) полное покрытие; в) избыточная прививка (полностью растянутая гребенка). Структура в середине стремится к оптимальной дисперсии частиц в матрице из того же материала, что и оболочка

Имеется множество комбинаций величин параметров, которые могут вести к благоприятной свободной энергии смешения. По-прежнему для высоких степеней сольбилизации полимера матрицы в оболочке благоприятны отрицательные величины плотности энергии взаимодействия, высокий молекулярный вес оболочки относительно матрицы и низкая исходная толщина оболочки. Чтобы лучше проиллюстрировать взаимное действие этих факторов, авторы модели следили за максимальным выходом сольбилизации матрицы («свободного» полимера) в оболочку. На рис. 24.10 видно, что отрицательные величины плотности энергии взаи-

модействия B — то есть высокая взаимная растворимость оболочки и матрицы — могут «перевесить» другие факторы. По мере того, как этот параметр приближается к нулю, роль относительных молекулярных весов становится все более значимой. Необходимость в мощной движущей силе для получения высокой степени солюбилизации иллюстрируется случаем, при котором B имеет нулевое значение. Это было бы эквивалентно приготовлению полимерной матрицы, химически идентичной полимеру оболочки. Эта модель показывает, что максимальная степень солюбилизации относительно низкая по сравнению с системами, в которых имеется высокая энтальпийная движущая сила.

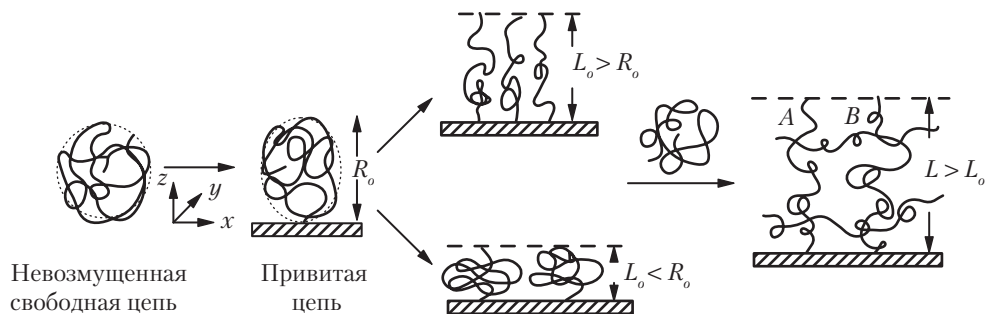


Рис. 24.9. Представление конформационного изменения (растяжения), которое испытывает полимерная цепь A при прививке. Цепи могут оказаться сильно растянутыми («ребеночный» режим), если плотность прививки достаточно высока (см. верхний средний рисунок), или принимать плоские конформации («грибовидный» режим), если плотность прививки низкая (см. нижний средний рисунок). Набухание (солюбилизация) полимера B в привитые цепи ведет к растяжению цепей [46]

Эта модель предоставляет серию блестящих руководств по оптимизации молекулярной архитектуры полимеров типа ядро–оболочка для улучшения их диспергирования, и она помогает нам понять процесс взаимодействия оболочка–матрица. Тем не менее, авторы модели предупреждали, что их расчеты требуют дальнейшего уточнения [46]. При экспериментальной проверке своих предсказаний авторы обнаружили, что максимальная степень солюбилизации определяется с трудом, когда имеется высокая степень взаимной растворимости между полимерами матрицы и оболочки [47]. Определение, в особенности верхней границы, может потребовать применения сложной экспериментальной техники.

Для эластификаторов типа ядро–оболочка модель представляет весьма эффективный инструмент для конструирования структуры, а не просто для определения параметров солюбилизации. Тем не менее, важно помнить, какие факторы при синтезе систем ядро–оболочка могут контролироваться в практических пределах, чтобы они существенно влияли на дисперсию и адгезию. Кроме того, хотя даже небольшая степень солюбилизации является гарантией того, что матрица и оболочка будут хорошо слипаться друг с другом, создание прочной межфазной границы не обязательно требует того, чтобы большая доля матрицы была физически внедрена в оболочку.

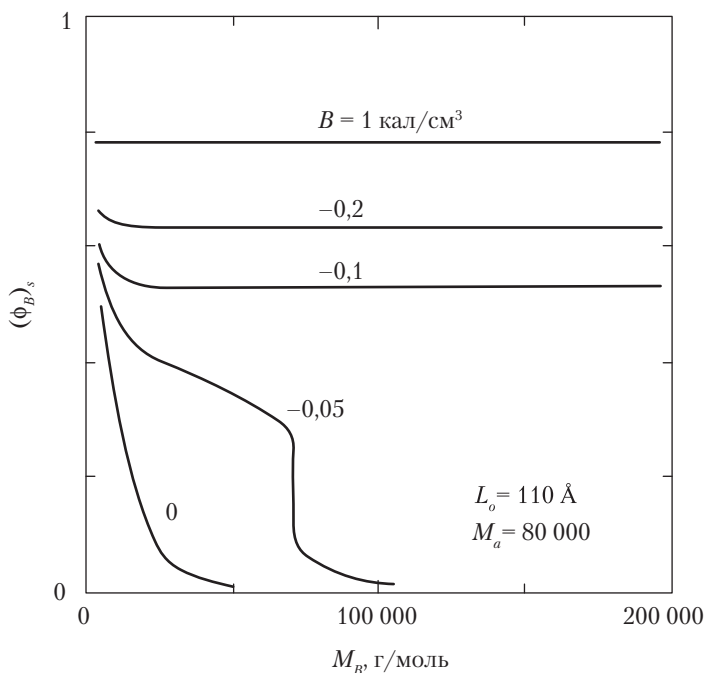


Рис. 24.10. Предсказанная максимальная степень сольбулизации $(\phi_B)_s$ полимера B с молекулярным весом M_B на оболочке для различной плотности энергии взаимодействия B (в кал/см³). Начальная толщина оболочки L_o и молекулярный вес оболочки M_a фиксированы. Обратите внимание на благоприятные энтальпийные взаимодействия между двумя полимерами (более отрицательные величины B), которые ведут к большому количеству растворенного полимера B в оболочке независимо от молекулярного веса [46]

Б. Динамика диспергирования и связанные проблемы

Даже несмотря на то, что размер частиц полимеров типа ядро–оболочка устанавливается постоянным во время эмульсионного процесса, для достижения оптимальной ударной вязкости должна быть достигнута надлежащая дисперсия в расплаве. Кэйано с сотр. [48] показали, что смеси эластификатора ядро–оболочка в поликарбонате систематически демонстрировали лучшую дисперсию, когда смеси получались в двухшнековом экструдере, а не в одношнековом. Улучшенная дисперсия приводила к более высокой прочности при испытаниях по Изоду с надрезом и к более низкой температуре пластично-хрупкого перехода.

Гэйманс и Ван-дер-Верф показали, что даже неактивные частицы типа ядро–оболочка могут эффективно диспергироваться в нейлоновую матрицу при правильных условиях экструдирования [49]. Те же авторы показали, что подобная степень упрочнения может быть достигнута переработкой смеси в распла-

ве в двухшнековом экструдере, и подтвердили, что молекулярный вес матрицы может играть значительную роль в процессе. Лю с сотр. [50] представили экспериментальное свидетельство того, что найлоновые матрицы с более высоким молекулярным весом, безусловно, более эффективны для диспергирования эластификаторов типа ядро–оболочка. Согласно Лю с сотр., более высокое сдвиговое напряжение, создаваемое матрицей с более высокой вязкостью, может оказаться более эффективным в разрушении кластеров частиц для диспергирования отдельных частиц в матрице.

Вопросу о том, как дисперсия линейных и высокоэластичных полимеров происходит в расплаве, посвящено много исследований (см. главу 16) [51]. Дисперсия полимера типа ядро–оболочка изучена в гораздо меньшей степени и вообще не изучалась систематически. Ввиду их специфической физической природы, трудно ввести полимеры типа ядро–оболочка в рамки схем, более приемлемых для линейных полимеров, для которых успешно применялась концепция сбалансированных вязкостных и поверхностных сил (см. главу 16). Тем не менее, определенные усилия, предпринятые в этом направлении, привели к некоторому успеху в оптимизации диспергирования частиц ядро–оболочка [52]. Йи с сотр. [53] делали попытки количественно описать степень дисперсности эластификаторов типа ядро–оболочка и найти ее корреляцию с ударопрочностью ПК и эпоксидных смол.

Полимеры типа ядро–оболочка могут быть более близки к агломератам твердых частиц, таких как сажа, и диспергирование с последующим диспергирующим смешением в таком случае может проводиться более эффективно [54]. Интересно, что размер типичных порошкообразных агломератов частиц ядро–оболочка составляет величины порядка 100 мкм, что близко к сажевым агломератам [55]. Сажевые агломераты состоят из агрегатов размером примерно 0,1 мкм, это порядок величины эмульсионных частиц ядро–оболочка. При этом полимерная природа частиц типа ядро–оболочка должна приниматься во внимание как в отношении их тенденции к деформации под напряжением, так и в отношении особой природы оболочки из привитого полимера.

VI. Упрочнение полимерных матриц с помощью эластификаторов типа ядро–оболочка

Размер частиц, температура стеклования и подходящий состав оболочки являются определяющими функциональными свойствами эластификатора для достижения адекватной адгезии к матрице. В этом разделе будут рассмотрены некоторые относящиеся к ним вопросы. Другие менее важные свойства также косвенно влияют на функцию эластификаторов. Стабилизаторы и антиоксиданты, составы которых, как правило, запатентованы, часто добавляются в реактор к эластификаторам типа ядро–оболочка, в частности, при использовании ядра на основе бутадиена. Упрочнение инженерных пластиков полимерами типа ядро–оболочка недостижимо без стабилизации этой структуры, потому что эластификатор должен выдерживать высокотемпературные процессы в расплаве, которым подвергаются эти мате-

риалы. Стабилизация систем ядро–оболочка и других полимеров выходит за рамки данной работы, более подробно этот вопрос и относящуюся к нему литературу можно найти в публикациях [56] и [57].

А. Основные факторы, влияющие на упрочнение эластификаторами типа ядро–оболочка

1. Размер частиц. Хорошо известно, что размеры частиц, необходимые для достижения упрочнения жесткого полимера, зависят от механизма разрушения, присущего матрице. Как правило, для хрупких стеклообразных матриц, проявляющих тенденцию к крейзингу, благоприятен более крупный размер частиц каучука, а именно превышающий 1 мкм (см. главу 22). С другой стороны, матрицы, способные поглощать энергию разрушения через сдвиговое течение, эффективно упрочняются относительно малыми частицами эластификатора, порядка 0,5 мкм или меньше. Эмульсионная полимеризация способствует генерации мелких частиц и поэтому полимеры типа ядро–оболочка чаще применяются в матрицах со сдвиговым течением, таких как ПВХ и инженерные термопласты. Тем не менее, создание крупных частиц методами эмульсионной полимеризации привлекает большое внимание, так как крупные частицы, полученные этим способом, могут расширить область применения систем ядро–оболочка в стирольных и других хрупких стеклообразных матрицах.

Частицы каучука ПБА с размером, заметно превышающим 1 мкм, получались в эмульсиях [58, 59]. На стороне МБС аккуратное добавление коагулянта в стабильный каучуковый латекс может вызвать агломерацию нескольких малых частиц с формированием крупных каучуковых частиц [60]. Относительно большие и монодисперсные каучуковые частицы можно генерировать *in situ*, если на стадии полимеризации каучука добавляются подходящие коагулянты [61]. Альтернативные пост-полимеризационные схемы обработки каучука также описаны в литературе [36, 62].

Существенным результатом исследований было установление того, что для упрочнения данной матрицы размер частиц эластификатора должен лежать в оптимальном диапазоне (см. главу 25) [63–67]. Ву предположил, что оптимальный размер частиц для упрочнения может быть связан с внутренними молекулярными параметрами матрицы [64]. Для нейлона-6 оптимальный размер частиц составляет от 0,2 до 0,5 мкм (см. главу 25). Однако большинство исследований по определению оптимальных диапазонов размеров частиц было проведено не на полимерах типа ядро–оболочка, за двумя исключениями — ПММА и ПВХ. Для ПММА оптимальный диапазон размеров частиц лежит между 0,2 и примерно 0,3 мкм [64, 65]. Для ПВХ оптимальный размер составляет 0,2 мкм [66].

Особые свойства эластификаторов типа ядро–оболочка, позволяющие производителям задавать необходимый размер частиц и делать его независимым от условий переработки при смешении в расплаве, могут, в принципе, допускать разработку эластификаторов с оптимальным размером для данной матрицы. Однако даже несмотря

на то, что следует ожидать поведения частиц типа ядро–оболочка подобного, в целом, поведению других модифицирующих добавок, в открытой литературе имеется мало экспериментальных фактов, которые объективно устанавливают эти диапазоны для полимеров типа ядро–оболочка. Возможно, что недоступность этой информации о частицах типа ядро–оболочка подчеркивает, насколько важно знание этих диапазонов, и это лежит за пределами чистой науки. В одной из доступных публикаций указывается (не конкретизируя), что оптимальные диапазоны размеров частиц для повышения ударной вязкости ПВХ, ПБТ и смесей ПК–ПЭТ действительно существуют, и все они лежат в области ниже 1 мкм, что, в общем, согласуется с результатами для эластификаторов других типов [67]. Важно сознавать, что определенные свойства структуры ядро–оболочка связаны с размером частиц, что в определенной степени усложняет анализ. Например, толщина оболочки возрастает при увеличении диаметра частицы при сохранении постоянного весового отношения ядра и оболочки.

2. Температура стеклования. Сохранение необходимой температуры T_g как в ядре, так и в оболочке частиц полимера является одним из ключевых факторов, определяющих качество эластификатора. Общее правило для частиц типа ядро–оболочка состоит в следующем: каучуковое ядро с более низкой температурой стеклования дает лучшее упрочнение при низких температурах. Одной из наиболее интересных альтернатив каучукам в качестве модифицирующих добавок является полидиметилсилоксан (ПДМС), обладающий низкой температурой стеклования (около $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$), погодостойкостью и химической стабильностью. Получение полимеров типа ядро–оболочка в эмульсии с ПДМС не является простым способом из-за низкого поверхностного натяжения полимера и его высокого межфазного натяжения на границе с мономерами и полимерами, обычно используемыми для формирования оболочек [68]. Тем не менее, эти трудности, по-видимому, преодолены в промышленных разработках, таких как *Mitsubishi Rayon's Metablen S-2001* [69], который содержит ядра на основе силиконового каучука. Эти полимеры получают полимеризацией *n*-бутилакрилата в присутствии латекса на основе диметилсилоксана, полученного эмульсионной полимеризацией. На частицы латекса прививается твердая оболочка, способствующая изоляции и улучшающая совместимость с матрицей. На рис. 24.11 видно, что частицы из композитного каучука, содержащие 50 %вес. или менее силикона, обеспечивают наиболее высокую степень упрочнения ПВХ. Более высокая стоимость силиконовой компоненты в этих полимерах является важным фактором, который необходимо принимать во внимание, если их применение будет возрастать. Однако, в принципе, их эффективность по сравнению с традиционными акриловыми антиударными пластификаторами (АЭ) и эластификаторами из метакрилатбутадиенстирола (МБС), а также их отличная погодостойкость могут компенсировать их более высокую цену [69–71].

3. Адгезия. Отсутствие взаимной растворимости широко доступных оболочек из ПММА или стирола с инженерными пластиками подсказало необходимость применения альтернативных стратегий для повышения дисперсности и адгезии частиц типа ядро–оболочка в полимерах указанных типов. Амины и карбоксиль-

ные и гидроксильные группы в полиэфирах являются потенциально реактивными группами для подходящих химических компонентов, помещенных на оболочку. Функциональные мономеры, такие как акриловая и метакриловая кислоты, глицидилметакрилат (ГМА), гидроксиэтилакрилат (ГЭА) или гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) и малеиновый ангидрид (МА), применялись для стимулирования адгезии к матрице в таких случаях [72, 73]. Введение мономеров этих типов в оболочку посредством эмульсионной полимеризации — нетривиальная процедура, потому что их высокая водорастворимость препятствует химическому связыванию с оболочкой при полимеризации. Другой способ усиления адгезии между матрицей и оболочкой состоит в добавлении компатибилизаторов, что является хорошо разработанным приемом (см. главу 17).

4. Варианты микроструктуры. Важным примером этих вариантов, которые стали коммерчески доступными некоторое время назад, являются многослойные частицы, применяемые для повышения ударной вязкости ПММА [7, 74, 75]. Эти частицы обеспечивают оптимальный баланс твердости и ударопрочности. Попытки использования более сложной морфологии внутренних областей ядра, например, взаимопроникаемых полимерных сеток (ВПС) из двух мягких полимеров с различной T_g , также представляют интерес, хотя их функциональные свойства в первых экспериментах оказались близкими свойствам типичных полимеров ядро–оболочка [76].

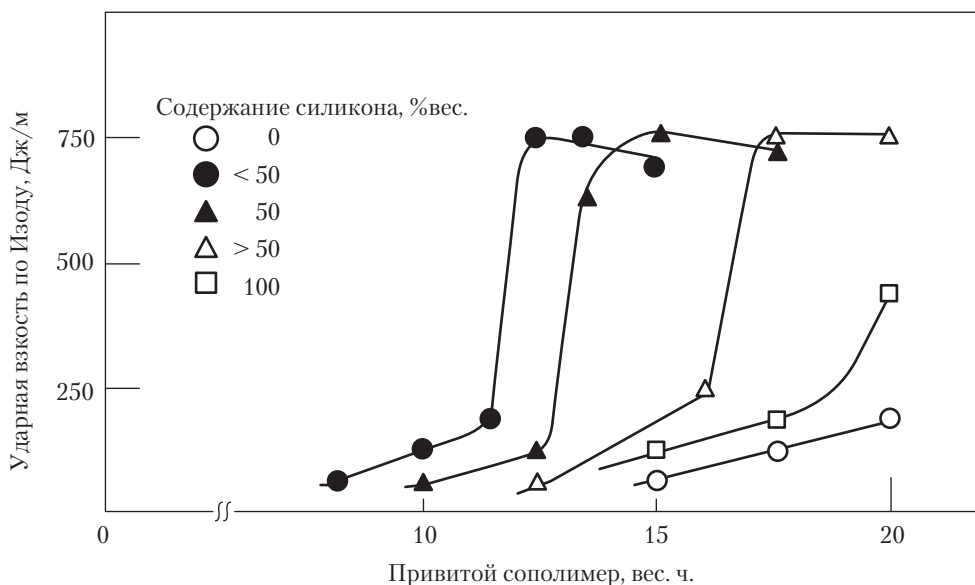


Рис. 24.11. Упрочнение ПВХ частицами бутилакрилата типа ядро–оболочка, содержащими силикон. Примерно 50% силиконового каучука в ядре дают оптимальный результат [69]

Б. Упрочнение термопластичных матриц

1. Полиметилметакрилат. Упрочненный каучуком ПММА (УК-ПММА) в течение многих лет оставался в фокусе промышленного и научного интересов [7, 75, 77–80]. Кроме увеличения стойкости к разрушению полимера, эластификаторы типа ядро–оболочка для ПММА должны сохранять высокую твердость матрицы, а также ее прозрачность. По этой причине в каучуковой фазе используются подходящие сочетания мономеров бутилакрилата и стирола, тогда как сополимер ПММА используется в стеклообразной фазе, чтобы обеспечить совпадение с показателем преломления матрицы. Обычно используются частицы порядка 0,2–0,3 мкм. Уровень частиц эластификатора может варьироваться от 10 до 40% по весу матрицы. В промышленных материалах оптимальное упрочнение достигается в частицах с многослойной морфологией, которая состоит либо из каучукового ядра и стеклообразной оболочки, или из стеклообразного ядра, промежуточного каучукового слоя и наружной стеклообразной оболочки [7, 79]. Как правило, УК-ПММА поступает в продажу как конечная смесь с полимерами УПС и АБС. На рис. 24.6 представлена микрофотография с атомного силового микроскопа, где ясно видна микроструктура УК-ПММА.

Ловелл, Юнг и сотр. [81, 82] провели подробное исследование того, как различные последовательности многослойных структур обеспечивают различные степени пластичности ПММА, сохраняя жесткость и прозрачность. На рис. 24.12 приведены схематические диаграммы поперечных сечений частиц различных типов, которые применялись этими авторами для упрочнения ПММА. Уменьшение модуля упругости зависит от количества каучука, присутствующего в эластификаторе, но не от последовательности жесткого и мягкого слоев. Оптимальный баланс между жесткостью и ударопрочностью был достигнут для частиц с твердым ядром и твердой оболочкой и с промежуточным каучуковым слоем (рис. 24.13).

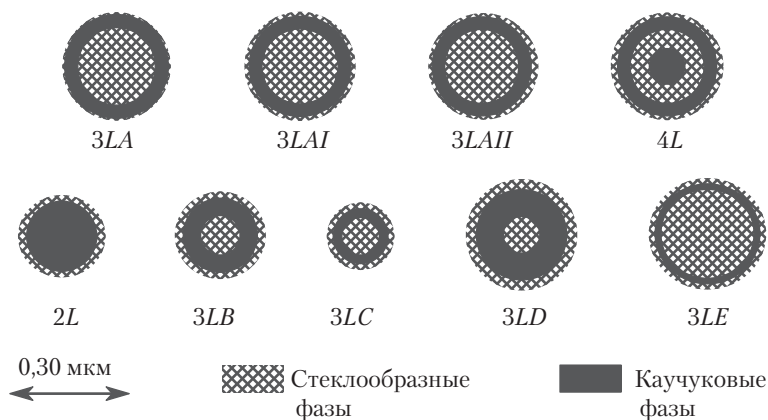


Рис. 24.12. Многослойные структуры, сочетающие стеклообразные и каучуковые фазы в различных последовательностях и распределениях. Частицы 3LE с одной стеклообразной фазой в центре и одной снаружи обеспечивают оптимальный баланс между ударной вязкостью и жесткостью [79]

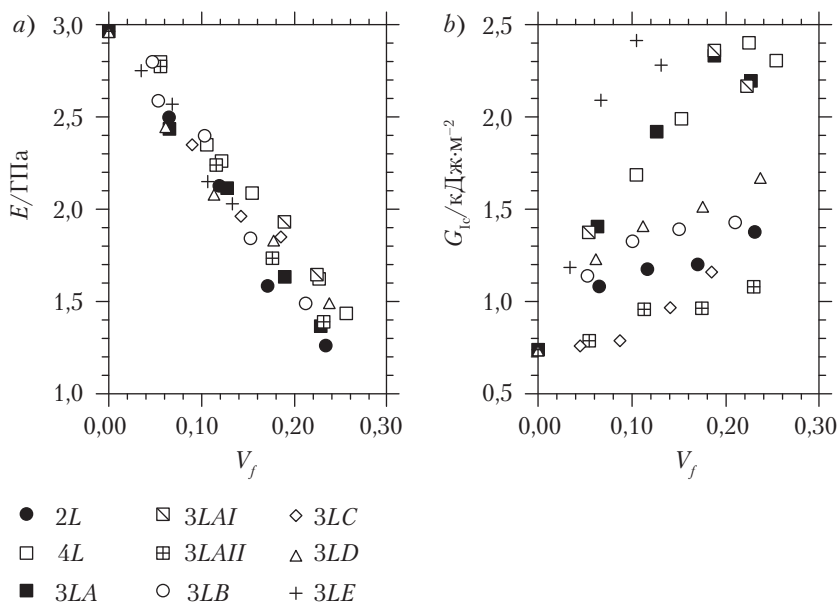


Рис. 24.13. Модуль Юнга E и критическая скорость высвобождения энергии G_{1c} в упрочненном каучуком ПММА для структур, показанных на рис. 24.12 [79], в зависимости от объемной доли эластификатора, V_f . Частицы 3LE проявляют тенденцию к повышению ударной вязкости при малой концентрации

2. Поливинилхлорид. Взаимная растворимость поливинилхлорида (ПВХ) и ПММА (распространенный тип оболочки в промышленных эластификаторах) является движущей силой, облегчающей диспергирование и стимулирующей адгезию между частицами и матрицей.

Лутц и Дункелбергер [1] опубликовали обширный обзор по модификации ПВХ для увеличения его ударопрочности.

Степень повышения ударной вязкости, достижимая в ПВХ, тесно связана с параметрами переработки и составом. Хорошо известная структура ПВХ (см. главу 18) и степень, до которой она может быть расплавлена во время переработки, могут вызывать различия в собственном упрочнении матрицы (см., например, главу 1 в [1]).

Типичные количества полимеров типа ядро–оболочка, добавляемых в ПВХ, составляют от 5 до 10 вес. ч. от общего объема. Чувствительность к надрезу ПВХ при ударном испытании, типичная для различных пластиков, может быть более чем адекватно устранена путем упрочнения полимерами ядро–оболочка. Рис. 24.14 иллюстрирует модификацию ПВХ эластификатором МБС [83]: по мере увеличения остроты надреза (то есть уменьшения радиуса) способность чистого ПВХ поглощать ударную энергию уменьшается. Напротив, образцы, модифицированные добавками типа ядро–оболочка, могут вполне сохранять его ударную вязкость даже при очень острых надрезах.

Полностью акриловые эластификаторы (АЭ) обычно используются в непрозрачных материалах, в которых основное внимание уделяется погодостойкости, например в строительных конструкциях. Полимер метакрилатбутадиенстирол (МБС) применяется, когда необходима прозрачность, как, например, в упаковках. Показатель преломления ПВХ (1,564) и его существенно аморфный характер после переработки допускают подходящие сочетания мономеров в структуре ядро–оболочка (см. табл. 24.1), а небольшой размер частиц пластификатора благоприятен для получения прозрачных смесей [1].

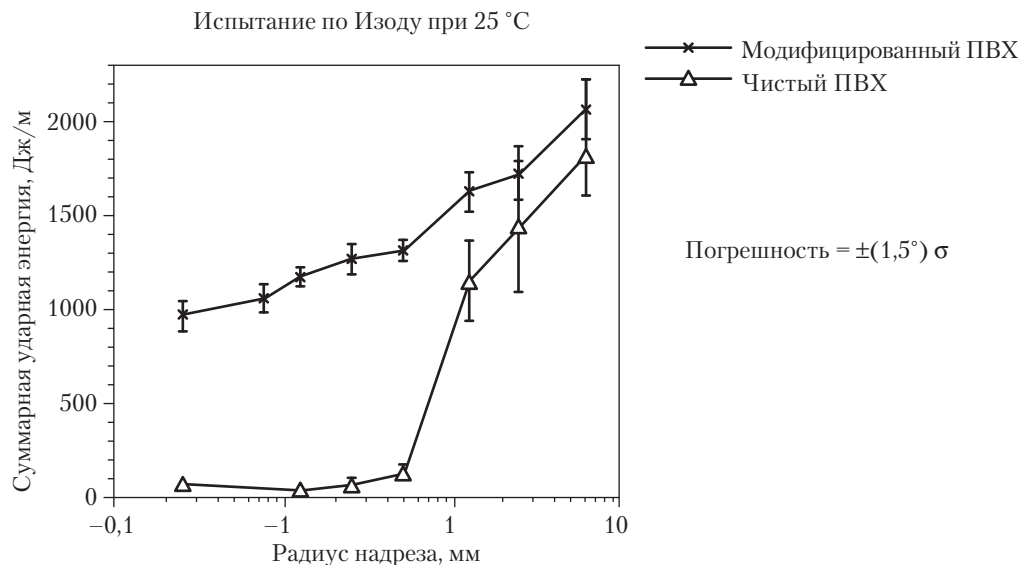


Рис. 24.14. Влияние эластификатора МБС типа ядро–оболочка на пластично-хрупкий переход в ПВХ в зависимости от радиуса надреза в образце. Эластификатор в количестве 6 вес. ч. на общий объем делает матрицу менее чувствительной к разрушению через острый надрез [83]

3. Бисфенол-А-поликарбонат. С учетом собственной ударной прочности поликарбоната, его упрочнение направлено на сохранение прочности, когда бисфенол-А-поликарбонат (ПК) используется в толстых сечениях. Для промышленных эластификаторов типичные используемые уровни состава составляют от 5 до 10 %вес. [5]. Смесей ПК даже с небольшим количеством эластификаторов типа ядро–оболочка непрозрачные или светопропускающие. Это происходит из-за относительно высокого показателя преломления ПК (1,585) по сравнению с таковым в промышленных полимерах типа ядро–оболочка.

Физическое старение поликарбоната при температурах, близких к T_g или ниже ее, вызывает значительное охрупчивание. Благоприятный эффект добавления промышленных эластификаторов ядро–оболочка, состоящий в замедлении охрупчивания, был продемонстрирован в систематическом исследовании Ченга с сотр. [84].

Рис. 24.15 иллюстрирует, как присутствие ударного пластификатора МБС улучшает показатели ударной вязкости полимера, когда чистый поликарбонат уже разрушается. Однако, как видно на рис. 24.15, пластификатор также снижает ударную вязкость матрицы. Химические изменения в пластификаторе и химические взаимодействия между акриловой оболочкой пластификатора и поликарбонатом, которые понижают молекулярный вес матрицы, создают противовес благоприятному воздействию пластификатора [84].

Другой важный аспект — поддержание глубины цвета в пигментированном ПК при повышении его ударной вязкости. Определенные полимеры типа ядро–оболочка в большей степени проявляют это качество [85]. Наконец, в литературе описана попытка увеличить эффективность и внешний вид полимеров типа ядро–оболочка в ПК, подбирая размер частиц, плотность сшивки в ядре, состав оболочки [7].

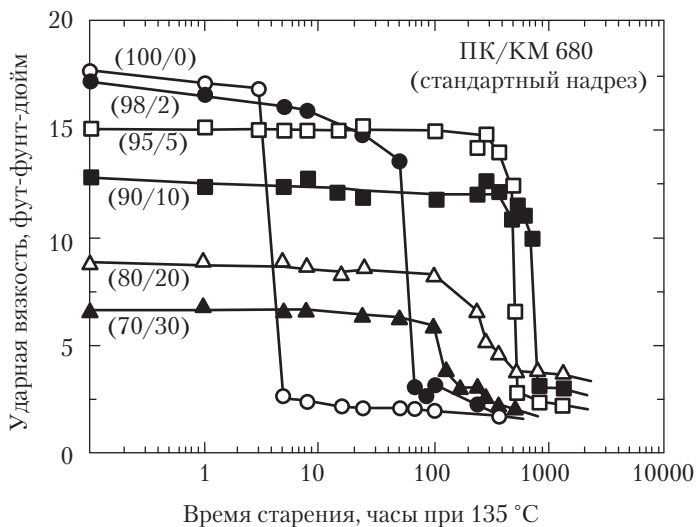


Рис. 24.15. Изменение ударной вязкости по Изоду с надрезом ПК с/без модификации полимером МБС типа ядро–оболочка (*Paraloid KM 680*) при старении в воздушном термощкафу при 135 °C [84]

4. Полибутилентерефталат. Возрастающий коммерческий интерес к полибутилентерефталату (ПБТ), в особенности на автомобильном, электротехническом рынках и в электронике, также является движущей силой использования полимеров, модифицированных эластификаторами типа ядро–оболочка. Традиционно ПБТ подвергается модифицированию с целью повышения ударопрочности полимерами АБС. Однако для получения максимальной ударной вязкости требуются особые условия переработки [86]. Полимеры типа ядро–оболочка предоставляют привлекательную альтернативу АБС. Как правило, от 10 до 25 %вес. пластификатора МБС или от 15 до 30 %вес. АЭ (оба с оболочками на основе ПММА) могут при-

водить к примерно одинаковому уровню упрочнения, сравнимому, по крайней мере, с тем, что получается при добавлении полимеров АБС.

Применение функциональных мономеров в оболочке, таких как глицидилметакрилат (ГМА), может существенно улучшить функциональные свойства пластификатора [87]. Или же компатибилизация не-функционализированного полимера ядро–оболочка может быть проведена с помощью третьего полимера. 10 или менее %вес. ПК значительно улучшают дисперсию ударных пластификаторов ядро–оболочка в ПБТ и приводят к ударопрочным смесям даже при низких температурах [88, 89].

5. Полиэтилентерефталат и сополимеры. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) становится все более востребованным продуктом, в особенности в упаковочной промышленности. На рынке появляются различные типы ПЭТ, отвечающие конкретным нуждам. Кристаллический ПЭТ (КПЭТ), который может содержать агенты нуклеации для стимулирования максимально высокой степени кристалличности, применяется в лотках для нагревания. Аморфный ПЭТ (АПЭТ) производится включением небольших количеств изофталевой кислоты во время полимеризации, которая снижает кристалличность. Он находит применение в упаковках. Сополимеры этиленгликоля и терефталевой кислоты с циклогександиметанолом (обычно называемые ПЭТГ) обычно имеют большую стойкость к удару, чем два другие сорта ПЭТ, и используются для приготовления упаковочной пленки и бутылок. Краткий обзор этого предмета можно найти в работе [90]. Кроме того, имеет место значительное использование вторичного ПЭТ, иногда называемого в промышленности РПЭТ («рециклированный ПЭТ»). Улучшение свойств этого материала путем продуманной переработки и добавления полимеров типа ядро–оболочка, как и других модифицирующих добавок, также имеет важное значение [91].

Ударная прочность ПЭТ может быть значительно улучшена при двуслойной вытяжке, что имеет место при изготовлении бутылок методом ориентированного формования с раздувом. Экструзионное формование с раздувом и листовая экструзия, однако, дают меньшую двуслойную ориентацию и применение ударных пластификаторов является привлекательным способом увеличения ударной вязкости. Кроме того, ПЭТ и, в особенности, АПЭТ предрасположены к охрупчиванию при термическом старении ниже температуры стеклования. Ударные пластификаторы могут уменьшить эту специфическую чувствительность к физическому старению, как и для ПК [91].

Упрочнение ПЭТ с помощью традиционных эластификаторов типа ядро–оболочка является сложной задачей, поскольку его взаимодействие с оболочками, применяемыми в промышленных материалах, — слабое, а низкая вязкость матрицы не обеспечивает надлежащую дисперсность эластификатора. Для решения этих проблем используются как компатибилизаторы [88, 92], так и со-полимеризация на оболочку функциональных мономеров, таких как акрилаты или метакрилаты, содержащих гидроксильные группы [93].

Еще один вызов исследователям, работающим с упрочнением АПЭТ и ПЭТГ — поддерживать их высокую степень прозрачности. Достижение совпадения показате-

телей преломления и использование малых частиц типа ядро–оболочка, как это делается с ПВХ, может способствовать решению этой проблемы [91, 93].

6. Полиамиды. Упрочненный нейлон 6 и нейлон 66 применяются в электротехнической и электронной промышленности, а также для транспортировки, в бытовых приборах и различных товарах широкого потребления [94]. Часто используются сорта с упрочнением стекловолокном, содержащие до 30% волокна. Ввиду чувствительности полимера к надрезу, требуется упрочнение этих различных сортов и видов. Благодаря низкой совместимости между нейлонами — полимерами с высокой интенсивностью водородной связи — и типичными оболочками на основе акрила или стирола необходимо использовать особые стратегии для достижения хорошей дисперсности и адгезии упрочняющих пластификаторов типа ядро–оболочка и других пластификаторов в матрице [3, 95, 96]. Тройные полимеры из стирола, метилметакрилата и малеинового ангидрида (МА) успешно применялись в качестве агентов компатибилизации для смесей нейлона с полимерами АБС типа ядро–оболочка, поскольку они взаимно растворимы с оболочкой САН частицы со структурой ядро–оболочка, и МА реагирует с концевыми группами матрицы с образованием *in situ* привитых сополимеров (см. главы 17 и 25) [96].

Продукты типа ядро–оболочка, не требующие применения компатибилизатора для повышения ударной вязкости нейлона, были получены с использованием оболочек, функционализированных кислотами [72, 73, 97]. Авторы рекомендовали уровень от 20 до 25 %вес. Полимеры типа ядро–оболочка с ГМА, привязанным к оболочке, показали себя как эффективные упрочняющие агенты для нейлона [98]. В недавней работе [99] утверждается, что степень диспергирования полимеров этих типов в нейлоне 6 столь же велика, как в компатибилизированных системах.

Другой путь диспергирования нереактивных полимеров типа ядро–оболочка в нейлоне 6 состоит в добавлении полимера ядро–оболочка непосредственно в реактор до проведения полимеризации [49]. Остальные методы диспергирования частиц ядро–оболочка в нейлоне 6 были упомянуты в разделе V.В этой главы.

7. Термопластичные смеси. Смеси поликарбоната с полибутилентерефталатом, известные как смеси ПК–ПБТ, широко применяются в автомобильной промышленности. Они сочетают жесткость и химическую стойкость ПБТ с пластичностью ПК [100]. Обычно вводится от 10 до 15 %вес. полимера ядро–оболочка, что значительно повышает ударную вязкость смеси.

Влияние добавления эластификаторов типа ядро–оболочка в смеси ПК–САН систематически изучалось, по меньшей мере, двумя исследовательскими группами [101, 102]. Введение 10–15% эластификатора, как правило типа МБС, благоприятно сказывается на ударной вязкости. Смеси ПК–САН с соотношением 75/25 имеют низкую ударную прочность по сравнению со смесями ПК–АБС. Кроме того, Дебьерс с сотр. обнаружили уменьшение размера фазы САН и предположили, что частицы действовали как компатибилизаторы [102]. Значительное увеличение ударной вязкости отмечено обеими исследовательскими группами.

Распределение частиц типа ядро–оболочка в двухфазных полимерных смесях также интенсивно исследовалось, в особенности в смесях на основе поликарбоната [101, 103–105]. При введении в эти материалы эластификаторы типа ядро–оболочка с оболочками из ПММА остаются почти исключительно в фазе поликарбоната, а не в фазах ПБТ, ПЭТ, полистирола или нейлона. Высокая степень совместимости (хотя и не взаимной растворимости) ПММА с поликарбонатом лежит в основе этого результата. Напротив, частицы МБС, диспергированные в смеси ПК–САН, располагаются на границе между ПК и САН. ПММА хорошо совместим с ПК и полностью взаиморастворим с САН.

Локализация эластификатора может контролироваться включением небольшого количества в оболочку функционального полимера. В смесях ПК–нейлон 6 эластификатор ядро–оболочка с оболочкой из ПММА остается в доменах ПК, тогда как при использовании подобного эластификатора с малеиновым ангидридом, введенным в оболочку сополимеризацией, эластификатор располагается в нейлоновой фазе [104] благодаря реакции между малеиновым ангидридом и аминными концевыми группами нейлона. На рис. 24.16 показаны микрофотографии из этой работы. Смеси, в которых эластификатор размещается в фазе поликарбоната, демонстрируют более высокую ударную вязкость.

В смесях ПЭТ с поликарбонатом эластификатор с оболочкой из ПММА и без функционализации остается в фазе ПК, тогда как включение в оболочку ГМА вводит пластификатор в домены ПЭТ [105]. Смеси с эластификатором в фазе ПК вновь оказываются более ударопрочными. Подобная инверсия локализации эластификатора наблюдалась при использовании полимера на основе ГМА, взаимно растворимого с оболочкой, в качестве агента совместимости с оболочкой из ПЭТ.

Хоббс с сотр. [106] предложили модель, основанную на игре межфазных натяжений, и показали, что в смесях ПК, ПММА и ПБТ поликарбонат стремится охватить домены ПММА, в то время как ПБТ покрывает слой ПК. Ченг с сотр. [101] с помощью этой термодинамической модели успешно объяснили распределение эластификатора в данной фазе или пограничной области.

8. Прочие термопластичные полимеры. Полиоксиметилен (полиацеталь), полимер с высокой степенью кристалличности, обычно упрочняется смешением с термопластичными уретанами [87]. Полимеры типа ядро–оболочка показали себя пригодными для этого применения. Уровень 20 %вес. является типичным для упрочнения полиацетала [107, 108]. Осторожная переработка смеси полимер–эластификатор имеет большое значение, поскольку полиацеталь проявляет тенденцию к деструкции в области 200 °С. Эту проблему можно решать применением специальных стабилизирующих составов [109].

Ударопрочный полистирол (УПС) и АБС, которые мы уже рассматривали как «вязкие» материалы, могут выиграть от добавления полимеров типа ядро–оболочка. Кесскула с сотр. [110] показали, что добавление частиц из каучукового латекса с привитым ММА в сополимер АБС и УПС значительно повышает их ударопрочность. Увеличение прочности УПС было несколько неожиданным ввиду известной взаимонерастворимости ПММА и полистирола. Недавний патент на синтез бута-

диеновых каучуков, привитых, фактически, чистым полистиролом [111], утверждает, что добавление этих частиц в УПС может вызвать увеличение ударной вязкости полимера.

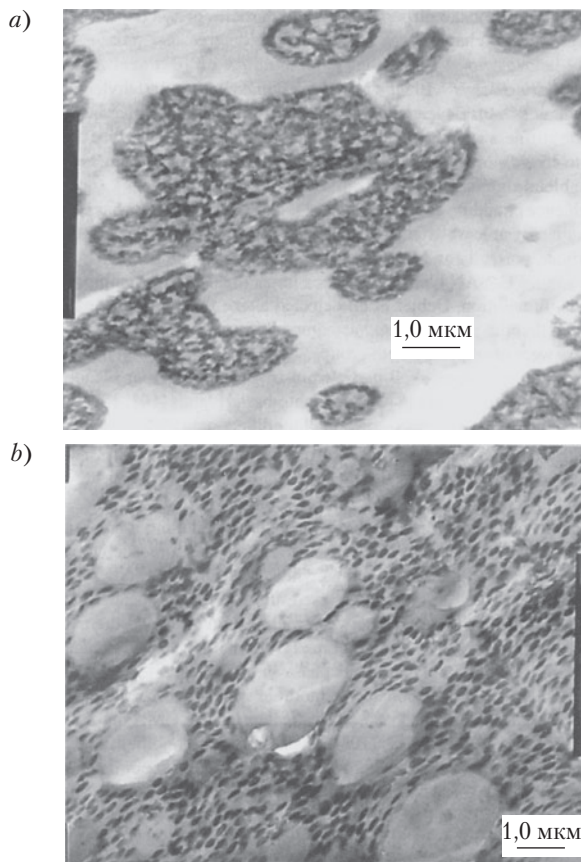


Рис. 24.16. Микрофотографии смесей 30/70 ПК–нейлон 6, содержащей 30 частей ударного пластификатора: *a)* неактивного МБС; *b)* подобного МБС с малеиновым ангидридом в оболочке. ПК диспергируется в относительно большие домены (> 1 мкм) в нейлоновой матрице. Пластификатор (самые темные домены диаметром < 1 мкм) остается почти целиком в фазе, с которой он взаимодействует в большей степени: *a)* физически с ПК и *b)* химически с нейлоном [104]

Полимеры, предназначенные для высокотемпературной эксплуатации, представляют особую проблему для модификации системой ядро–оболочка ввиду высоких температур их переработки. Полисульфон, полиакрилат, полиэфиримид, полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиароматические амиды и полиэфирсульфон попадают в эту категорию. При надлежащей стабилизации АЭ может увеличивать ударную вязкость этих пластиков. Сульфоновые полимеры, по-видимому, более склонны к ударной пластификации с промышленными пластификаторами типа ядро–оболочка [5].

Поликетоновые полимеры, полученные сополимеризацией этилена и монооксида углерода, представляют новый тип инженерных пластиков. Сообщалось об упрочнении этих полимеров посредством введения 20% эластификатора МБС ядро–оболочка [112]. Другая новая матрица, появившаяся на рынке и проявляющая растущий потенциал, — это синдиотактический полистирол (СПС). Здесь сочетание триблоксополимера, гидрогенизованного стиролом бутадиен-стирола с эластификатором, имеющим структуру «ядро на основе бутадиена и оболочка на основе стирола», показало синергетический эффект на ударную вязкость [113].

В. Упрочнение термореактопластов

Упрочнение эпоксидных смол становится важной областью применения полимеров типа ядро–оболочка (см. главу 26) [114–122]. Использование частиц типа ядро–оболочка в этих системах привлекательно тем, что они увеличивают ударную прочность материала, сохраняя его вязкость. В промышленных эпоксидных системах содержание эластификаторов ядро–оболочка обычно составляет от 5 до 10 %вес. Табл. 24.2 показывает, как добавление полимера типа ядро–оболочка усиливает ударную вязкость типичной эпоксидной смолы по сравнению с традиционным бутадиеновым каучуком с карбоксильными концевыми группами (*CTBN*). Температура стеклования полимера слабо чувствует присутствие частиц ядро–оболочка. Телехелатный каучук *CTBN* растворяется в смеси жидкого полимера и после отверждения образует отдельные домены. Однако небольшая доля этого материала остается растворенной и пластифицирует полимер. Подобные результаты были получены, когда частицы ядро–оболочка загружались в количестве 15 %вес. [110]. Частицы размером от 0,2 до 0,5 мкм дают близкую степень упрочнения при измерении критического коэффициента интенсивности нагружения [118]. С другой стороны, недавно утверждалось [119], что для данного типа каучука использование частиц размером порядка 0,050 мкм может существенно увеличить ударную вязкость эпоксидной смолы при измерениях методом падающего заостренного стержня.

Табл. 24.2. Влияние типа эластификатора на модификацию эпоксиды

Материал	K_{IC} , МПа · м ^{0,5}	T_g , °С
Чистый эпоксид	0,75	80
Эпоксид + 10% полностью акриловой системы ядро–оболочка	2,35	80
Эпоксид + 10% каучука <i>CTBN</i>	1,75	66

Составы отверждались в течение 15 часов при 100 °С. Эпоксид: *Ciba Geigy's Araldit GY 250* и *HY 2963*. *CTBN*: *B.F. Goodrich's Nycra X13* [118]

Частицы типа ядро–оболочка, состоящие из стеклообразного ядра, промежуточного каучукового слоя и жесткой оболочки, дают более значительное упрочнение по сравнению с системой традиционных эластификаторов мягкое ядро–жесткая

оболочка [74]. Функционализация оболочки подходящими мономерами также использовалась для оптимизации адгезии к матрице. Для этого применялись глицидилметакрилат (ГМА) [120] и метакриловая кислота (МАК) [121].

Максимальная дисперсия полимеров ядро–оболочка в эпоксидную смолу не обязательно ведет к улучшенному упрочнению. Кьян с сотр. [120] обнаружили, что полимеры ядро–оболочка, которые образуют кластеры частиц вместо их равномерного распределения, позволяют получить большую ударопрочность полимера.

Ненасыщенные полиэферы, широко применяемые в качестве упрочненных стеклом материалов, упрочняются жидкими нитрильными каучуками или полиуретановыми эластомерами. Использование обычных каучуков типа ядро–оболочка, по-видимому, не получило распространения для материалов этого типа. Однако в одном патенте утверждается, что трехслойные композиции ядро–оболочка могут быть полезными упрочняющими агентами в ненасыщенных полиэферах [123].

VII. Влияние на другие физические свойства

Присутствие эластификаторов типа ядро–оболочка вызывает одновременно другие изменения свойств, которые не всегда желательны. Иногда компромисс может быть найден, но различные ситуации не каждый раз находят разрешение. В этом разделе мы рассмотрим некоторые из этих проблем.

Упрочнение с применением каучука любого типа подразумевает помещение мягкой фазы в твердую матрицу с последующим уменьшением твердости. Сопоставление доступных данных, приведенных на рис. 24.17, показывает, что, как правило, полимеры ядро–оболочка акрилового типа и типа МБС снижают модуль изгиба в различных инженерных пластиках чуть больше чем на 1% на каждый добавленный процент эластификатора. Подобным образом уменьшение модуля растяжения на 10–15% и снижение на 15–20% предела текучести при сжатии наблюдалось при введении 15 %вес. эластификатора [117].

Оптические свойства полимера-матрицы обычно чувствительны к добавлению частиц типа ядро–оболочка и сопровождаются потерей прозрачности (см. главу 28). Достижение совпадения показателей преломления всего эластификатора и матрицы использовалось для создания упрочненных прозрачных смесей ПВХ и полиэфиров с частицами ядро–оболочка. Однако эта стратегия не обязательно приводит к минимальной замутненности и максимальной прозрачности одновременно. Размер частиц эластификатора, который желательно должен быть меньше длины волны видимого света, играет важную роль в достижении этой цели [124]. Минимальный размер используемых частиц может быть ограничен минимальным размером, необходимым для упрочнения или достижения эффективной дисперсности.

Существенным побочным результатом упрочнения системой ядро–оболочка может стать нежелательный подъем вязкости системы, который может отрицательно сказаться при переработке. Мемон [125] показал, что вязкость в системах ядро–оболочка–ПК–ПБТ высока при скоростях сдвига, меньших 100 с^{-1} , но она существенно падает при более высоких скоростях сдвига. В нейлоновых системах

полимеры типа ядро–оболочка с реактивными компонентами стремятся создать особенно высокую вязкость. Подбор состава и условий переработки может способствовать разрешению этой проблемы [4].

Стойкость к трещинообразованию под действием окружающей среды (*ESCR*) является важной практической характеристикой ряда полимеров, в особенности находящихся в контакте с агрессивными средами, которые стремятся взаимодействовать с полимером и вызывают разрушение полимера при деформации. Как пример укажем, что пищевые масла в контакте с УПС стремятся вызвать трещинообразование полимера при растягивающей деформации. Значительное улучшение *ESCR* было обнаружено, когда полимер типа ядро–оболочка, состоящий из бутадиенстирола в отношении 60/40, смешивался с УПС [111], хотя обычно добавление полимеров типа ядро–оболочка дает лишь небольшое увеличение прочности в большинстве других матриц.

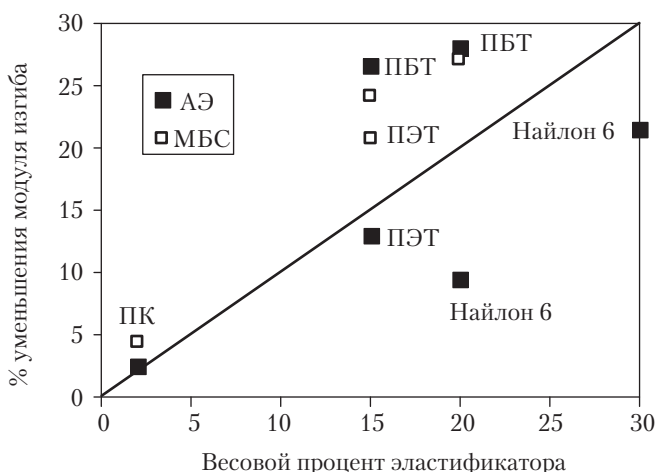


Рис. 24.17. Уменьшение модуля изгиба при использовании модификаторов удара в полимерах различных типов. Как полностью акриловые (АЭ), так и бутадиеновые (МБС) частицы существенно упрочняют матрицу, но снижают ее жесткость. Прямая линия на рисунке представляет уменьшение модуля на 1% на каждый процент добавленного эластификатора. Данные из работы [5]

VIII. Кавитация в частицах эластификатора типа ядро–оболочка

Значение образования полостей или «кавитации» в модификаторах удара подробно рассмотрено в главе 22. Суть эффекта в том, что при ударе кавитация частиц вызывает сдвиговую деформацию в сдвиговом течении матриц. В полимерах, склонных к образованию крэзов, каучуковая фаза также благоприятна для их

формирования. Кавитация каучуковой фазы частиц МБС хорошо изучена в смесях ПК с частицами типа ядро–оболочка [126]. Кавитация полимеров типа ядро–оболочка в других матрицах исследована в меньшей степени. Тем не менее, упрочнение, связанное с кавитацией частиц, также наблюдается. На рис. 24.18 показан акриловый эластификатор ядро–оболочка, частицы которого проявляют кавитацию около поверхности разрушения в нейлоновой матрице. Частицы эффективно упрочняют матрицу.

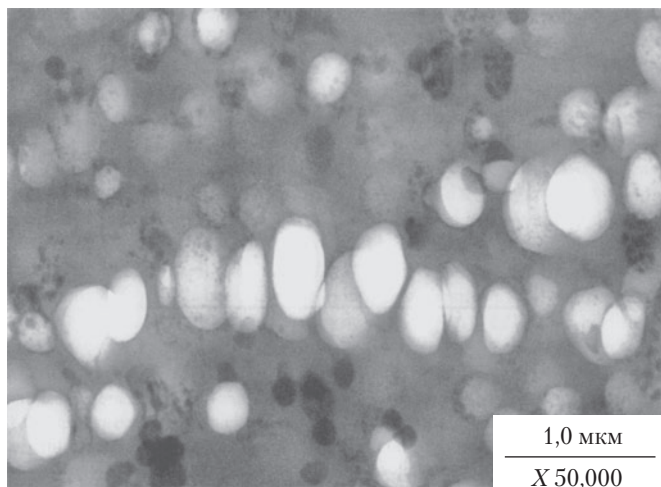


Рис. 24.18. Кавитация акрилового эластификатора (прозрачные домены) в зоне переработки упрочненного нейлона 66. Образец демонстрирует поведение пластического разрушения

Ладзерри и Бакнелл [127] предположили, что чем меньше размер частиц эластификатора, тем труднее вызвать его кавитацию. Авторы связали образование полостей с локальным напряженным состоянием вокруг эластификатора и показали, как кавитация эластификатора в сочетании с чувствительностью полимеров к течению под гидростатическим напряжением обеспечивает оптимальные условия для сдвигового течения (см. главу 22). Домпас и Гроеникс [63] также предложили модель кавитации и связали существование минимального размера частиц для упрочнения нейлона-6 и ПВХ с минимальным размером частиц, необходимым для кавитации. Минимальный размер частиц, необходимый для упрочнения, лежащий в области от 0,2 до 0,25 мкм, был определен или предположен для различных матриц, включая ПВХ, ПММА, нейлон и поликарбонат.

Распространенная кавитация частиц ядро–оболочка не обязательно реализуется в улучшение свойств материала, и, с другой стороны, наличие кавитации не является обязательным условием для эффективного упрочнения. Например, при сравнении эффективности упрочнения двух эластификаторов типа ядро–оболочка

в поликарбонате Ченг с сотр. наблюдали, что эластификатор с меньшей температурой пластично-хрупкого перехода проявлял большую стойкость к кавитации [128]. Ладзерри и Джулиани показали, что при определенных условиях нагружения текучесть матрицы может возникать без предварительной кавитации частиц [129]. Такое явление, по-видимому, представляет рис. 24.19, на котором можно видеть высокодеформированные частицы МБС в зоне разрушения ПВХ. Частицы ядро–оболочка эффективно упрочнили ПВХ, хотя кавитации не наблюдалось. Подобный результат был также получен для нейлона 6 [130].

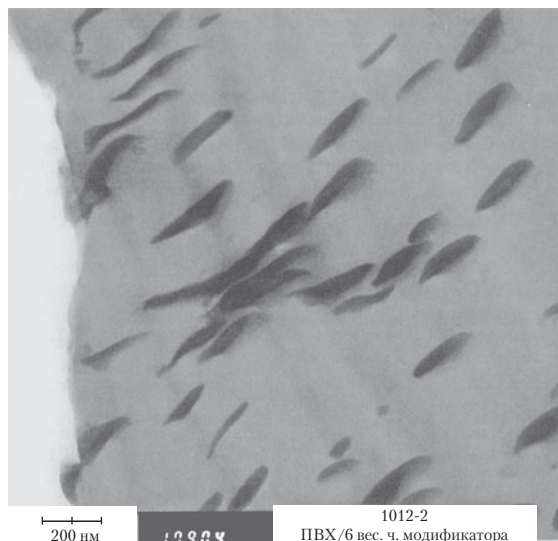


Рис. 24.19. Поведение частиц эластификатора на основе бутадиена (МБС) (темные домены) в зоне разрушения упрочненного ПВХ. Кавитация не наблюдается. Видно лишь сильное растяжение частиц. Образец разрушился по пластическому типу

Таким образом, представленные данные показывают, что роль частицы типа ядро–оболочка во время процесса упрочнения может быть различной в различных ситуациях. Кавитация частиц для стимулирования механизмов поглощения энергии представляется, в целом, желательной. Однако при определенных условиях текучесть матрицы может возникать даже в отсутствие кавитации.

IX. Литература

1. J.T. Lutz, Jr. and D.L. Dunkelberger (eds.), *Impact Modifiers for PVC. The History and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
2. J. Hoffman, "Impact Modifiers are Solid," in *Chemical Marketing Reporter*, Schnell Publishing Company, Inc., June 12, 1995, p. SR11.

3. H. Keskkula and D.R. Paul, "Toughening Agents for Engineering Polymers," in *Rubber Toughened Engineering Plastics*, A.A. Collyer (ed.), Chapman & Hall, London, 1994, Ch. 5.
4. A.P. Berzini, "Impact Modifiers," in *Thermoplastic Polymer Additives*. Theory and Practice, J. Lutz (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1989, Ch. 5.
5. J.T. Lutz, Jr., and C.B. Hemenway, "Acrylic Derivatives," in *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, J. Edenbaum (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, Ch. 43.
6. Y. Nakamura, M. Ohta, and M. Okubo, *Nippon Setchaku Gakkaishi*, 32, 104 (1996).
7. P.A. Lovell and D. Pierre, "Rubber-toughened Plastics," in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P.A. Lovell and M.S. El-Aasser (eds.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 1997, Ch. 19.
8. G.W. Poehlein, "Emulsion Polymerization," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 6, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, and G. Menges (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1989, p. 1.
9. E.S. Daniels, E.D. Sudol, and M.S. El-Aasser (eds.), *Polymer Latexes*, ACS Symposium Series, Vol. 492, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
10. R.G. Gilbert, *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*, Academic Press Limited, San Diego, 1995.
11. D.C. Blackley, *Polymer Latices. Science and Technology*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, 1997.
12. P.A. Lovell and M.S. El-Aasser (eds.), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 1997.
13. J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2nd Ed., Blackie Academic & Professional, London, 1991.
14. P.M. Lesko and P.R. Sperry, "Acrylic and Styrene-Acrylic Polymers," in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P.A. Lovell and M.S. El-Aasser (eds.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 1997, Ch. 18.
15. D.W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3rd Ed., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1990.
16. E. Penzel, "Polyacrylates," in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A21, B. Evers, S. Hawkins, and G. Schulz (eds.), VCH Publishers, Inc., Weinheim, Germany, 1992, p. 157.
17. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
18. F.A. Heatley, P.A. Lovell, and J. McDonald, *Eur. Polym. J.*, 29, 255 (1993).
19. K. Landfester, C. Boeffel, M. Lambla, and H.W. Spiess, *Macromolecules*, 29, 5972 (1996).
20. M.S. Silverstein, Y. Talmon, and M. Narkis, *Polymer*, 30, 416 (1980).
21. M. Okubo, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 35/36, 307 (1990).
22. Y.-C. Chen, V. Dimonie, and M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 1063 (1991).
23. Y.G. Durant and D.C. Sundberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1607 (1995).
24. A. Rudin, *Macromol. Symp.*, 92, 53 (1995).
25. E.P. Dougherty, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3079 (1986).
26. E.P. Dougherty, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3051 (1986).
27. K. Masters, *Spray Drying Handbook*, 5th Ed., Longman Scientific and Technical, New York, 1991.
28. R.J. Grandzol, A.J. McFaull, H. Wanger, and I.S. Rabinovic, U.S. Patent 4,463,131 (1984).

29. H. Morikawa, S. Kato, H. Yasui, M. Hasegawa, and T. Shimizu, "Innovation of MBS Powder," in *SPE Annual Technical Conference*, 1987, p. 669.
30. H. Yasui and K. Higashitani, *J. Coll. Interf. Sci.*, 125, 472 (1988).
31. H. Yasui, W. Okada, Y. Miki, and T. Mitani, U.S. Patent 4,997,911 (1991).
32. A.L. German, A.L. van Herk, H.A.S. Schoonbrood, and A.M. Aerdts, "Latex Polymer Characterization," in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P.A. Lovell and M.S. El-Aasser (eds.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 1997, Ch. 11.
33. E.A. Collins, "Measurement of Particle Size and Particle Size Distribution," in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P.A. Lovell and M.S. El-Aasser (eds.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 1997, Ch. 12.
34. X.Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot, and J.Y. Cavaille, "Correlation of the Extent of Chain Transfer to Polymer with Reaction Conditions for Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate," in *Polymer Latexes*, E.S. Daniels, E.D. Sudol, and M.S. El-Aasser (eds.), ACS Symposium Series, Vol. 492, American Chemical Society, Washington, DC, 1992, p. 163.
35. D.T. Nzudie, L. Delmotte, and G. Riess, *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 2723 (1994).
36. K. Kishida, N. Yamamoto, K. Nishida, T. Narita, and Y. Sato, U.S. Patent 4,513,111 (1985).
37. G.A. Vandezande and A. Rudin, *J. Coat. Technol.*, 66, 99 (1994).
38. F. Sommer, T.M. Duc, R. Pirri, G. Meunier, and C. Quet, *Langmuir*, 11, 440 (1995).
39. M. Ballauf, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 87, 93 (1994).
40. G.D. Wignall, V.R. Ramakrishnan, M.A. Linne, A. Klein, L.H. Sperling, M.P. Wai, R.A. Gelman, M.G. Fatica, R.H. Hoerl, L.W. Fisher, S.M. Melpolder, and J.M. O'Reilly, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 180A, 25 (1990).
41. P. Marion, G. Beinert, D. Juhue, and J. Lang, *Macromolecules*, 30, 123 (1997).
42. Y. Aoki, *Macromolecules*, 20, 2208 (1987).
43. R. Hasegawa, Y. Aoki, and M. Doi, *Macromolecules*, 29, 6656 (1996).
44. M.P. Bertin, G. Marin, and J.P. Monfort, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1394 (1995).
45. A.P. Gast and L. Leibler, *Macromolecules*, 25, 2557 (1986).
46. M. Lu and D.R. Paul, *Polymer*, 37, 115 (1996).
47. M. Lu, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 37, 125 (1996).
48. Y. Kayano, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 37, 4505 (1996).
49. R.J. Gaymans and J.W. van der Werff, *Polymer*, 35, 3658 (1994).
50. M. Lu, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1467 (1996).
51. I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor (eds.), *Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1994.
52. C.H. Lai, W.G. Carson, and L. Schmidt, "Morphology of Crosslinked Polymer Particles in Thermoplastic Matrix," in *SPE ANTEC Technical Papers*, Vol. 37, 1991, p. 994.
53. J. Huang, Y. Shi, and A.F. Yee, "Correlating Dispersion Characteristics with Toughening in Polymer Alloys: A Unit-Cell-Strain-Energy Approach," in *PMSE Spring Meeting*, San Diego, CA, Vol. 70, American Chemical Society, 1994, p. 258.
54. C.S. Scott, personal communication, 1998.
55. I. Manas-Zloczower, "Dispersive Mixing of Solid Additives," in *Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice*, I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor (eds.), Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1994, p. 55.

56. S. Al-Malaika, "Antioxidants and Stabilizers for Hydrocarbon Polymers: Past, Present, and Future," in *Handbook of Polymer Science and Technology*, Vol. 2, N.P. Cheremisi-noff (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1989, p. 261.
57. P.R. Paolino, "Antioxidants," in *Thermoplastic Polymer Additives. Theory and Practice*, J. Lutz (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1989, Ch. 1.
58. D.G. Cook, A. Rudin, and A. Plumtree, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 1387 (1992).
59. K.J. O'Callaghan, A.J. Paine, and A. Rudin, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 33, 1849 (1995).
60. D.L. Dunkelberger and E.P. Dougherty, *J. Vinyl Tech.*, 12, 212 (1990).
61. K.R. Kidder, U.S. Patent 5,294,659 (1994).
62. S. Richards, W.L. Wills, D.M. Wetzel, and A. Rosado, U.S. Patent 5,336,720 (1994).
63. D. Dompas and G. Groeninckx, *Polymer*, 35, 4743 (1994).
64. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 753 (1990).
65. C. Wrotecki, P. Heim, and P. Gaillard, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 213 (1991).
66. A. Takaki, H. Yasui, and I. Narisawa, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 105 (1997).
67. C.A. Bertelo and M. Mori, "Particle Size Control: The Key to Impact Modification of Engineering Resins and Blends," in *Third International Conference: Advances in Additives and Modifiers for Polymers and Blends*, C.L. Beatty, C.A. Bertelo, A. Golovoy, and C.E. Scott (eds.), Executive Conference Management, Clearwater Beach, FL, 1994.
68. W. He, C. Cao, and C. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 383 (1996).
69. M. Ito, A. Yanagase, N. Yamamoto, and M. Mori, "A New Silicone Based Impact Modifier for PVC, Engineering Resins, and Blends," in *Third International Conference: Advances in Additives and Modifiers for Polymers and Blends*, C.L. Beatty, C.A. Bertelo, A. Golovoy, and C.E. Scott (eds.), Executive Conference Management, Clearwater Beach, FL, 1994.
70. H. Hosoi, N. Miyatake, and H. Yoshino, International Patent 9,710,283 (1997).
71. J.L. DeRudder and I.W. Wang, European Patent Application 537,014 (1992).
72. J.S. Clovis and F.H. Owens, U.S. Patent 4,148,846 (1979).
73. J.S. Clovis and F.H. Owens, U.S. Patent 3,984,497 (1976).
74. C.K. Riew, A.R. Siebert, R.W. Smith, M. Fernando, and A.J. Kinloch, "Toughened Epoxy Resins: Preformed Particles as Toughener," in *PMSE Spring Meeting*, Vol. 70, American Chemical Society, San Diego, 1994, p. 5.
75. F. Vazquez, M. Schneider, T. Pith, and M. Lambla, *Polym. Int.*, 41, 1 (1996).
76. V. Tanrattanakul, E. Baer, A. Hiltner, R. Hu, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, L.H. Sperling, and S.G. Mylonakis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 2005 (1996).
77. F.H. Owens, U.S. Patent 3,808,180 (1974).
78. F.H. Owens, U.S. Patent 3,843,753 (1974).
79. N. Shah, *J. Mater. Sci.*, 23, 3623 (1988).
80. C. He, A.M. Donald, and M.F. Butler, *Macromolecules*, 31, 158 (1998).
81. P.A. Lovell, M.N. Sherratt, and R.J. Young, "Mechanical Properties and Deformation Micromechanics of Rubber-Toughened Acrylic Polymers," in *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), ACS Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, Ch. 15.
82. P.A. Lovell, J. McDonald, D.E.J. Saunders, and R.J. Young, *Polymer*, 34, 61 (1993).
83. S. Havriliak, Jr., C.P. Hemenway, and G.T. Beswick, *J. Vinyl Tech.*, 12, 174 (1990).

84. T.W. Cheng, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 531 (1992).
85. Paraloid™ Additives Technical Literature, Rohm and Haas Co., Philadelphia, 1995.
86. E. Hage, W. Hale, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 38, 3237 (1997).
87. J. Oshima and I. Sasaki, *Polymer News*, 16, 198 (1991).
88. H.C. Fromuth and K.M. Shell, U.S. Patent 4,264,487 (1981).
89. A.J. Brady, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 35, 3665 (1994).
90. Anonymous, "What's cooking in PET?," in *Plastics World*, Melville, NY, P.T.N. Publishing Corporation, July 1995, p. 44.
91. J.-P. Meyer, D. Leblanc, and K. Nees-Brand, *Kunststoffe*, 85, 452 (1995).
92. H.C. Fromuth and K.M. Shell, U.S. Patent 4,180,494 (1979).
93. W.G. Carson, C.D. Lai, and E.J. Troy, U.S. Patent 5,409,967 (1995).
94. P. Mapleston, "Resins '96," in *Modern Plastics International*, Lausanne, Switzerland, McGraw-Hill, January, 1996, p. 59.
95. M.I. Kohan, M. Hewel, H.D. Torre, H.A. Scheetz, H. Keskkula, D.R. Paul, F.J. Rietmeijer, G. Stoppelman, and P.N. Richardson, "Modification," in *Nylon Plastics Handbook*, M.I. Kohan (ed.), Carl Hanser, Munich, 1995, p. 361.
96. R.E. Lavengood, A.R. Padwa, and A.F. Harris, U.S. Patent 4,713,415 (1987).
97. M. Baer, U.S. Patent 4,584,344 (1986).
98. B.S.Y. Chen and D.E. Henton, International Application Patent WO 88/01635 (1988).
99. A.M. Aerdt, G. Groeninckx, H.F. Zirkzee, H.A.M. van Aert, and J.M. Geurts, *Polymer*, 38, 4247 (1997).
100. Y. Nakamura, R. Hasegawa, and H. Kubota, U.S. Patent 3,864,428 (1975).
101. T.W. Cheng, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 1606 (1992).
102. D. Debier, J. Devaux, R. Legras, and D. Leblanc, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 613 (1994).
103. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *J. Mater. Sci.*, 23, 1219 (1988).
104. F.-C. Chang and D.-C. Chou, "Rubber Toughening of Polycarbonate-Nylon Blends," in *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), ACS Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, Ch. 18.
105. K.P. Lin and F.C. Chang, *Polym. Networks Blends*, 4, 51 (1994).
106. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *Polymer*, 29, 1598 (1988).
107. M. Fuji and H. Hirata, Japan Kokai Patent 61023640 (1986).
108. Y. Fukute and T. Yamada, Japan Kokai Patent 08325432 (1996).
109. N.A. Memon, R.H. Weese, and U.E. Ziegler, U.S. Patent 5,599,860 (1997).
110. H. Keskkula, D.R. Paul, K.M. McCreedy, and D.E. Henton, *Polymer*, 28, 2063 (1987).
111. W.L. Wills and A.P. Berzinis, U.S. Patent 5,686,528 (1997).
112. J.P. Machado and W.P. Gergen, European Patent Application 459,587 (1991).
113. S. Havriliak, Jr., C.D. Lai, and N.A. Memon, U.S. Patent 5,654,365 (1997).
114. Y. Nakamura, H. Tabata, H. Suzuki, K. Ito, M. Okubo, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4865 (1986).
115. D.E. Henton, D.M. Pickelman, C.B. Arends, and V.E. Meyer, U.S. Patent 4,778,851 (1988).
116. H.-J. Sue, *J. Mater. Sci.*, 27, 3098 (1992).
117. L. Becu, H. Sautereau, A. Maazouz, J.F. Gerard, M. Pabon, and C. Pichot, *Ann. Chim. Fr.*, 19, 363 (1994).

118. J. Wiersma, J. Meyer, D. Leblanc, and R. Berardino, "Toughening of Epoxy Resins Using Core-Shell Modifiers," in *Fourth International Conference Additives '96*, S.M. Andrews, C.A. Cruz, A. Golovoy, and C.A. Wilkie (eds.), Executive Conference Management, Houston, 1996.
119. J.-W. Kim, J.-Y. Kim, and K.-D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1589 (1997).
120. J.Y. Qian, R.A. Pearson, V.L. Dimonie, and M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 439 (1995).
121. A. Maazouz, H. Sutereau, and J.F. Gerard, *Polym. Bull.* (Berlin), 33, 67 (1994).
122. G.L. Shaffer, R. Bagheri, J.Y. Qian, V. Dimonie, R.A. Pearson, and M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 465 (1995).
123. R.H. Backderf and C.D. Guiley, Jr., U.S. Patent 4,082,895 (1978).
124. R. Alexander-Katz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 663 (1993).
125. N.A. Memon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1059 (1994).
126. D.S. Parker, H.-J. Sue, and A.F. Yee, *Polymer*, 31, 2267 (1990).
127. A. Lazzeri and C.B. Bucknall, *J. Mater. Sci.*, 28, 6799 (1993).
128. C. Cheng, A. Hiltner, E. Baer, P.R. Soskey, and S.G. Mylonakis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 177 (1994).
129. A. Lazzeri and D. Giuliani, "Yielding Kinetics in Rubber Toughened Polymers," in *10th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, Cambridge, UK, Vol. 10, The Institute of Materials (Printed by The Chameleon Press Ltd), Cambridge, UK, 1997, p. 446.
130. S.J. Havriliak, Jr., C.A. Cruz, Jr., and S.E. Slavin, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2327 (1996).

25. Упрочнение кристаллических термопластов

Р. Дж. Гэйманс

I. Введение

Кристаллические полимеры обладают высоким напряжением крэйзообразования и легко деформируются при сдвиге, однако при наличии надреза почти все они разрушаются по хрупкому типу. Эффективным способом упрочнения этих материалов является внедрение дисперсной каучуковой фазы, которая увеличивает энергию разрушения в несколько раз ценой определенной потери в модуле и сдвиговой прочности. Такие смеси, сплавы и сополимеры используются в инженерных применениях (например, для изготовления автомобильных бамперов), для которых требуется очень высокая ударная вязкость. Энергия разрушения этих упрочненных материалов, измеренная по Изоду на образцах с надрезом, составляет 50–100 кДж/м². В обычных условиях эксплуатации материалы деформируются по пластическому типу. Существенными параметрами, влияющими на пластическое разрушение, являются следующие:

- а) материал матрицы
 - молекулярный вес
 - кристалличность
 - плотность зацеплений
- б) материал дисперсной фазы
 - кавитационное поведение
 - концентрация
 - размер частиц
- в) условия испытаний
 - размеры образца
 - размеры надреза
 - скорость испытания
 - температура испытания

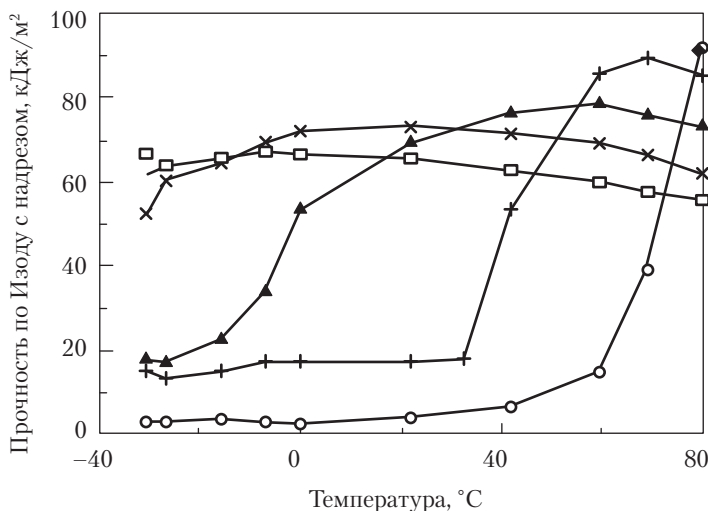


Рис. 25.1. Результаты измерений по Изоду с надрезом смесей ПА-6-ПБ в зависимости от температуры при различных концентрациях каучука (%об.): (○) 0; (+) 7,5; (▲) 15; (×) 22,5; (□) 30 [12]

Для смесей кристаллических полимеров с каучуком принято считать, что функция эластомерной фазы заключается в кавитации и через нее — в изменении напряженного состояния материала матрицы вблизи полости [1–9]. Другой эффект частиц с полостями состоит в перекрывании полей напряжения с соседними кавитированными частицами [4, 6, 10, 11]. В результате кавитации состояние плоскостной деформации перед надрезом изменяется в сторону плосконапряженного состояния, что способствует сдвиговому течению матрицы.

Деформационное поведение кристаллических полимеров, как и некоторых полупластичных аморфных полимеров, сильно зависит от температуры (рис. 25.1) [12]. При низких температурах эти полимеры разрушаются по хрупкому механизму с относительно низкой энергией разрушения. При увеличении температуры энергия разрушения непрерывно возрастает в результате увеличения деформации в области надреза. При определенной температуре, называемой температурой хрупкопластичного перехода, энергия разрушения резко возрастает. При этом переходе оказывается, что некоторые образцы разрушаются хрупко, а другие — пластично. В отдельных образцах сочетания частично хрупкого и частично пластичного разрушения не наблюдаются. При модификации каучуком энергия разрушения при низких температурах выше, и деформация в надрезе при данной температуре более значительна. При добавлении каучука температура хрупкопластичного перехода T_{bd} значительно ниже, а переход по-прежнему прерывистый. Выше T_{bd} энергия разрушения уменьшается с увеличением температуры, и уровень энергии разрушения также уменьшается с увеличением концентрации каучука. Это уменьшение энергии разрушения в пластичной области

с увеличением концентрации каучука, по-видимому, связано с уменьшением имеющегося материала матрицы [12].

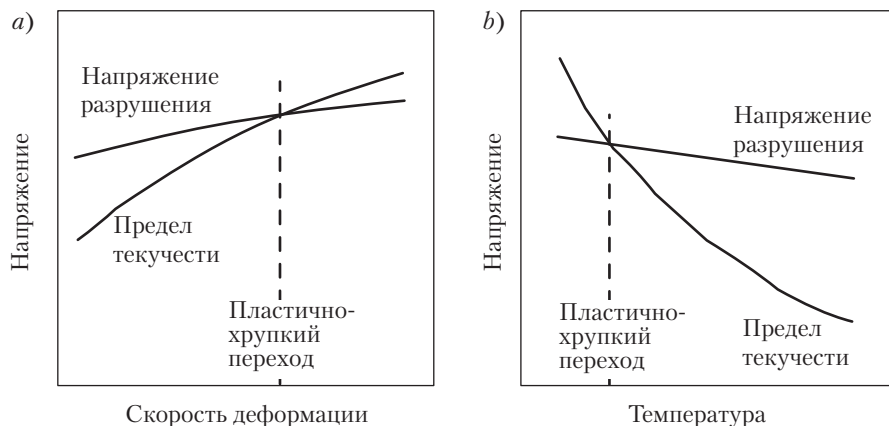


Рис. 25.2. Диаграммы, иллюстрирующие теории Людвига–Давиденкова–Орована хрупкопластичного перехода; а) скорость деформации, б) температура

Образцы, демонстрирующие хрупкое разрушение, проявляют относительно низкую энергию разрушения (1–20 кДж/м² в методе Изода на образцах с надрезом), побеление в надрезе, слабую видимую деформацию ниже плоскости разрушения (тонкая зона побеления, индуцированного напряжением) и высокую скорость разрушения (> 200 м/с). Образцы, разрушенные по пластическому механизму, имеют намного более высокую энергию разрушения, пластично деформированную зону вблизи плоскости разрушения (например, толстую зону побеления) и низкую скорость разрушения (< 50 м/с). Уровень ударной прочности в пластической области связан с толщиной зоны деформации (индуцированной напряжением побеления) вблизи плоскости разрушения [13, 14]. Хрупкопластичный переход описывается критерием Людвига–Давиденкова–Орована (ЛДО) (см. рис. 25.2) [15, 16]. В этом критерии хрупкопластичный переход расположен там, где предел текучести и напряжение разрушения имеют одинаковую величину. Температура хрупкопластичного перехода T_{bd} очень чувствительна к изменениям параметров материала и условий испытаний, таких как скорость испытания и температура испытания.

Смеси, испытавшие пластичное разрушение, демонстрируют сильную пластическую деформацию. Большое количество механической энергии диссипируется в виде тепла, а в области надреза имеет место значительное повышение температуры (см. рис. 25.3) [12, 17]. Если пластическая деформация происходит при адиабатических условиях (например, при высоких скоростях испытаний), то можно ожидать еще большего подъема температуры.

Для получения прочностных характеристик этих пластичных материалов широко используются метод Шарпи с надрезом и метод Изода с надрезом. Другим очень полезным методом исследования процесса разрушения этих материалов является

ся тест с односторонним боковым надрезом (*SENT*) [18]. Этот инструментальный метод дает информацию о напряжении разрушения, развитии деформации и после зарождения трещины. Для некоторых смесей энергия разрушения определялась с помощью линейной упругой механики разрушения (ЛУМР) [19–24].

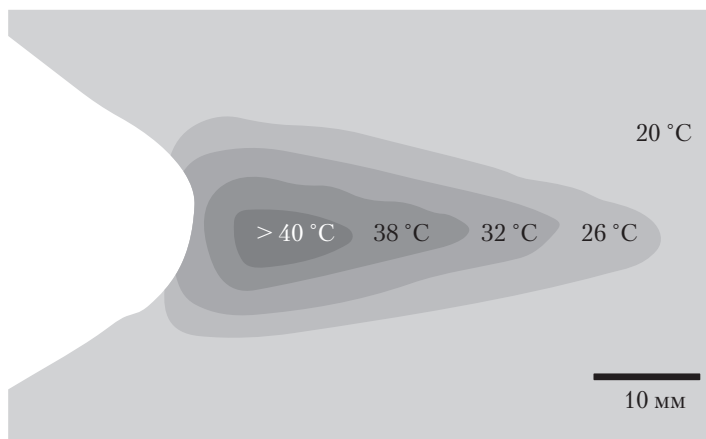


Рис. 25.3. Температура поверхности смеси 95/5 ПП–ЭПДМ по результатам изменений в образцах *SENT* при 10^{-3} м/с с помощью инфракрасной камеры с пространственным разрешением 0,130 мм [17]

II. Формирование смеси

Ударную вязкость материала можно повысить, подавляя крэйзы. Хороший баланс свойств достигается, когда ударная вязкость улучшается посредством диспергирования каучуковой фазы. Для деформационного поведения таких материалов очень существенна морфология смесей. Сейчас общепризнанно, что каучук в кристаллических полимерах должен присутствовать в виде мелких частиц (менее 1 мкм), но слишком мелкие частицы, такие как частицы полиамидов размером менее 0,05 мкм, не принимают участия в процессе упрочнения [25–27]. Смесей в большинстве случаев готовятся путем экструзии. В особых случаях, например, для полипропилена [28], применяется реакторный процесс.

Смешение может производиться в двухшнековом экструдере со смесительным блоком. Также можно производить смешение во время литья под давлением [29]. Параметры, влияющие на процесс смешения, обсуждаются в главах 16 и 17.

Наиболее часто используемыми каучуками являются ЭПДМ, этилен-пропиленовый каучук (ЭПР), этилен-бутиленовый каучук (ЭБР), стирол-бутадиен-стирол (СБС), стирол-этилен-бутилен-стирол (СЭБС), стирол-бутадиен-акрилонитрил (АБС), полибутадиен (ПБ), полиизопрен, полибутилакрилат и полиуретан.

А. Экструзионный процесс

Смеси кристаллических конденсационных полимеров, таких как полиамиды (ПА), полибутилентерефталат (ПБТ) и полиэтилентерефталат (ПЭТ), всегда готовятся смешением в экструдере. Смеси полипропилена (ПП) также можно приготовить таким способом, но в промышленности этот метод не применяется [28]. Экструзионное смешение является очень гибким процессом, который позволяет варьировать многие параметры материала. Смешение с каучуком можно проводить с каучуковой массой или с заранее приготовленными частицами ядро–оболочка. При смешении размер частиц каучука уменьшается с увеличением молекулярного веса матрицы (см. главу 17 и рис. 17.10, *а*) [30, 31], и падает молекулярный вес каучука (см. рис. 25.4) [32]. Уменьшение концентрации каучука также ведет к уменьшению размера частиц (см. рис. 25.5) [32, 33].

Одним из условий получения мелкой дисперсии является низкое межфазное натяжение между полимером и каучуком. ПП–ЭПДМ является именно такой системой с низким межфазным натяжением. Если межфазное натяжение между фазами слишком велико, необходимо модифицировать границу раздела фаз либо путем добавления агента, усиливающего адгезию, либо посредством прививки на границу в процессе реакционного смешения. В частности, для систем ПА реактивная экструзия с модифицированными каучуками является стандартным методом (см. главу 17). В реактивной экструзии очень часто используются каучуки с привитыми группами малеинового ангидрида (*-g-MA*) [6, 31, 34–38].

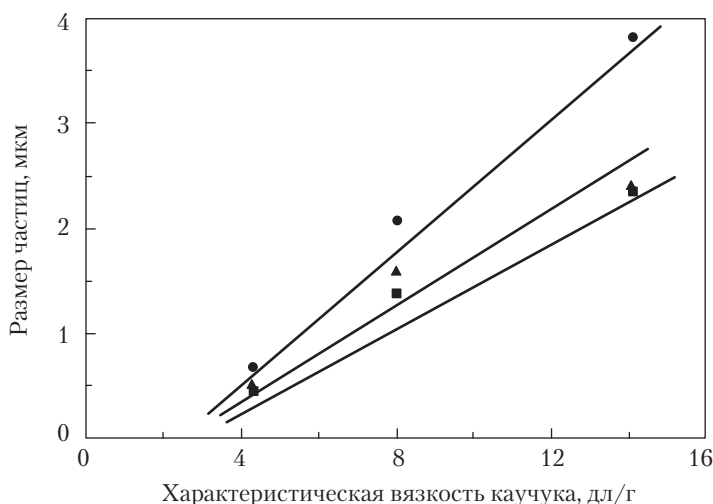


Рис. 25.4. Влияние молекулярного веса (характеристической вязкости) каучука на средневесовой диаметр в смесях ПП–ЭПР при следующих концентрациях (%об.): (■) 5; (▲) 10; (●) 20 [32]

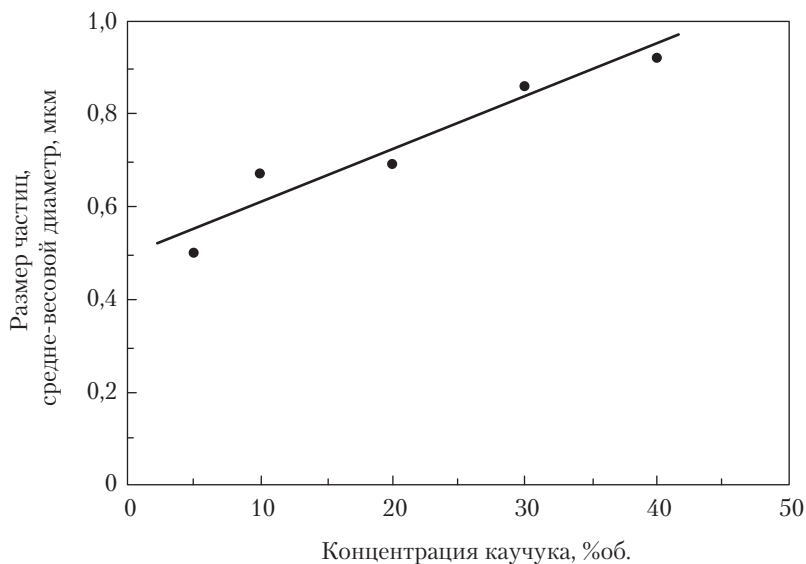


Рис. 25.5. Влияние концентрации каучука на средневесовой размер частиц в смесях ПП–ЭПДМ[32]

Б. Частицы типа «ядро–оболочка»

Другой способ получения необходимой тонкой фазовой структуры заключается в использовании ударного модификатора в виде частиц типа ядро–оболочка с малым размером частиц. Было разработано несколько систем ядро–оболочка, состоящих из каучукового ядра и твердой оболочки (например, акрилатный каучук–ПММА, полибутадиен–ПММА и полибутадиен–САН). Экструзия ПА, ПБТ и ПЭТ с ударными модификатором ядро–оболочка формирует материалы с хорошими ударными свойствами [39–42]. Размер частиц этих модификаторов ядро–оболочка хорошо определен и, по-видимому, даже примерно одинаковый. Материалы типа ядро–оболочка поставляются в виде агломератов, и эти агломераты или кластеры должны быть разрушены. Без каких-либо специфических взаимодействий это разрушение агломератов достигается лишь частично. Дисперсия может быть улучшена добавлением межфазного агента или модификацией оболочки. Дисперсия частиц типа ядро–оболочка, включая агрегированные частицы, подробно рассмотрена в главе 24.

Частицы типа ядро–оболочка можно использовать в реакторном процессе. В этом случае агломераты должны быть диспергированы в реакционную смесь с низкой молярной массой [43]. Взяв в качестве исходного материала латекс вместо агломерированных частиц, можно легко получить хорошо диспергированную систему [44].

III. Смеси с кристаллическими полимерами

Деформация кристаллических полимеров рассматривалась во многих обзорах (см. также главу 6) [15, 45, 46]. Основные свойства наиболее важных кристаллических полимеров приведены в табл. 25. Большая часть этих полимеров не разрушается в испытании без надреза по Изоду, но при наличии разреза проявляют очень низкую работу ударного разрушения. Как показывают измерения по Изоду с надрезом, температура хрупкопластичного перехода T_{bd} большинства этих чистых полимеров намного выше комнатной температуры. При смешении этих полимеров с каучуком T_{bd} может становиться существенно ниже комнатной температуры, и одновременно снижается модуль и напряжение течения. Выбор типа ударного модификатора зависит от:

- простоты диспергирования;
- сдвига T_{bd} , который можно получить;
- энергии разрушения при комнатной температуре;
- термической и УФ-стабильности каучука;
- доступности каучука;
- реологического поведения расплава смеси;
- поведения смесей при растяжении.

Неполярные олефиновые каучуки, по-видимому, являются оптимальными ударными модификаторами.

Таблица 25.1. Свойства кристаллических полимеров

	ПА-6 (сухой)	ПА-66 (сухой)	ПБТ	ПЭТ аморфный	ПЭТ кристаллический	ПОМ	ПП	ПЭВП
T_m , °C	215	265	220	—	253	175	170	130
T_g , °C	60	60	45	70	80	0	5	–120
Модуль, ГПа	2300	2300	2600	2500	2500	2800	1400	1000
Предел текучести, МПа	75	75	60	60	62	65	35	28
Изод, кДж/м ²	н.р. ^a	н.р.	н.р.	н.р.	80	н.р.	н.р.	н.р.
Изод с надрезом, кДж/м ²	4–5	4–5	6–8	3	2	8–9	4–6	н.р.
T_{bd} , °C, Изод с надрезом	70	70	60	80	> 100	> 100	90	< К.Т. ^b

^a н.р. — не разрушен.

^b К.Т. — комнатная температура.

А. Полиамиды

Наиболее важными полиамидами являются ПА-6 и ПА-66. Их роль как инженерных пластиков примерно одинакова. На рынке имеются упрочненные сорта обоих полимеров. Упрочнение ПА-6 было предметом многочисленных исследований

[3, 5, 10, 12, 14, 25, 27, 31, 34, 35, 37–39, 43, 47–69]. К сожалению, каучук для эффективного упрочнения предпочтительно должен быть неполярным и, поскольку ПА-6 весьма полярен, мелкая дисперсия таких каучуков труднодостижима. Хорошую смесь можно получить с помощью агентов, улучшающих межфазное взаимодействие, и реакций на межфазной границе (см. главу 17). Применяются следующие дисперсные фазы: каучуки с привитым малеиновым ангидридом (*-g-MA*) (например, ЭПДМ-*g-MA*, ЭПР-*g-MA*, СЭБС-*g-MA*, СБС-*g-MA*), смеси модифицированных малеиновым ангидридом каучуков с немодифицированными каучуками [6, 31, 35–38], модифицированный малеиновым ангидридом каучук с ПП [60–62, 70–72], АБС и другими каучуками типа ядро–оболочка [39, 73–76], которые иногда компатибилизируются сополимером стирола и малеинового ангидрида (СМА). Смеси малеинированных и немалеинированных каучуков с ПА часто имеют широкое распределение частиц по размерам с полимером *-g-MA* на межфазной границе [31]. Привитые группы малеинового ангидрида легко вступают в реакцию с аминными и амидными группами полиамида [31, 36, 37]. Привитый полимер на межфазной границе снижает межфазное натяжение и стабилизирует дисперсную фазу от коалесценции, сохраняя тем самым тонкую дисперсию. С другой стороны, применяя агенты, стимулирующие адгезию, можно получить тонкую дисперсию с хорошими ударными свойствами [63, 64]. Адгезионный агент не обязательно должен быть пластичным материалом: даже очень хрупкий СМА оказывается эффективным [39, 73–76].

Упрочненный каучуком ПА-66 был первой высокопрочной инженерной смесью, появившейся на рынке [5, 34, 57, 77–92]. В части строения, более сложной структурой обладает ПА-66 благодаря бифункциональности этого полимера (в одной цепи иногда имеются две аминных концевых группы) и полифункциональности каучуков *-g-MA* [26]. Каучуки, используемые для повышения ударной вязкости ПА-66, относятся к тому же типу, что ПА-6. При данной морфологии деформационное поведение является очень близким к поведению ПА-6 каучуковых смесей.

Б. Полиэфиры

Полибутилентерефталат (ПБТ) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) являются инженерными термопластами, которые можно упрочнить с помощью каучуков [57, 93–95]. Как функционализированные каучуки [40, 96–102], так и каучуки типа ядро–оболочка [40, 41, 57, 103–105] являются эффективными ударными модификаторами для этих полиэфиров. Каучуки типа ядро–оболочка более эффективны, чем каучуки ЭПДМ или ПБ [104, 105]. При реактивном смешении эпоксидные группы более эффективны, чем функциональные группы *-g-MA* [40]. Из-за высокого межфазного натяжения между акриловыми смолами и полиэфирами дисперсия каучуков типа ядро–оболочка с акриловыми оболочками часто не является оптимальной [40]. Дисперсионные и ударные свойства можно значительно улучшить добавлением адгезионного агента. Эффективным адгезионным

агентом для материалов с акриловой оболочкой является ПК [40, 41, 106–109]. АБС типа ядро–оболочка также эффективно увеличивают ударную вязкость ПБТ [40, 110, 111]. Свойства смесей существенно зависят от типа используемого АБС, а также от температуры смешения и литья под давлением. Указывалось, что упрочненный каучук ЭПДМ-*g*-САН перспективен для ударной модификации ПБТ, ПЭТ и ПК [112].

ПЭТ химически и физически очень близок к ПБТ. Повышение ударной вязкости ПЭТ описано в литературе [41, 42, 113–119]. Одним из главных параметров, которыми ПЭТ отличается от ПБТ, является более высокая температура плавления T_m , что дает для смесей ПЭТ преимущество более высоких эксплуатационных температур. Однако отрицательной стороной более высоких T_m является то, что вещество имеет температуру переработки, слишком высокую для обычных систем, применяемых для повышения ударной вязкости; кроме того, пониженная скорость кристаллизации ПЭТ усложняет его переработку. Тем не менее диспергированные частицы могут действовать как агенты нуклеации, создавая термические напряжения [115, 120]. Были разработаны кристаллические пакки (*crystallization packages*) для компенсации низкой скорости кристаллизации ПЭТ. Аморфный ПЭТ намного более пластичен, чем кристаллический, и он легче поддается упрочнению [42]. Для кристаллических смесей ПЭТ высокие величины ударной прочности получаются только при хорошей дисперсии ударного модификатора. В смесях ПЭТ с каучуками с акриловой оболочкой эффективным межфазным агентом ПК [42].

В. Полипропилен

Смеси с упрочненным полипропиленом (ПП) были предметом многочисленных исследований [17, 28, 30, 32, 33, 112, 121–154]. ПП чаще всего упрочняют с помощью ЭПР или ЭПДМ. Удовлетворительное упрочнение достигается также с помощью СБС, СЭБС, ЭБР, полибутадиена и полиизопрена. Кроме того, что ПП взаимнорастворим с ЭПДМ или ЭПР, имеется некоторое сродство, которое приводит к хорошей адгезии между фазами [155, 156]. При динамическом сшивании ЭПДМ размер частиц остается небольшим во время смешения и одновременно улучшаются ударные свойства [30, 126, 139, 152–154, 157]. Для смесей ПП–полиизопрен имеет оптимальная степень сшивания [158].

Г. Полиоксиметилен

Благодаря своей высокой кристалличности и отсутствию функциональных групп, полиацеталь трудно поддается модификации каучуком. Смеси полиоксиметилена (ПОМ) обладают высокой ударной вязкостью [159–161], достигаемой созданием сонеprерывной сетки [162]. Структура взаимно-проникающей сетки дает высокопрочный материал (прочность по Изоду с надрезом $910 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-1}$) при том, что дискретные каучуковые частицы дают прочность по Изоду с надрезом $200 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-1}$ [163].

Наконец, ударные свойства ПОМ можно существенно улучшить смешением с частями типа ядро–оболочка из полиуретанов [163, 164] или метакрилат-бутадиен-стирола (МБС) [165].

IV. Параметры матрицы

Свойства текучести и разрушения кристаллических полимеров, а также механизмы их элементарной деформации рассмотрены в работах [15, 23, 45, 166–169]. Течение кристаллических полимеров сопровождается сильной перестройкой кристаллической морфологии. Сферолитно-ламеллярная структура разрушается и возникает фибриллярная кристаллическая структура. Деформационный процесс внутри сферолитов высоко неоднороден, и течение этих материалов часто улучшает деформационное размягчение с образованием шейки. При высоком уровне деформации включается механизм деформационного упрочнения. Деформационное упрочнение имеет важное значение для стабилизации деформированной структуры.

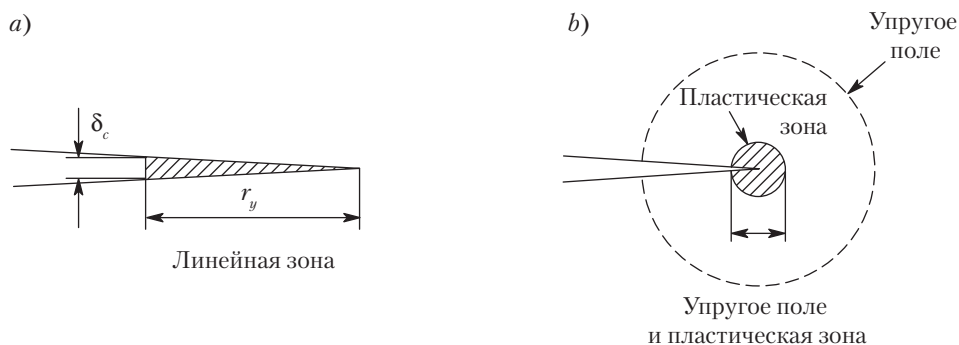


Рис. 25.6. Возможные формы пластической зоны перед резким надрезом: *a* — линейная зона; *b* — круговая зона

Из-за неоднородной по природе деформации материала и разреза в образце пластическая деформация создает линейную зону Дагдала (рис. 25.6, *a*), то есть тонкую слоевую зону поперек образца, в которой концентрируется вся пластическая деформация. В случае однородно деформируемой системы деформационная зона перед разрезом имеет цилиндрическую форму (то есть это круговая зона (рис. 25.6, *b*).

Критическое напряжение зависит не только от параметров материала, но также от напряженного состояния образца. Перед разрезом или трещиной (особенно в толстых образцах) возникает многоосное напряжение. Для описания течения в этих состояниях можно использовать критерии Треска и Мизеса.

Разрушение кристаллических полимеров происходит пластическим разрывом как в каучуках, или через образование крэйзов. Крэйзообразование является дилабационным процессом, который вызывает в полимере образование полостей перед неоднородностью или разрезом. Напряжение крэйзообразования растет с ростом плотности зацеплений и молекулярного веса полимера [170].

Крэйзовое течение и сдвиговое течение считаются независимыми процессами, и доминирующим становится механизм, требующий наименьшего напряжения. Предел текучести более чувствителен к параметрам испытания, напряжение крэйзообразования. Предел текучести увеличивается с увеличением скорости деформации и с уменьшением температуры. Предел текучести кристаллического полимера также возрастает с ростом кристалличности и толщины ламелей [171].

Тип деформации сильно зависит от напряженного состояния. Когда напряженное состояние становится многоосным, течение затрудняется (см. главу 22). Напряженное состояние может измениться при изменении размеров образца или размера надреза, а также при кавитации дисперсной фазы. Кавитация является дилабационным процессом, и она очень эффективна для изменения напряженного состояния. Кавитационное поведение смеси зависит также от термических напряжений в образце [7, 172]. Ладзери и Бакнелл [11, 173] разработали критерий течения для кавитированных смесей (см. также главу 22).

Температура хрупко-упругого перехода в чистых полимерах, как показывают результаты испытания по Изоду с надрезом, обычно лежит выше комнатной температуры (см. табл. 25.1). При пластической деформации при комнатной и ниже комнатной температуры следует избегать многоосного напряженного состояния. Один из путей для этого — введение частиц, в которых кавитация начинается раньше, чем достигается напряжение образования крэйза.

А. Молекулярный вес

Молекулярный вес матрицы оказывает сильное влияние на дисперсность каучука (см. раздел II.A). Молекулярный вес также влияет на способность материала к растяжению. Разрушающее напряжение и разрушающая деформация полимера возрастает с молекулярным весом, тогда как предел текучести остается постоянным. С увеличением молекулярного веса (уменьшением показателя текучести расплава) чистого полимера разрушающее напряжение возрастает относительно предела текучести, а хрупкопластичный переход смещается в сторону низких температур (рис. 25.7) [30]. Влияние показателя текучести расплава (ПТР) в смесях аналогично таковому в чистых полимерах. Ошинский с сотр. [27] наблюдали сдвиг кривой T_{bd} в зависимости от молекулярного веса ПА (рис. 25.8). Это означает, что при данном размере частиц T_{bd} смещается к низким температурам при увеличении молекулярного веса. Сдвиг T_{bd} в зависимости от молекулярного веса ПА также наблюдали Дийкстра с сотр. [58]. Для смесей ПА энергия разрушения в пластической области возрастает с ростом молекулярного веса ПА [27, 58].

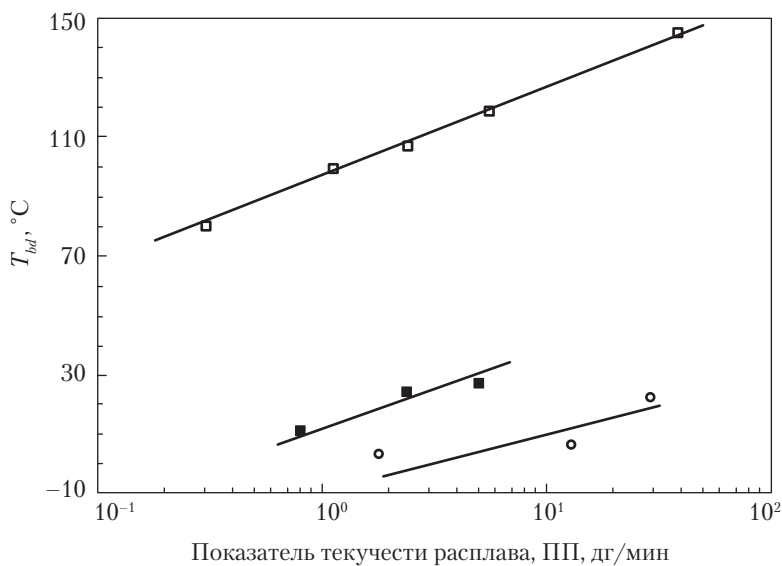


Рис. 25.7. Влияние показателя текучести расплава ПП на T_{gd} смесей ПП–ЭПДМ по результатам испытания по Изоду с надрезом: (□) ПП; (■) 80/20 ПП–ЭПДМ ($d_w = 0,6$ мкм); (○) 80/20 ПП–ЭПДМ, полученные с динамическим сшиванием ($d_w = 0,6$ мкм) [30]

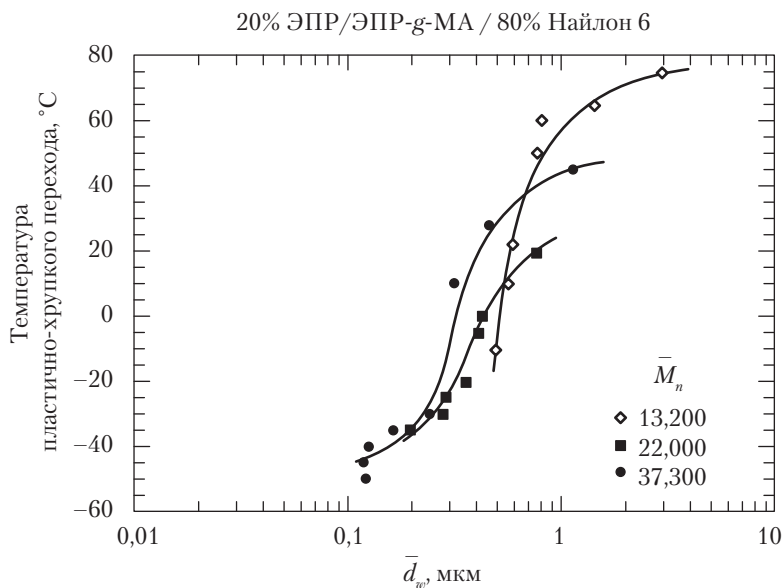


Рис. 25.8. Влияние средневесового диаметра частиц на температуру хрупкопластичного перехода ПА-6–ЭПР–ЭПР-g-МА при различном молекулярном весе ПА. Из [27]; воспроизведено с разрешения Elsevier Ltd

Б. Крэйзообразование

При растягивающем или изгибном нагружении образца, в особенности перед надрезом, в образце возникает объемная деформация. При возрастающей объемной деформации может начаться кавитация или начать появляться крэйзы. Легкость крэйзообразования или кавитации зависит от межцепных связей и плотности зацеплений в полимере [174]. Во многих аморфных полимерах напряжение начала крэйзообразования коррелирует с плотностью зацеплений [170]. Однако с увеличением плотности зацеплений максимальная степень вытяжки уменьшается, что делает полимер менее пластичным. Если полости в полимере имеют достаточный размер, то они могут преобразоваться в трещину. Легкость кавитации в полимере и размер образовавшихся полостей, по-видимому, являются важными параметрами в механизме разрушения через крэйзообразование.

В смесях можно ожидать конкуренции между кавитацией каучука и крэйзообразованием в матрице, если напряжение кавитации полимера матрицы того же порядка, что и дисперсной фазы. В смесях с матрицей из кристаллического полимера кавитация каучука обычно превалирует над крэйзообразованием в матрице. Если имеется большая пластическая деформация, то деформация кристаллических полимеров матрицы почти всегда происходит через сдвиговое течение, но не через множественное крэйзообразование.

В. Кристалличность

Кристаллические области в кристаллических полимерах являются физическими сшивками, которые удерживают материал вместе, особенно при температуре, превышающей T_g материала. С увеличением кристалличности матрицы модуль и предел текучести выше T_g [171]. Ниже T_g влияние кристалличности на модуль и предел текучести невелико. Число кристаллических сшивок ниже T_g незначительно по сравнению с числом «вмороженных» зацеплений. С учетом сказанного, можно ожидать, что влияние кристалличности на ударные свойства будет особенно сильным выше T_g полимера.

Влияние кристалличности исследовалось для ПП ($T_g = 5^\circ\text{C}$) [33]. T_{bd} по данным испытаний по Изоду с надрезом и *SENT* при 1 м/с возрастала с увеличением кристалличности (рис. 25.9). Увеличение кристалличности чистого ПП с 31 до 53% приводило к увеличению T_{bd} на 70°C . Кроме того, значительное увеличение T_{bd} с увеличением кристалличности наблюдалось для ПЭТ [42]. Таким образом, увеличение кристалличности оказывает сильное отрицательное влияние на температуру хрупкопластичного перехода в чистых полимерах.

В смесях присутствие дисперсной фазы оказывает небольшое влияние на степень кристалличности материала матрицы [30], но скорость кристаллизации испытывает сильное воздействие со стороны дисперсной фазы [87, 88]. При этом сферолитная структура матрицы в смесях оказывается искаженной и более мелкой. В смесях ПА-66–ЭПДМ–*g*-МА наблюдался поверхностно-закристаллизованный

слой вокруг частиц каучука [89]. Эта приповерхностно-кристаллическая структура, как предполагалось, облегчает локальное течение между частицами.

Влияние кристалличности на T_{bd} смесей ПП–ЭПДМ также было предметом исследований. При увеличении кристалличности ПП температура T_{bd} смещалась в сторону высоких температур как и в чистом ПП (рис. 25.9) [30]. Стоит заметить, что при температурах ниже T_g увеличение кристалличности снижает T_{bd} .

Баланс свойств представляет практический интерес. Важно иметь высокую пластичность в сочетании с высокими модулем и пределом текучести. Высококристаллический ПП, который более хрупок, также может быть модифицирован в систему с низкотемпературной пластичностью посредством добавления большего количества каучука (см. рис. 25.9). Для смесей на основе полимеров с изменяющейся кристалличностью матрицы может быть выведена взаимосвязь T_{bd} -модуль (рис. 25.10). Высококристаллический ПП имеет высокий модуль и высокую температуру T_{bd} ; путем увеличения концентрации каучука модуль и T_{bd} можно уменьшить. Наилучший баланс свойств получается с высококристаллическим ПП. Тот же принцип действует для взаимосвязи между пределом текучести и T_{bd} .

Г. Переход матрицы в стеклообразное состояние

Хрупкопластичный переход можно описать с помощью критерия ЛДО или через отношение предела текучести к разрушающему напряжению [15]. Поэтому изменение предела текучести с температурой и скоростью испытания является важным параметром. В кристаллических полимерах при T_g модуль падает аналогично пределу текучести [175], тогда как коэффициент Пуассона растет. В ПА и полиэфирах T_{bd} по данным тестов по Изоду, совпадает с T_g (см. табл. 25.1). Если матрица модифицирована, то T_{bd} сдвигается вместе с T_g [52]. В ПП, однако, T_{bd} лежит существенно выше T_g (на 5 °C) (рис. 25.7). T_{bd} также сильно зависит от кристалличности матрицы. Существенное изменение характера течения вблизи T_g является важным фактором, воздействующим на T_{bd} , но другие факторы, такие как молекулярный вес, размер надреза и размеры образца также значимы.

В. Параметры дисперсной фазы

Большинство инженерных кристаллических полимеров чувствительны к надрезу, и будучи надрезанными, имеют высокую температуру хрупкопластичного перехода (см. табл. 25.1). При смешении каучука с кристаллическим полимером T_{bd} смещается в сторону низких температур (см. рис. 25.1) [12]. Сдвиг T_{bd} зависит от концентрации каучука, размера частиц каучука и морфологии частиц. Функция каучуковой фазы состоит в инициации кавитации и в изменении через такую напряженного состояния материала матрицы вблизи полости с целью создать перекрывание полей упругого напряжения кавитированных частиц (см. также главу 22) [1–8, 10, 11].

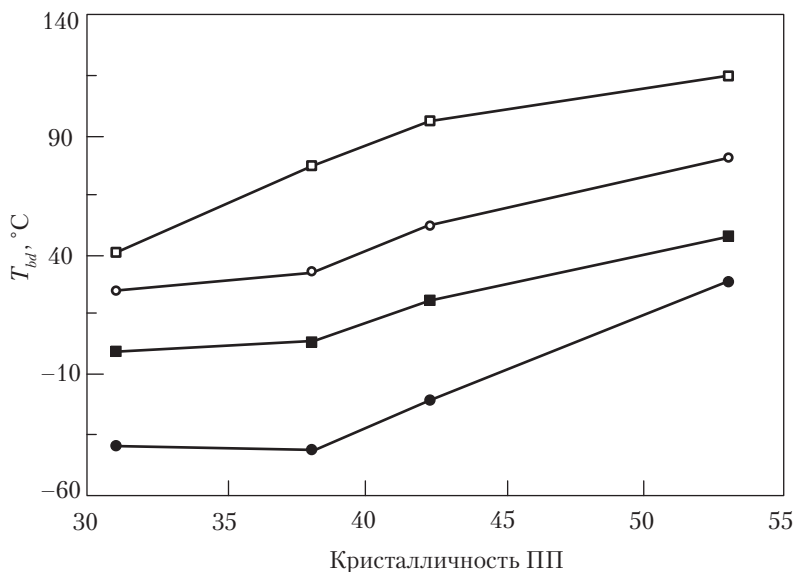


Рис. 25.9. Влияние кристалличности ПП на хрупкопластичный переход в смесях ПП–ЭПДМ по результатам тестов Изода с надрезом при следующих концентрациях ЭПДМ (%об.): (□) 0; (○) 10; (■) 20; (●) 30 [30]

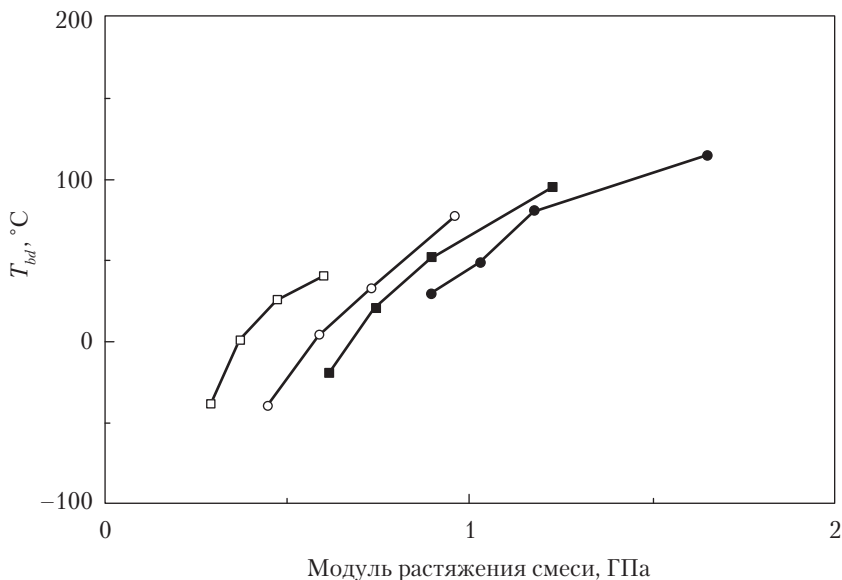


Рис. 25.10. Модуль смеси ПП–ЭПДМ в зависимости от температуры T_{bd} при различных объемных долях ЭПДМ и при следующих величинах кристалличности ПП (%): (□) 32; (○) 38; (■) 45; (●) 54 [30]

Роль частиц каучука после возникновения кавитации остается не очень понятной. Повышение ударной вязкости с помощью малых отверстий (то есть без каучука) оказалась столь же эффективной, как создание полостей в каучуке [176, 177]; прочность на сжатие и сдвиг в системе с отверстиями низка. Стинбринк с сотр. [178] рассчитали, что свойства каучука в кавитированных частицах каучука влияют на характер течения. Чем выше модуль сдвига диспергированной фазы, тем труднее полостям расти.

Кавитационное поведение диспергированного каучука можно исследовать с помощью опытов по объемной деформации [82, 179–181], а именно отслеживая вызванное напряжением побеление [7, 182], и изучая кавитационную структуру после деформирования. Распространенным методом является измерение объемной деформации с помощью датчиков напряжения [82, 179]. Этот метод дает точные результаты только при малых скоростях испытаний. Измерение развития побеления является бесконтактным методом с очень коротким временем получения результата, и его также можно использовать при большой скорости испытания [7, 182]. В этом методе измеряется изменение пропускания света, вызванное побелением под напряжением, и одновременно отслеживаются параметры растяжения. Степень побеления расценивается как степень кавитации.

А. Концентрация каучука

Как было обнаружено, модули смесей уменьшаются линейно с увеличением объемной доли каучука; при содержании 40% уменьшение составляет примерно 55% [33, 49]. Влияние концентрации каучука на предел текучести имеет более сложный характер. Пока частицы каучука не кавитированы, они могут нести нагрузку, но после кавитации частицы с полостями выдерживают лишь небольшое напряжение. При кавитации поле напряжений вокруг частиц изменяется, и возникает большое перекрывание полей между полостями. Момент кавитации важен для напряжения течения смеси. Распределение частиц оказывает влияние на локальные концентрации и течение [183]. В областях с более высокой концентрацией каучука течение происходит при более низком напряжении, чем в областях с низкой концентрацией. Течение в этом случае является диффузным процессом и начинается при низком напряжении.

Чистые полимеры, проявляющие сдвиговое течение, имеют незначительный эффект объемной деформации под растягивающим напряжением. В смесях появление кавитации происходит при малых деформациях (2–4%) и до достижения точки течения чистого полимера [7, 82, 179]. Только при высоких концентрациях каучук оказывает влияние на начало кавитации (рис. 25.11) [7]. Объемная деформация при низких концентрациях растет линейно с ростом концентрации каучука [179]. Модельные расчеты показывают, что кавитационный процесс при высоких концентрациях испытывает воздействие со стороны соседних частиц [10, 11]. Очевидно, что нескольких процентов каучука недостаточно, чтобы компенсировать всю объемную деформацию [179]. Это означает, что для образца, деформируемого в условиях, при

которых может развиваться многоосное напряженное состояние, например, перед надрезом или трещиной, это многоосное напряженное состояние будет ограничено в развитии, если образец содержит высокую концентрацию каучука.

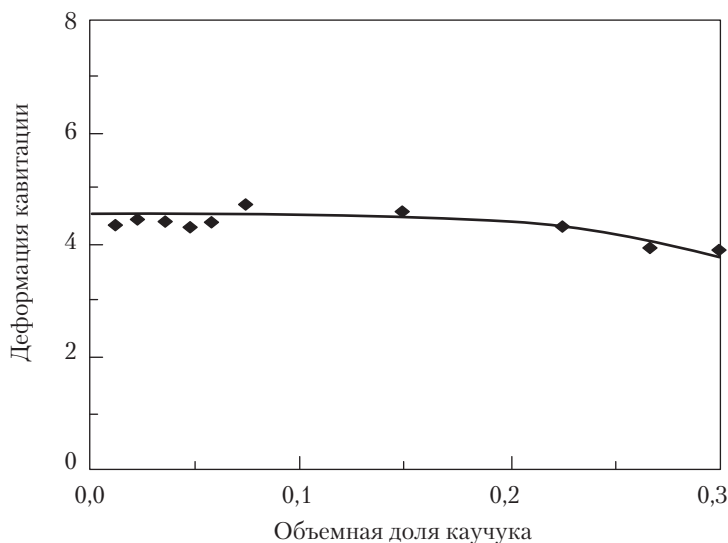


Рис. 25.11. Деформация начала побеления (то есть деформация кавитации) в зависимости от концентрации каучука по данным испытания на растяжение (при 10^{-2} с^{-1}) смеси ПА-6–ПБ. Результаты получены на лазерной установке [7]

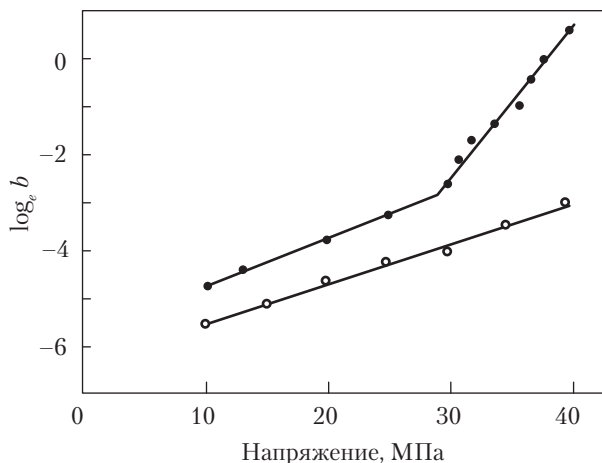


Рис. 25.12. Ползучесть ПА-66 и смеси ПА-66–ЭПДМ, представленная графиками Эйнринга — $\log b$, в зависимости от приложенного напряжения: (○) ПА-66; (●) смесь ПА-66–ЭПДМ [82]

Скорость ползучести значительно возрастает после начала кавитации в смеси (рис. 25.12) [114]. Таким образом, для ограничения ползучести смеси следует стремиться к повышению сопротивления развитию кавитации.

Кривые данных испытаний по Изоду с надрезом сдвигаются в сторону низких температур при увеличении концентрации каучука при постоянном размере частиц (см. рис. 25.1). Сдвиг кривой на величину более 100 °С можно получить, увеличив концентрацию каучука до 30% [12, 33, 49]. В то же время ударная прочность по Изоду с надрезом при –35 °С (в области хрупкости) увеличивается линейно с увеличением концентрации каучука (рис. 25.13). Низкотемпературная ударная прочность возрастает из-за деформации в области надреза, что ведет к смещению кривой по Изоду к низким температурам. При высокой температуре 80 °С (пластическая область) ударная прочность уменьшается с увеличением концентрации каучука (см. рис. 25.13). По-видимому, это уменьшение энергии разрушения происходит вследствие уменьшения количества полимера матрицы при увеличении концентрации каучука. Большая часть поглощения энергии в образце связана со сдвиговой деформацией материала матрицы. Ряд исследователей показали, что существует оптимальная для ударной прочности при комнатной температуре концентрация каучука [12, 37]. Другие исследователи обнаружили, что ударная прочность в пластической области возрастает с увеличением концентрации каучука [13, 57]. Третий эффект, который может присутствовать, но может и не проявляться в поведении температурных кривых теста по Изоду (см. рис. 25.1) в пластической области — это небольшое уменьшение энергии разрушения при увеличении температуры. Можно думать, что это уменьшение энергии разрушения связано с уменьшением предела текучести с ростом температуры.

Наиболее серьезным результатом увеличения концентрации каучука является смещение точки хрупкопластичного перехода к низким температурам. Уменьшение T_{bd} наблюдаемое в испытаниях по Изоду и *SENT* со скоростью 1 м/с, происходит примерно линейно с увеличением концентрации каучука (рис. 25.14) [33, 49]. Это показывает, что изменение напряженного состояния и перекрывание полей напряжения происходит монотонно с увеличением концентрации каучука. При низкой скорости испытания T_{bd} уменьшается с увеличением концентрации каучука подобно тому, как это происходит при высоких скоростях испытания, но при низкой температуре.

Б. Размер частиц

Функция размера частиц включает две составляющие — кавитацию с соответствующим изменением напряженного состояния вокруг частиц и создание локальной концентрации напряжений [1–11]. Однако кавитированные частицы не должны служить центрами инициации для процесса разрушения; поэтому частицы должны быть достаточно малыми, чтобы они не росли до размеров, при которых в полости зарождается трещина.

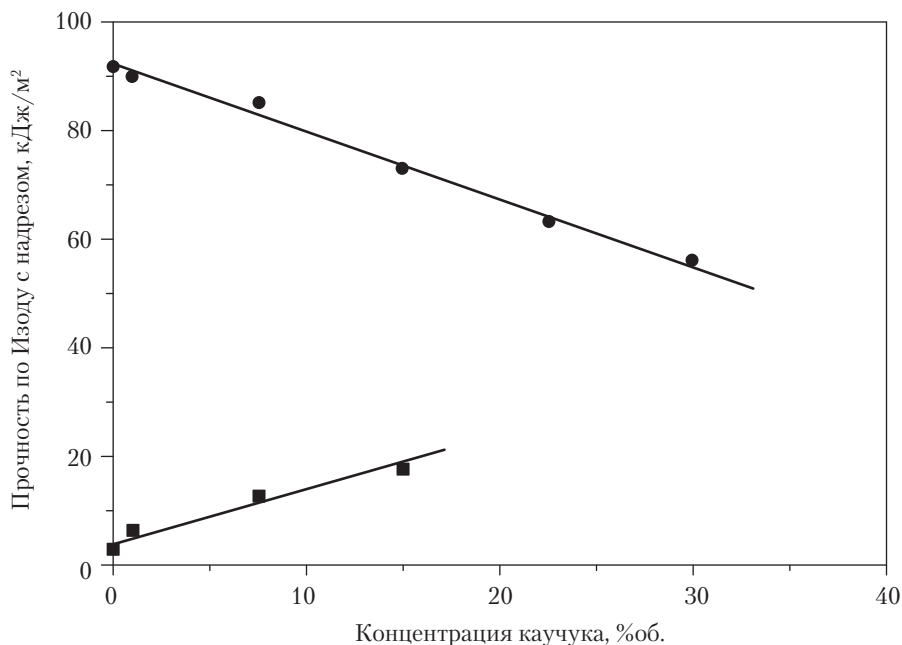


Рис. 25.13. Измерения по Изоду с надрезом в зависимости от концентрации каучука для смесей ПА-6-ПБ при низкой и высокой температурах: (■) $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в хрупкой области); (●) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в пластической области) [12]

Другое требование состоит в том, что кавитация частиц не должна начинаться слишком рано, поскольку смеси с кавитированными частицами имеют высокую скорость ползучести (см. рис. 25.12) [114]. Кавитация «в нужное время» — вот к чему нужно стремиться. Можно ожидать, что в крупных частицах будут формироваться крупные полости. Однако это верно тогда, когда имеется лишь одна полость на частицу. Кавитация частиц является функцией свойств каучука [6, 7, 178, 184], напряженного состояния [7, 11, 178] и размера частиц [11, 25–27, 185]. Кавитация частиц отражает баланс между упругой энергией внутри и вокруг частицы, и энергией, необходимой для создания новой поверхности [7, 11, 186]. В случае очень малых частиц кавитация затруднена [11, 25–27].

Влиянию размера частиц посвящено не много работ ввиду сложности изменения размера без изменений других параметров [25–27, 32, 49]. В экструзионном процессе смешения размер частиц зависит от скорости сдвига, межфазного натяжения, вязкости матрицы, вязкости диспергированной фазы (см. рис. 25.4) и концентрации каучука (см. рис. 25.5) (см. также главы 16 и 17). Изменение скорости сдвига при смешении может вызывать изменение размера частиц. При последующем литье под давлением эффект, однако, часто исчезает. Только при стабилизации структуры против коалесценции можно достичь разумного изменения размера частиц в отли-

том образце путем изменения скорости сдвига при смешении. Частицы можно стабилизировать реакцией прививки по границе раздела фаз, а также динамическим сшиванием каучука при смешении.

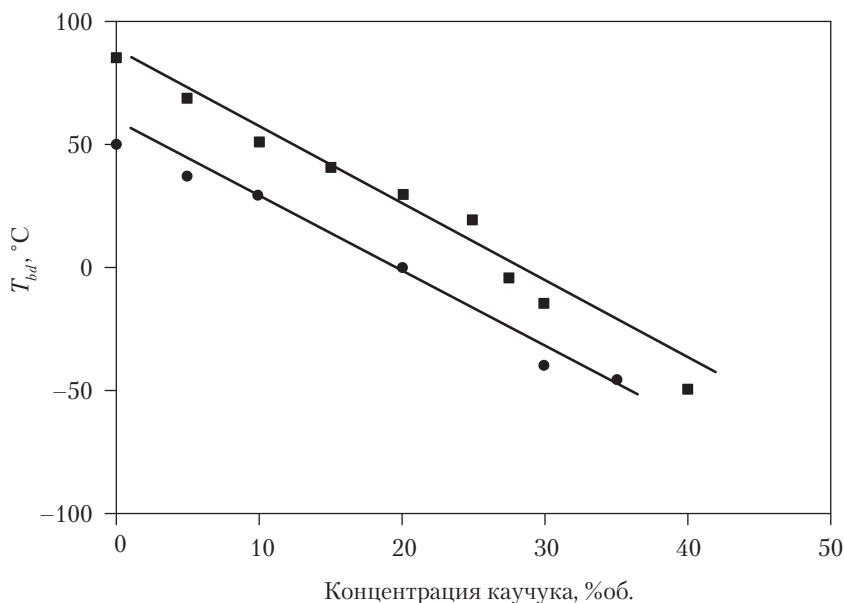


Рис. 25.14. Температура хрупкопластичного перехода в зависимости от содержания каучука по данным испытаний *SENT* смеси ПП–ЭПДМ при следующих скоростях тестирования: (●) 1 мм/с; (■) 1 м/с [33]

Менее надежный способ состоит в изменении вязкости расплава (то есть молекулярного веса) диспергированной фазы. Этот метод можно применять, только если изменение молекулярного веса каучука оказывает незначительное воздействие на его функцию. Сообщалось, что влияние молекулярного веса каучуковой фазы на ударную прочность системы ПП–ЭПДМ незначительно [137]. Ван-дер-Вал с сотр. [32] изменяли размер частиц в смеси ПП–ЭПР путем изменения молекулярного веса ЭПР, сохраняя тип ПП и условия смешения постоянными. Они и другая группа исследователей обнаружили, что влияние размера частиц на напряжение течения [32, 49] незначительно до тех пор, пока размер очень мал (в частности, 0,14 мкм) [7]. По мере уменьшения размера частиц каучука возникновение кавитации происходит при большей деформации, особенно в случае очень малых частиц. В то же время предел текучести в смеси изменяется [7].

Энергетические кривые, полученные в испытаниях по Изоду с надрезом, сильно зависят от размера частиц (рис. 25.15) [25–27, 32, 49]. При уменьшении размера частиц пластично-хрупкий переход смещается к более низким температурам. Кривые Изода не проявляют изменения формы, они просто смещаются в сторону низких

температур. При уменьшении размера частиц от 2 до 0,3 мкм сдвиг составляет 50 °С как для ПА–ЭПДМ, так и для ПП–ЭПР. Эффект размера частиц лучше коррелирует со средневесовым размером d_w , чем со среднечисленным размером d_n [27, 32]:

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}; \quad d_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i}. \quad (25.1)$$

В уравнении (25.1) n – число частиц размером d .

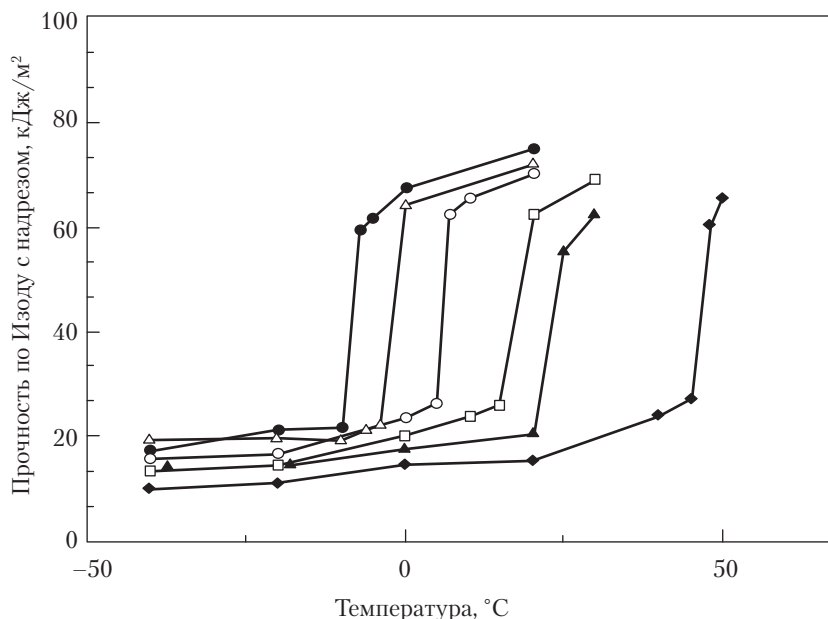


Рис. 25.15. Прочность по Изоду с надрезом в зависимости от температуры ПА-6 и смеси ПА-6–ЭПДМ-*g*-МА (26 %об.) при следующих средневесовых размерах частиц (мкм): (♦) 1,59; (▲) 1,20; (□) 1,14; (○) 0,94; (△) 0,57; (●) 0,48 [49]

Некоторые смеси ПА-66–ЭПДМ, имеющие каучуковые частицы более крупного размера с включениями ПА проявляют ударные свойства, подобные свойствам смеси ПА-6–ЭПДМ с мелкодисперсными частицами каучука [85, 187]. Эта смесь ПА-66 имела низкую температуру T_{bd} несмотря на большой размер ее частиц. Включения ПА в крупные частицы, по-видимому, подавляют коалесценцию полостей. Кавитация крупных каучуковых частиц относительно нечувствительна к их размеру, следовательно, влияние размера частиц на упрочнение смесей в этом диапазоне размеров должно происходить по другой причине. Влияние размера частиц на упрочнение смесей в этом диапазоне размеров не связано с различием в легкости кавитации частиц, но, возможно, связано с легкостью коалесценции полостей в большие полости, в которых зарождается процесс разрушения.

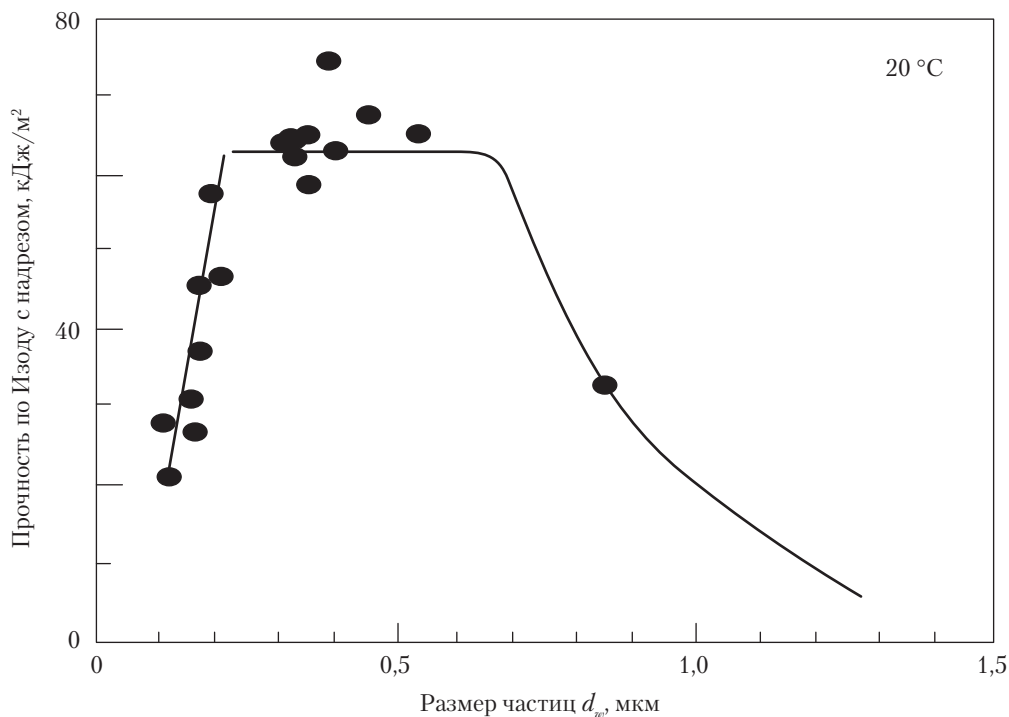


Рис. 25.16. Прочность по Изоду с надрезом в зависимости от средневесового размера частиц для смеси ПА-6–ЭПР (20 %об.) [25]

Смеси с частицами очень малого размера проявляют плохие ударные свойства (рис. 25.16) [25, 27, 32, 67]. Фактически, частицы ПА размером менее 50 нм явно не принимают участие в процессе упрочнения [27, 32]. Это означает, что если средний размер частиц падает до уровня 200 нм, то ударная прочность при комнатной температуре уменьшается, а T_{bd} растет. Причиной существования нижней границы размера частиц, по-видимому, является то, что очень мелкие частицы труднее поддаются кавитации. Помимо того, ударная прочность на нижнем пределе связана со степенью кавитации [25, 173, 178, 188, 190]. Напряжение разрушения смесей с очень малыми частицами (около 50 нм) намного меньше, чем смесей с крупными частицами [67]. Это означает, что без кавитации течение в надрезе затруднено.

Влияние размера частиц при низких скоростях испытания заметно отличается от влияния при высоких скоростях. При испытании смесей ПП–ЭПР и ПА–ЭПР на низких скоростях T_{bd} не изменялась значительно в диапазоне 0,2–2 мкм (рис. 25.17) [32, 191]. Если, однако, присутствуют очень крупные частицы, то деформация разрушения в испытании на растяжение существенно снижается (рис. 25.18) [192].

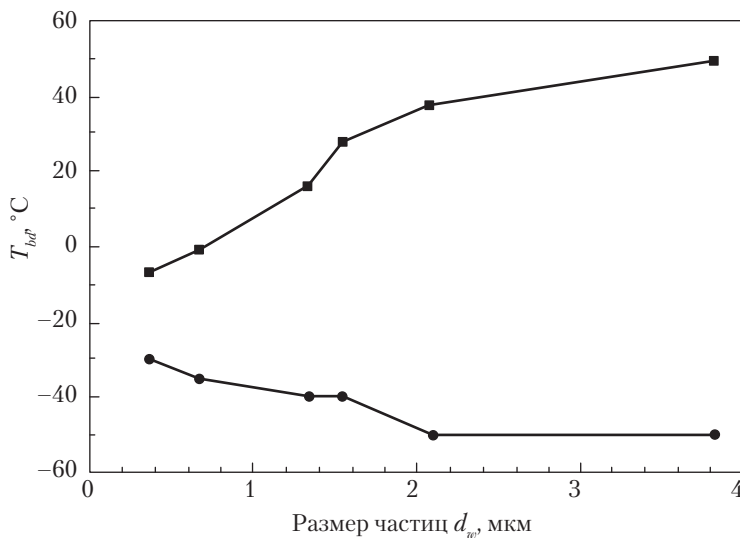


Рис. 25.17. Температура хрупкопластичного перехода смеси 80/20 ПП–ЭПДМ в зависимости от размера частиц при следующих скоростях испытаний: (■) Изод (высокая скорость испытания); (●) SENT (1 мм/с; низкая скорость испытания) [32]

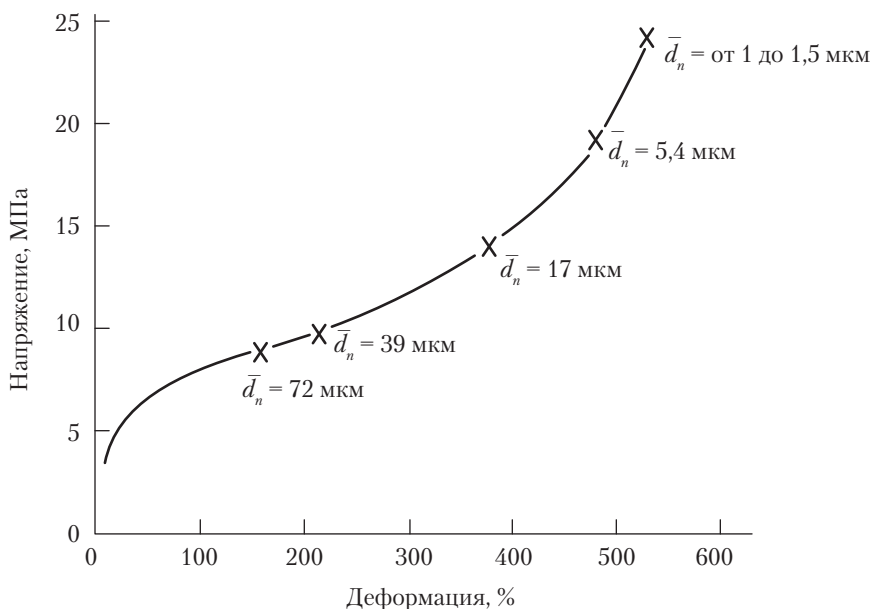


Рис. 25.18. Кривая напряжение–деформация для смеси 60/40 ПП и ЭПДМ в зависимости от размера частиц; × обозначает точку разрушения [192]

В. Распределение частиц по размерам и распределение частиц в матрице

Распределение частиц по размерам d_w/d_n систем после экструзионного смешения обычно весьма узкое, порядка 1,4–2,1. Распределение частиц типа ядро–оболочка также может быть очень узким. Если каучуковое ядро сделано из хорошего каучука (то есть имеет низкую T_g) как, например, полибутадиен, и размер частиц невелик (скажем, 0,3 мкм), то достигается блестящий эффект упрочнения [12]. Распределение частиц по размерам может быть уширено, если используются два каучука, или если один из каучуков имеет неоднородный состав. В таких смесях с широким распределением, с размером частиц 4–7 мкм, T_{bd} по-прежнему хорошо коррелирует с d_w [30]. Однако широкое (например, бимодальное) распределение частиц по размерам не давало преимуществ в полупластичных матрицах.

Если состав смешан плохо, распределение частиц внутри матрицы плохое. Агрегаты частиц типа ядро–оболочка должны отсутствовать. Можно было ожидать, что если частицы диспергированы неоднородно, то деформация будет менее гомогенной, что ведет к более низкой энергии разрушения. Для смеси ПА–ПБ было найдено, что T_{bd} плохо перемешанного компаунда выше, чем у хорошо перемешанного компаунда того же материала смеси [12]. Системы с коагулированными частицами имеют более низкую ударную прочность, чем смеси с хорошим диспергированием [80]. Кавитация и течение матрицы смеси с хорошо диспергированными частицами зависит от локальных флуктуаций концентрации [11].

Г. Состав дисперсной фазы

Функция диспергированных частиц состоит в своевременной кавитации, то есть до того, как будет достигнут предел текучести матрицы. Кавитационное поведение диспергированной фазы зависит от типа эластомерного материала. Проводились модельные расчеты кавитации частиц [173, 178, 188] (см. также главу 22). Эти расчеты показали, что при полностью электростатической нагрузке рост кавитации прямо связан со сдвиговым модулем каучука [7, 178].

Исследования влияния каучука показали, что тип каучука не оказывает большого влияния на прочность в ударном испытании с надрезом в вязкой области, но сильно влияет на T_{bd} (рис. 25.19) [6, 7, 27, 63]. Не удалось обнаружить корреляцию влияния типа каучука на T_{bd} с прочностью при растяжении и с удлинением при разрушении эластомеров. Для олефиновых эластомеров была найдена хорошая корреляция с модулем (рис. 25.20) [25, 27]: чем ниже модуль каучука, тем ниже T_{bd} (при постоянной концентрации каучука и постоянном размере его частиц). Для таких эластомеров, как полиэфирэфирфены, можно ожидать лучшую корреляцию, если учесть коэффициент Пуассона эластомера [25, 193]. Молекулярный вес каучука в смеси не имеет большого значения [32, 137]. Также было предположено, что оптимальный каучук — это сшитый до некоторой степени каучук, который после кавитации держит напряжение и предотвращает образование

разрушающей трещины [1]. Однако радиационное сшивание смеси (в данном случае УПП/С) после того как смесь сформировалась, не улучшило ударных свойств смеси [194]. С увеличением плотности сшивания затрудняется кавитация каучука [184, 194].

Незначительно сшитый каучук ЭПДМ дает слегка пониженную температуру T_{bd} (см. рис. 25.7) [32, 139]. При динамическом смещении достигалась лучшая адгезия из-за образования на межфазной границе привитого полимера. Сшивание каучука, по-видимому, предотвращает коалесценцию полостей в кавитированных частицах с образованием крупных дефектов сплошности [195].

Каучуки становятся эффективными вблизи температуры стеклования [27]. Для полибутадиена нижний температурный предел в условиях ударной нагрузки составляет $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$; для ЭПДМ $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$; для ЭПР и СЭБС -50 или $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от состава; для бутилакрилата $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Некоторые каучуки проявляют более высокую ударную прочность в пластичной области, хотя их температура T_{bd} не столь низка [27, 37]. Это предполагает, что ударная прочность и T_{bd} зависят от различных параметров. Когда материал разрушается по пластичному механизму, скорость распространения трещины низкая, и вблизи плоскости разрушения может быть значительная пластическая деформация. Энергия разрушения связана со степенью пластической деформации и, следовательно, с шириной деформированной зоны. Высокие величины ударной прочности при комнатной температуре не связаны с модулем каучука. Одно из требований, по-видимому, заключается в однородном распределении частиц каучука в смеси. Образование сонепрерывных микрокластеров из частиц представляется благоприятным процессом для повышения ударопрочности [196].

Д. Межфазные эффекты

Низкое граничное натяжение между компонентами смеси важно для получения тонкой дисперсии (см. также главы 16 и 17) [197]. Это условие относится не только к диспергированию каучука в массе, но также к диспергированию агрегированных материалов типа ядро–оболочка. Низкое межфазное натяжение можно получить через специфические взаимодействия, через реакцию прививки на границе фаз или добавлением агента, стимулирующего адгезию. Чтобы предотвратить расслоение диспергированных частиц при деформировании смеси, прочность межфазной границы должна быть лишь $1000\text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$, что является прочностью раздира каучука [79]. Фактически прочность границы такого уровня может достигаться за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Частицы с акриловой оболочкой трудно диспергировать в ПБТ и ПЭТ, но смеси с хорошими ударными свойствами можно получить при использовании высокомолекулярного материала матрицы, имеющего высокие сдвиговые силы, или добавлением в систему диспергирующего агента типа ПК [41, 42, 63, 64]. Агент, усиливающий адгезию, сам не должен быть пластичным материалом; эффективен даже весьма хрупкий СМА [64, 73–76].

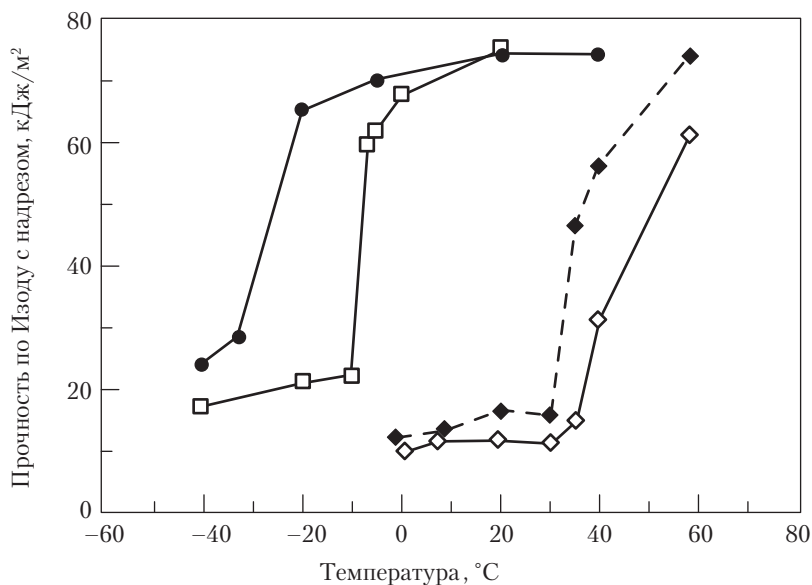


Рис. 25.19. Прочность по Изоду с надрезом в зависимости от температуры для смесей ПА-6 (26 %об.; размер частиц 0,35–0,45 мкм) со следующими модификаторами: (●) ПБ ($G' = 0,70$ МПа); (□) ЭПДМ ($G' = 5,6$ МПа); (◆) ПЭНП ($G' = 130$ МПа); (◇) ПЭ ($G' = 131$ МПа)

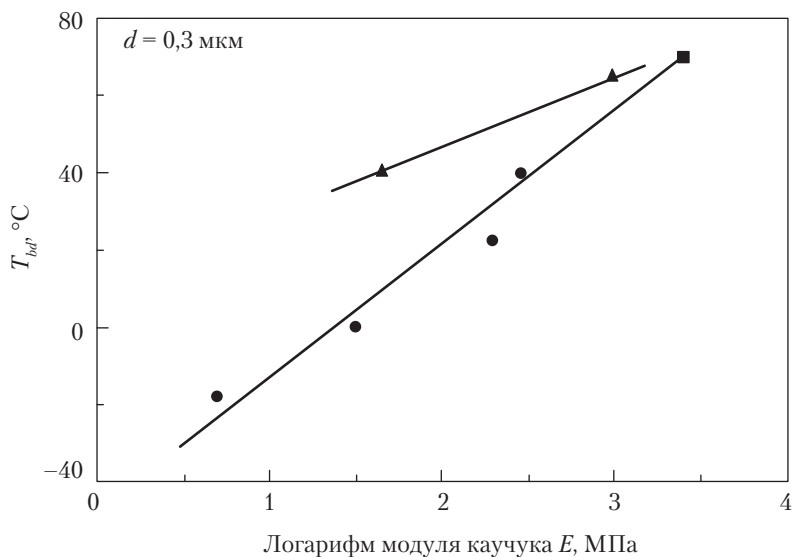


Рис. 25.20. Влияние модуля каучука на хрупкопластичный переход по данным испытаний по Изоду с надрезом для смесей ПА-6 со следующими каучуками (10 %об.; размер частиц 0,30 мкм): (●) олефиновые полимеры; (▲) эластомеры полиэфирэфир; (■) ПА-6 [25]

Температура T_{bd} смесей ПА с ЭПДМ-*g*-МА (при данном размере частиц) не зависит от степени граничной прививки [27, 36]. Низкая концентрация аминных концевых групп ПА оказывает слабое влияние на дисперсию каучука [31] и на T_{bd} смесей [27]. При получении тонкой дисперсии ударные свойства были хорошими. Полимеры с привитым МА не только имели более прочную межфазную границу, но также стабилизировали дисперсию и понижали степень коалесценции при дальнейшей переработке [12, 31].

VI. Образцы и параметры испытаний

Важно сознавать, что при приготовлении образцов для испытаний размер частиц возрастает из-за коалесценции. Медленное охлаждение при компрессионном формовании может вести к увеличению размеров частиц [198]. Этот эффект реже встречается при литье под давлением, но это метод может вести к появлению ориентированных частиц, особенно на поверхности образца.

А. Метод испытания

Широко распространенными способами исследования прочностных свойств пластичных материалов являются метод Шарпи с надрезом и метод Изода с надрезом (см. также главу 21). Во многих неинженерных приложениях для определения ударной вязкости применяются измерения прочности образцов без надреза.

Тесты Изода и Шарпи представляют в настоящее время простейшие и быстрее процедуры оценки механического поведения смесей при высоких скоростях деформации. Поскольку при определении ударной вязкости сверхпластичных материалов полного разрыва образца часто не происходит, получаемая энергия разрушения оказывается не вполне достоверной. Испытания по Шарпи с использованием хорошего оборудования дают более подробную информацию об изгибных характеристиках до и после зарождения трещины.

Очень полезным методом исследования пластичных смесей является испытание на растяжение с односторонним надрезом (*SENT*) [18]. Кривые напряжение–деформация, получаемые в результате этого испытания, также содержат информацию о деформации до и после зарождения трещины. Таким образом, можно изучать разрушение в зависимости от свойств материала и параметров испытания, а образцы всегда доводятся до разрушения. Образцы, используемые в тестах *SENT*, плотно зажимаются, что снижает уровень колебаний силового сигнала. Этот метод предоставляет ценную информацию даже при высоких скоростях испытания.

Особенно критичным в пластичных смесях является хрупкопластичный переход. Температура этого перехода долгое время служила для определения пластичности сталей [199]. В полимерах переход от хрупкого к пластичному поведению определяется по изменению структуры зоны деформации и по увеличению сопро-

тивляемости разрушению G_c [166, 200]. Хрупкопластичный переход описывается с помощью критерия Людвига–Давиденкова–Орована (рис. 25.2) [15, 16]. Этот критерий не зависит от упругой энергии образца. Хрупкопластичный переход, найденный в испытаниях по Изоду или Шарпи с надрезом, или методом *SENT* зависит, однако, от упругой энергии образца.

Более адекватные данные об энергии разрушения можно получить с помощью методов механики разрушения, хотя не существует каких-либо характеристик ударостойкости, реально независимых от геометрии или условий ударной нагрузки. В условиях плоскостной деформации (то есть в толстых образцах с острым надрезом) в хрупкой области (то есть в низкотемпературной области) можно определить K_{Ic} и G_{Ic} . Эти параметры, по-видимому, являются истинными параметрами материала (см. также главы 20 и 21). Однако наблюдалось, что K_{Ic} и G_{Ic} изменяются при изменении скорости испытания [21, 24, 166, 201]. Если материал разрушается по пластичному механизму, то методы линейного упругого разрушения (*LEFM*) не подходят. Для пластичных систем с деформацией смешанного характера можно применять J_{Ic} -метод (см. также главу 20) [202, 203]. Величину J_{Ic} можно определять при высокой скорости испытания. Этот метод также неприменим для изучения полупластичных материалов [19, 20]. Величина J_{Ic} для смеси ПА-66–ЭПДМ не зависит от скорости испытания, но для аморфной смеси ПА–ЭПДМ она возрастает со скоростью испытания. Для смесей ПА-6–ЭПДМ величины J_{Ic} и dJ/da изменяются как со скоростью, так и с температурой испытания [20]. Хрупкопластичный переход можно определять по изменению dJ/da (рис. 25.21). Величины J_{Ic} , однако, не являются независимыми от геометрических факторов [204]. Подобный подход к изучению ударной прочности при высоких скоростях испытания служит для определения энергий разрушения в зависимости от длины трещины [22, 67]. Также можно измерить сопротивляемость зарождению трещины G_c и сопротивляемость продвижению трещины G_D [21, 205, 206]. G_D не зависит от геометрии, но зависит от скорости распространения трещины и температуры. G_c испытывает влияние температуры и скорости ударного нагружения. При хрупком разрушении в вершине трещины происходит адиабатическое термическое разрушение, при котором образуется мономолекулярный слой расплава [200].

Б. Скорость испытания

Тест *SENT* можно использовать для изучения влияния скорости смещения зажимов на напряжение и энергию разрушения [17, 18]. Типичное смещение кривых напряжения для пластичной смеси 70/30 ПП–ЭПДМ при различных скоростях испытания показано на рис. 25.22 [17]. В большинстве случаев максимальное напряжение является разрушающим напряжением. Можно видеть, что разрушающее напряжение сильно возрастает с увеличением скорости испытания. Пластичное разрушение при низких скоростях происходит при низком разрушающем напряжении, но с высокой энергией разрушения. При высоких скоростях испытания суммарная энергия разрушения с большой точностью сохраняет постоянное значение или возможно даже лучше при 0,75 м/с.

Предел текучести при растяжении и разрушающее напряжение по данным метода *SENT* для образцов смеси ПП–ЭПДМ представлены в зависимости от скорости деформации на рис. 25.23 [17]. Разрушающее напряжение в образце с надрезом зависит от концентрации напряжения в надрезе. Если надрез затуплен локальным течением, то разрушающее напряжение приближается к таковому для образца без надреза. Предел текучести как для ПП, так и для смеси 70/30 ПП–ЭПДМ увеличивается с увеличением скорости деформации. Разрушающее напряжение образцов ПП (по данным *SENT*) не возрастало при увеличении скорости деформации. При увеличении скорости деформации разрушающее напряжение уменьшалось по сравнению с пределом текучести. В испытании методом *SENT* чистый ПП разрушался по хрупкому механизму в широком диапазоне скоростей испытания. Смесь с 30% ЭПДМ демонстрировала увеличение разрушающего напряжения с увеличением скорости деформации, особенно при скоростях выше 10 с^{-1} . Данные *SENT* по разрушающему напряжению и пределу текучести были близки друг к другу, и смесь испытывала пластичное разрушение в широком диапазоне примененных скоростей деформации. Фактор концентрации напряжения смеси, очевидно, был небольшим.

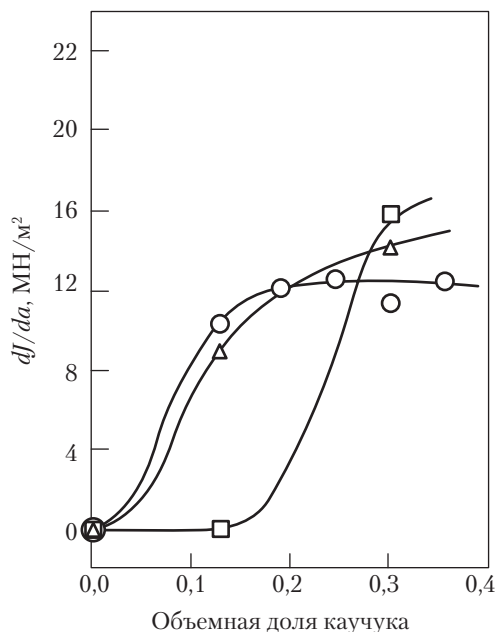


Рис. 25.21. dJ/da как функция температуры для смесей ПА-6–ЭПДМ при различной объемной доле ЭПДМ при следующих скоростях испытания: (○) 5 мм/мин; (△) 200 мм/мин; (□) 0,5 м/с [20]

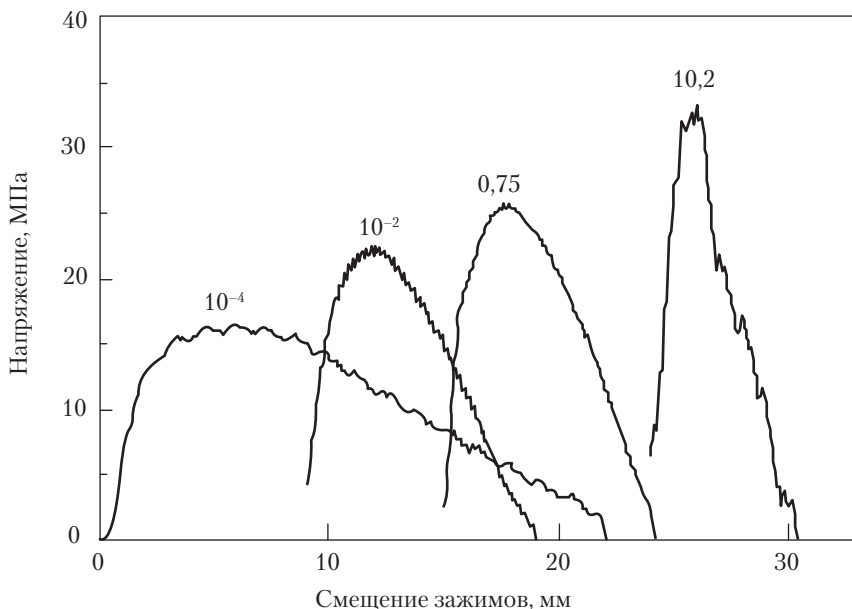


Рис. 25.22. Кривые напряжение–деформация (по данным *SENT*) смеси ПП–ЭПДМ (30 % об.) при различной скорости деформации (м/с) [17]

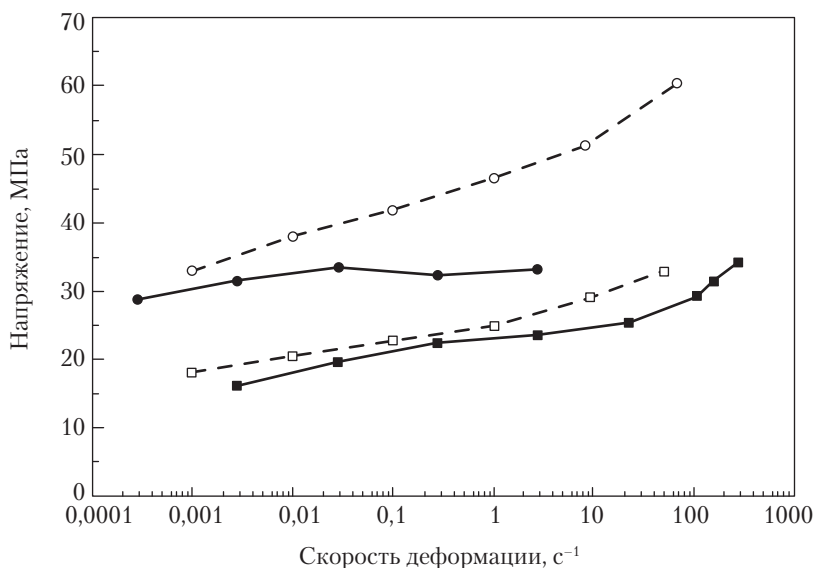


Рис. 25.23. Предел текучести при растяжении и разрушающее напряжение (по данным метода *SENT*) в зависимости от скорости деформации ПП и смеси 70/30 ПП–ЭПДМ при следующих условиях: (○) растяжение ПП; (□) растяжение смеси; (●) ПП (*SENT*); (■) смесь (*SENT*) [17]

Энергия разрушения, которая является интегралом напряжения по смещению, приведена для смесей ПП–ЭПДМ в зависимости от скорости испытания на рис. 25.24 [17]: суммарная энергия разрушения (рис. 25.24, *с*), энергия до точки начала разрушения (энергия инициирования разрушения (рис. 25.24, *а*)) и энергия разрушения, поступившая в образец после инициирования разрушения, называемая энергией распространения трещины (рис. 25.24, *б*). При низких скоростях испытания энергия разрушения, как и ожидалось, уменьшается с увеличением скорости испытания (рис. 25.24, *с*). При увеличении скорости испытания (и уменьшении температуры испытания) напряжение течения увеличивается, что приводит к более хрупкому поведению. Выше 10^{-2} м/с энергия разрушения показала рост с увеличением скорости испытания, но при очень высоких скоростях энергия разрушения вновь падает и материал становится хрупким [3, 12, 18]. До сих пор не проводилось точных измерений зависимости температуры T_{bd} от скорости испытания, но имеющиеся данные позволяют думать, что деформация при низких скоростях испытания является иным процессом, чем тот, который имеет место при высоких скоростях. Хрупкопластичный переход при низких скоростях испытания является постепенным процессом, имеющим место при температуре свыше 40°C , тогда как при высоких скоростях переход имеет резкий, разрывный характер (рис. 25.25) [33, 191].

В. Повышение температуры

Смеси, демонстрирующие пластичное разрушение, имеют обширную зону пластической деформации в области надреза и в области трещины. Большая часть механической работы диссипируется в тепло [207]. При увеличении скорости испытания деформация становится адиабатической, и при сильной пластической деформации можно ожидать существенного роста температуры [18, 33, 47, 207]. При увеличении температуры напряжение течения снижается.

Подъем температуры образца можно наблюдать с помощью инфракрасной камеры, которая измеряет поверхностную температуру смесей (см. рис. 25.3) [17]. Например, температура при испытании методом *SENT* смеси 95/5 ПП–ЭПДМ при 10^{-3} м/с возрастает значительно. При более высоких концентрациях каучука повышение температуры, например, для 30 %-ной смеси близко к таковому для 5 %-ной смеси, но форма зоны нагрева ближе к круговой в тех смесях, в которых больше каучука [17].

С увеличением скорости испытания пиковая температура поверхности монотонно растет (рис. 25.26). Отклонения от изотермической деформации начинаются примерно при 10^{-5} м/с. Таким образом, в пластически деформирующихся системах разрушение протекает изотермично только при очень низких скоростях. При 10 м/с максимальная измеренная температура поверхности для смесей ПП–ЭПДМ составляет 90°C . На самом деле температура в плоскости разрушения может быть существенно выше, поскольку пространственное разрешение ИК-камеры было лишь 130 мкм, тогда как существенный рост степени вытяжки λ происходит в зоне 50 мкм перед трещиной [89].

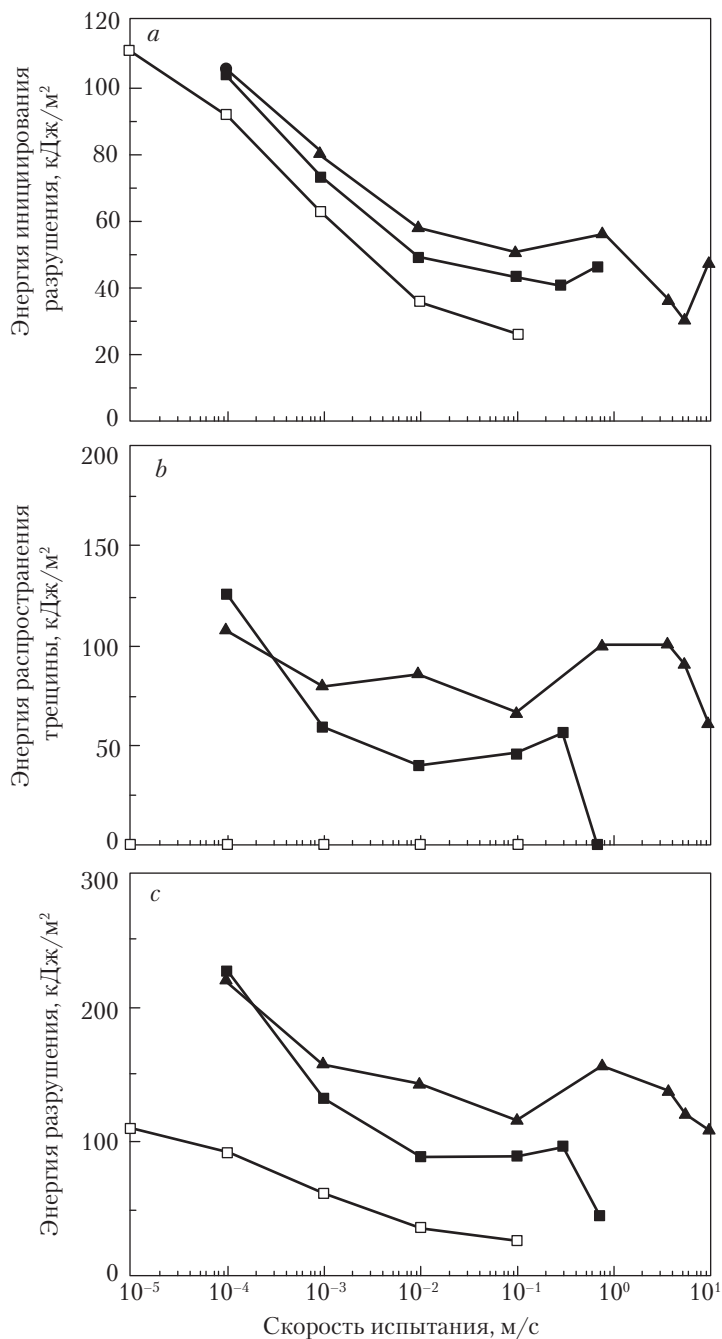


Рис. 25.24. Данные *SENT* по энергии разрушения в зависимости от скорости испытания для ПП и следующих смесей ПП–ЭПДМ: (□) ПП; (■) 20% ЭПДМ; (▲) 40% ЭПДМ [17]

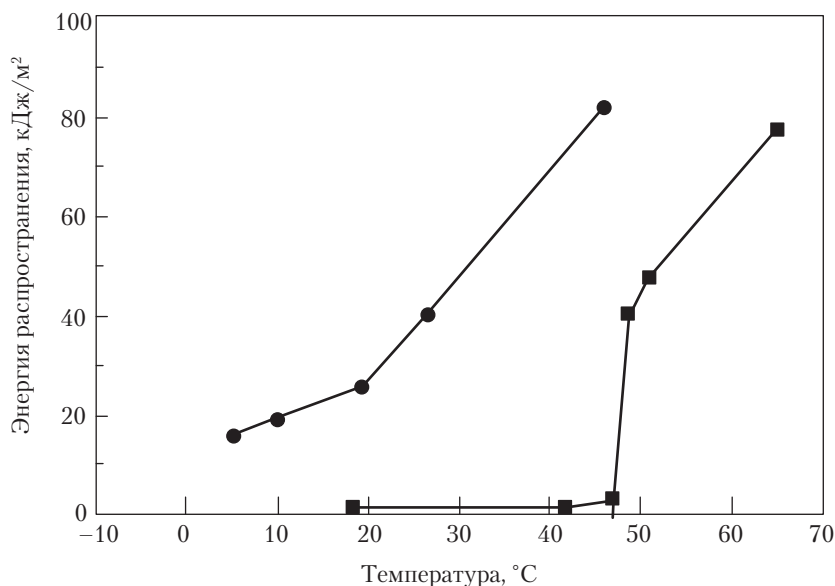


Рис. 25.25. Энергия распространения разрушения при испытании методом *SENT* смеси ПА-ЭПДМ в зависимости от температуры при следующих скоростях испытания: (●) 1 мм/с; (■) 1 м/с [191]

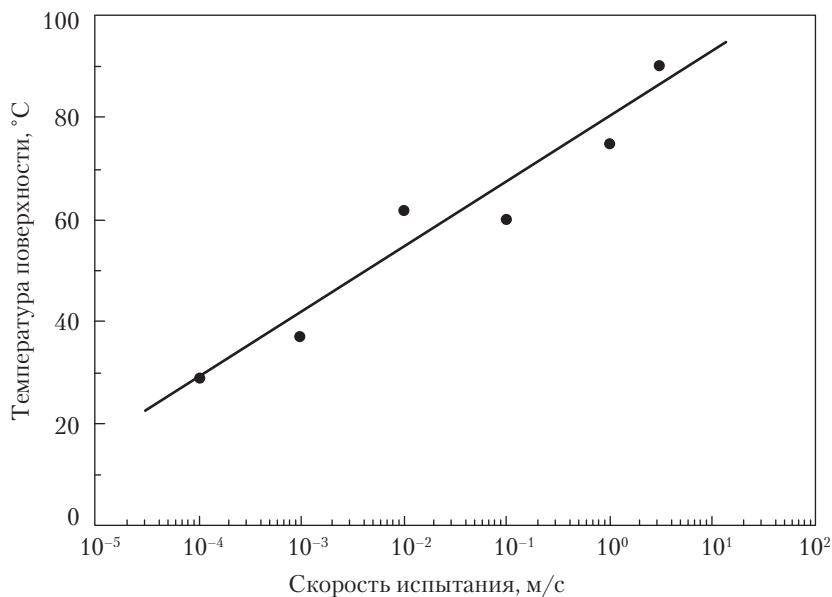


Рис. 25.26. Температура поверхности смеси ПП-ЭПДМ (30 %об.) в зоне 3 мм перед надрезом в зависимости от скорости испытания (по данным испытаний методом *SENT* с инфракрасной камерой) [17]

Г. Неоднородная деформация

Скорость испытания, по-видимому, также оказывает влияние на однородность деформации. Чистые полимеры, такие как ПП, деформируются с неоднородным образованием шейки. Концентрированные смеси, однако, деформируются без деформационного размягчения (рис. 25.27) [151]. С увеличением скорости испытания кавитация, по-видимому, развивается полосами (рис. 25.28) [3, 5, 11, 25, 47, 140, 151]. Таким образом, при увеличении скорости испытания (и при уменьшении температуры), деформация смесей становится более однородной.

Если материал смеси имеет слоистую структуру вместо гомогенного распределения состава, то природа наружного слоя оказывает сильное влияние на энергию разрушения [55, 208, 209]. Хрупкий наружный слой, например, хрупкое покрытие или эродированная поверхность дают низкое разрушающее напряжение и низкую энергию разрушения [208, 209]. Пластичный слой на хрупком материале дает высокое разрушающее напряжение и высокую энергию разрушения [55]. Для увеличения энергии разрушения хрупкого материала или композита можно воспользоваться нанесением пластичного наружного слоя.

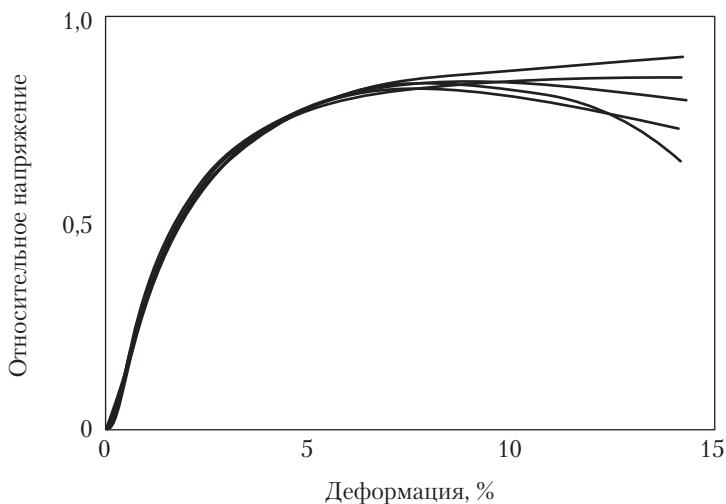


Рис. 25.27. Кривые деформация–размягчение для смесей ПП–ЭПДМ при различных концентрациях каучука (скорость деформации = 10^{-2} с^{-1})

VII. Картина разрушения

Картины разрушения широко используются в анализе постразрушения для изучения режима деформирования при разрушении и роли второй фазы (см. также главы 9 и 26). Пластическая деформация образца с надрезом локализуется перед надрезом.

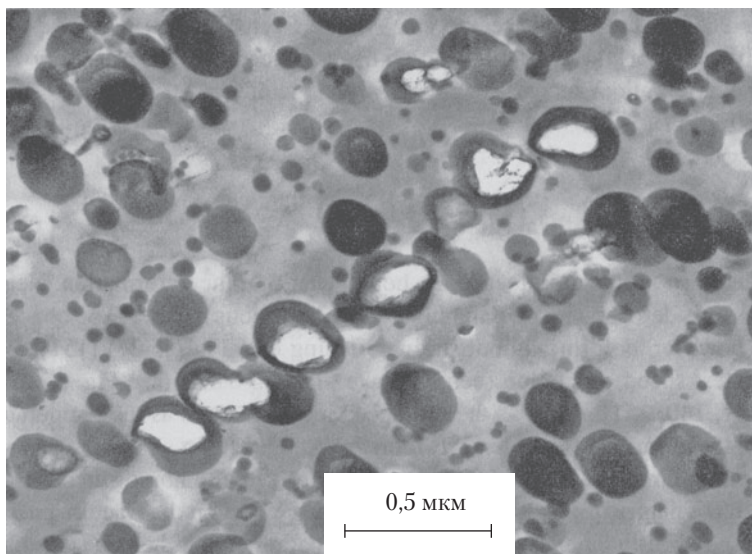


Рис. 25.28. Просвечивающая электронная микрофотография окрашенного OsO_4 ультратонкого среза с образца смеси ПА-6–ПБ, разрушенного при испытании; видна кавитация в ряду [11]

А. Побеление под напряжением

В смесях пластическая деформация сопровождается побелением образца, причиной которого является рассеяние света на крэйзах в матрице или кавитационных полостях в частицах каучука. При деформировании смеси концентрация напряжения вначале происходит вокруг частиц модификатора [210]. В смесях кристаллических полимеров образование полостей развивается вследствие кавитации частиц. При дальнейшем деформировании полости растягиваются из-за сдвиговой деформации материала матрицы, прилегающего к полостям. Смесь, которая разрушается по хрупкому механизму, может испытывать сильное побеление в надрезах, но незначительное побеление в зоне распространения трещины. Образец, который разрушается по пластическому механизму, часто имеет зону побеления толщиной 1–2 мм вдоль всей поверхности разрушения. Наблюдение за развитием индуцированной напряжением зоны побеления позволяет четко определить, разрушился ли образец по хрупкому или пластическому механизмам. При высоких скоростях испытания переход от хрупкого к пластическому разрушению очень резкий. После перехода одни образцы становятся полностью хрупкими, а другие — полностью пластичными.

Если материал деформируется неоднородно, с деформационным размягчением, то перед надрезом возникает линейная зона типа зоны Дугдаля (см. рис. 25.6). Зону Дугдаля можно наблюдать как индуцированную напряжением зону и как зону, в ко-

торой повышается температура (см. рис. 25.3). Зона Дугдаля типична для большинства аморфных полимеров, и также может проявляться в некоторых кристаллических материалах, таких как ПП. В ПА зона деформации Дугдаля менее заметна. Смеси ПП с высоким содержанием каучука деформируются, однако с небольшим деформационным размягчением или вообще без такового (рис. 25.27), и деформированная зона имеет менее круговую форму.

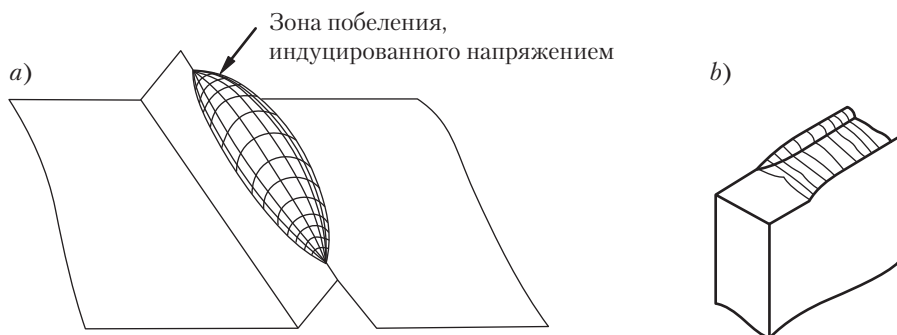


Рис. 25.29. а) — схема развития зоны побеления, индуцированного напряжением, перед надрезом; б) — образовавшаяся «губа среза», как это видно на разрушенном образце

В то время как напряженное состояние на стенке образца является состоянием плоскостного напряжения, имеется постепенный переход к многоосному состоянию по мере углубления в толщу образца, в результате чего на стенках имеется более широкая зона течения. Материал стенки не проявляет побеления, вызываемого напряжением — очевидно, из-за отсутствия там кавитации (рис. 25.29, а) — а на поверхности разрушения можно видеть «сдвиговые губы» (рис. 25.29, б). Для ПП и ПА толщина некавитированного слоя имеет порядок величины 0,3 мм. В хрупких материалах толщина этого слоя гораздо меньше.

Б. Поверхность разрушения

Поверхность разрушения образца, разрушенного по хрупкому механизму, часто имеет первую гладкую полукруглую (зеркальную) зону, за которой идет шероховатая зона. Такое изменение текстуры возникает из-за увеличения скорости разрушения по мере продвижения фронта трещины [15, 87, 88, 210]. При высоких скоростях разрушения плоскость разрушения гладкая. При очень высоких скоростях имеет место ветвление трещины. В этой области на плоскости разрушения можно видеть неровности и периодичность, связанную с длиной ветвей трещины. В малом масштабе наблюдается пятнистая поверхность (рис. 25.30, а) [88]. В образцах, разрушающихся по пластическому механизму, шероховатость поверхности сопровождается кавитацией (рис. 25.30, б). Неровности лежат параллельно надрезу и имеют пучки

сильно вытянутого материала. Неровности объясняются значительной вытяжкой перед вершиной трещины до возникновения нестабильного разрушения. Обширная деформация кавитационных полостей перед вершиной трещины является источником таких структур [14].

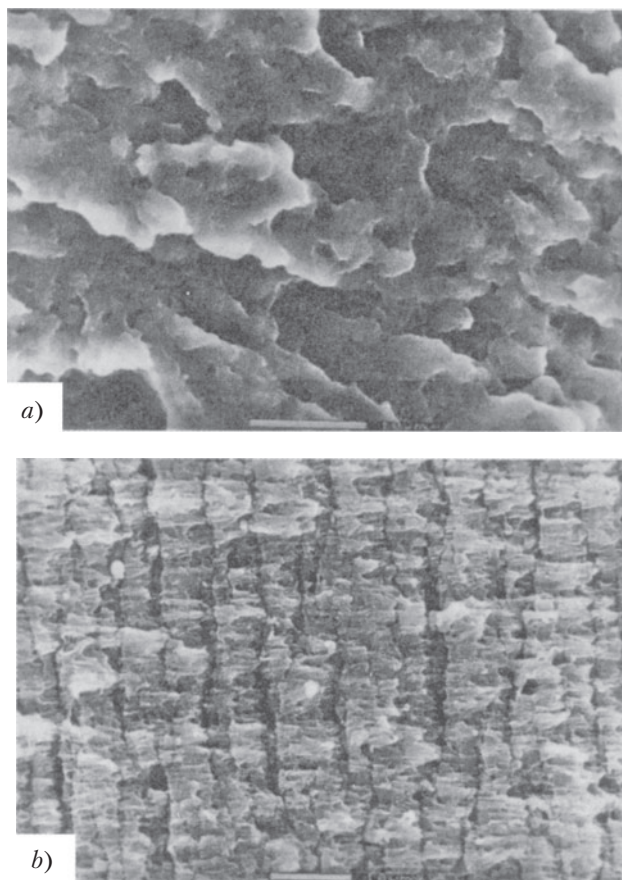


Рис. 25.30. Поверхности разрушения смеси ПА-ЭПДМ-*g*-МА: *a*) — хрупкое разрушение; *b*) — пластичное разрушение [88]

В. Структура слоя под поверхностью разрушения

Структура деформированной зоны, перпендикулярной поверхности разрушения образца, изучалась многими авторами [3, 9, 14, 18, 64, 87–89]. В образцах, испытывавших хрупкое разрушение, имеется только тонкий кавитированный слой [151].

В материалах, которые демонстрируют пластическое разрушение, имеется слой индуцированного напряжением побеления толщиной 1–2 мм, в котором частицы каучука кавитированы, но имеют сферическую форму (рис. 25.31) [151]. Ближе к поверхности разрушения полости сильно деформированы, что указывает на значительную пластическую деформацию матрицы. Смеси ПП–ЭПР, исследованные при малых скоростях испытания, имеют деформированный слой толщиной 70 мкм с сильно деформированными полостями (рис. 25.31, *a*). По мере приближения к поверхности разрушения возрастает степень растяжения полостей, которая достигает величин 10–20 на поверхности разрушения. Степень растяжения полостей — это степень вытяжки материала матрицы рядом с полостью. При высоких скоростях испытания смесей ПА-66–ЭПДМ деформация матрицы в этой зоне может вблизи поверхности разрушения достигать степеней вытяжки 10–12 (рис. 25.32) [87, 88]. Удивительно, что в смесях ПА-6 и смесях ПП, испытанных при высокой скорости (методом *SENT* при 0,1–10 м/с), полости вблизи поверхности разрушения выглядят менее вытянутыми, и имеется тонкий слой (5–20 мкм) без полостей (рис. 25.31, *b*). Образование слоя без кавитации было объяснено релаксацией материала матрицы [118, 151]. Релаксация ориентации в кристаллических полимерах может иметь место при высоких температурах. Образование такого релаксационного слоя сопровождается увеличением энергии разрушения (рис. 25.24) и, возможно, связано с эффектом затупления трещины в упругом слое. В смесях ПА-66–ЭПДМ релаксационный слой не наблюдался [120, 121].

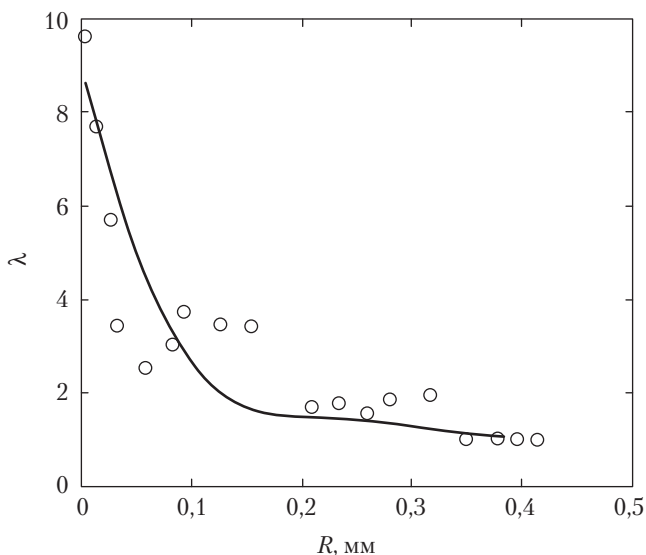


Рис. 25.32. Степень вытяжки перед фронтом трещины в плоскости трещины по данным испытания образца смеси ПА-66 по Изоду [89]

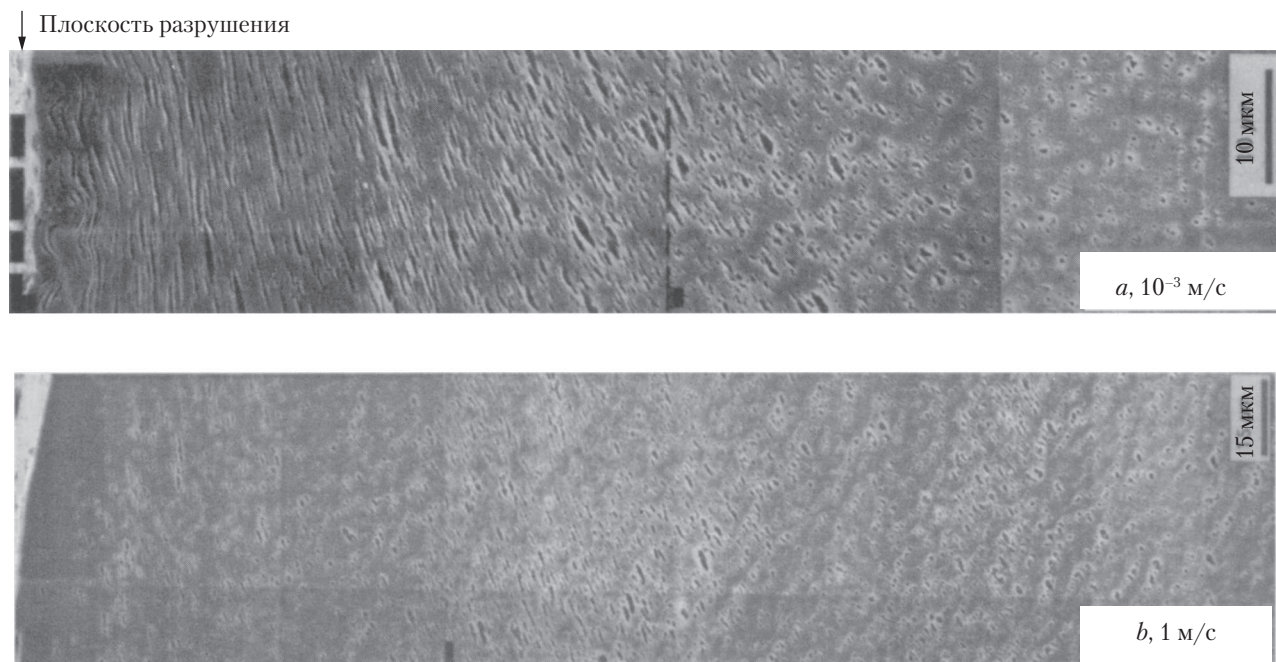


Рис. 25.31. Структура зоны побеления ниже плоскости разрушения в смеси ПП–ЭПР (20 %об.) в образцах, испытывавших пластическое разрушение при следующих скоростях: a) — 10^{-3} м/с (низкая скорость испытания); b) — 1 м/с (высокая скорость испытания) [151]

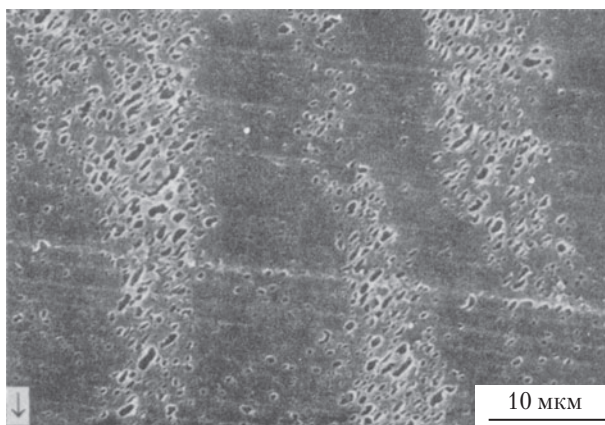


Рис. 25.33. Структура образца ПА-ЭПР (20 %об.), испытанного на очень высокой скорости (12,5 м/с). Кавитация и деформация лежат в широких полосах. Стрелка указывает на направление роста трещины [47]

С помощью микроскопии в поляризованном свете было найдено, что образцы, тестируемые при высоких скоростях, имеют полосы сдвига [3]. Такая полосная деформация наблюдалась с помощью электронной микроскопии [11, 151, 211]. При очень высоких скоростях испытания деформация происходит в широких полосах (рис. 25.33) [18].

VIII. Заключение

Образцы без надреза из кристаллических полимеров часто разрушаются пластическим образом, однако при наличии надреза или дефекта разрушение почти всегда имеет хрупкий характер. Кристаллические полимеры можно сделать вязкими посредством модификации каучуком. Функция каучука состоит в инициации кавитации и тем самым в релаксации напряженного состояния вблизи дефекта (см. также главу 22) [1–7, 9, 11]. Поглощение энергии благодаря кавитации составляет лишь малую долю общей энергии разрушения. В испытаниях с надрезом кавитация каучуковых частиц является предпосылкой для усиления пластической деформации, для которой сдвиговое течение матрицы является основным механизмом поглощения энергии. Было показано, что микромеханические деформационные процессы в термопластах, наполненных частицами, очень близки процессам в полимерах, модифицированных каучуками [9]. Важными параметрами упрочнения каучуком являются:

- напряженное состояние материала;
- кавитационное поведение каучука;
- стабильность кавитированной структуры;
- деформационное поведение матрицы.

Напряженное состояние образца в зоне перед надрезом зависит от свойств материала, размеров образца и надреза и скорости испытания. Возможно, что термическое затупление возникает как результат сильной пластической деформации при адиабатических условиях. Количество каучука, по-видимому, оказывает прямое воздействие на напряженное состояние после кавитации. Температура T_{bd} изменяется постепенно с изменением концентрации каучука, что указывает на то, что напряженное состояние также постепенно изменяется с изменением содержания каучука.

Легкость кавитации в каучуке при конкретном напряженном состоянии зависит от свойств каучука, локальной концентрации каучука и размера частиц. Кавитация олефиновых каучуков развивается легче, чем других каучуков, таких как полиэфирэфирные эластомеры [6]. Таким образом, низкая когезивная прочность каучука является преимуществом. Сшивание каучука не улучшает ударную вязкость, хотя эффект небольшого сшивания пока еще не выяснен. При уменьшении размера частиц кавитация возникает при более высокой деформации. Очень малые частицы не проявляют кавитации. В ПА нижний предел размера частиц, благоприятного для упрочнения составляет около 50 нм [26].

Исследований стабильности кавитированной структуры проводилось очень мало. Известно, что многофазные системы с крупными частицами имеют низкую деформацию разрушения и слабую ударную прочность. Если полости растут или коалесцируют, они могут становиться нестабильными и инициировать разрушение. Поскольку температура пластично-хрупкого перехода коррелирует с d_w , это предполагает, что небольшое число крупных частиц (полостей) определяют T_{bd} . Если частицы имеют сложную морфологию с включениями, связь между d_w и T_{bd} , по-видимому, должна быть иной [187]. Возможно, это результат того факта, что включения стабилизируют кавитированную структуру. Коалесценция полостей, как представляется, должна подавляться небольшим сшиванием каучуковой фазы.

Деформация матрицы сильно зависит от температуры, скорости испытания и напряженного состояния. Молекулярные параметры, которые влияют на деформацию матрицы, — это когезионные свойства, кристалличность и молекулярный вес. Когезионная прочность и молекулярный вес полимера матрицы оказывают сильное влияние на предел образования крэйз [170], тогда как кристалличность увеличивает предел текучести.

С тех пор, как в 1976 г. компания Дюпон первой представила на рынке сверхпрочные полиамиды, объяснение высокой ударной вязкости полиамидов претерпело значительные изменения. В смесях на основе кристаллических полимеров главным механизмом поглощения энергии является сдвиговое течение [4, 18, 82, 87, 88, 179, 212, 213]. Множественное крэйзообразование в этих системах не наблюдалось. Локальное образование крэйз может иметь место как составляющая процесса разрушения перед надрезом или бегущей трещиной, но не является существенным механизмом энергопоглощения.

Поведение при разрушении сверхпрочных полимеров описывается через S-образную зависимость энергии разрушения от температуры (см. рис. 25.1). В частности, температура хрупко-вязкого перехода является критическим параме-

тром. При сдвиге T_{bd} в сторону низких температур энергия разрушения при низких температурах увеличивается. Эта энергия связана преимущественно с деформацией в области надреза до зарождения трещины. Было предположено, что T_{bd} является температурой, при которой энергия разрушения связана с критической степенью деформации [13, 14]. После пластической деформации во время инициирования зарождается острая трещина, но условия таковы, что по-прежнему остается возможным течение впереди трещины. Концентрация каучука оказывает сильное влияние на легкость течения при данных условиях. Наблюдались три основных типа деформации: процесс хрупкого разрушения, процесс пластического разрушения при низких скоростях испытания и процесс пластического разрушения при высоких скоростях испытания.

Процесс хрупкого разрушения смесей кристаллических полимеров характеризуется очень высокой скоростью разрушения, порядка 400–500 м/с для смесей ПА и ПП. В этом процессе разрываются цепи, и было предположено, что образуется мономолекулярный слой расплава [21]. Вблизи поверхности разрушения имеется тонкий слой кавитированных частиц, которые располагаются как показано на рис. 25.34, *a*.

Пластическое разрушение при низкой скорости испытания усиливается при увеличении скорости испытания. На пластической стадии при скорости нагружения 10^{-4} м/с скорость распространения трещины может быть очень низкой, ниже 10^{-2} м/с. Средняя скорость трещины зависит от скорости испытания. Как показано на рис. 25.34, *b*, деформация образца концентрируется в толстом кавитированном слое (I), а следующий слой (II), расположенный ближе к поверхности разрушения, сильно деформирован. В слое у поверхности разрушения толщиной 50 мкм возможна ненулевая степень вытяжки. Хотя испытания проводятся на низкой скорости, процесс не является изотермическим. При высоких скоростях испытания (выше 10^{-5} м/с) значительное повышение температуры в зоне разрушения, в 3 мм от поверхности, наблюдалось с помощью инфракрасной томографии (см. рис. 25.26) [17]. Можно думать, что температура в 50-микронном слое вблизи поверхности разрушения заметно выше. При высоких скоростях испытания хрупкопластичный переход не является непрерывным, то есть образец разрушается либо по хрупкому, либо по пластическому механизму. Зона кавитации имеет большую толщину, и можно выделить три слоя (рис. 25.34, *c*): слой толщиной 1–2 мм с круглыми кавитированными частицами (I); сильно деформированный слой (II); слой вблизи поверхности разрушения, где имеет место релаксация деформированной структуры (III) [18]. Релаксация высокоориентированного материала имеет место при высоких температурах. Релаксационный слой имеет толщину 3–5 мкм [59] в ПА и 10–25 мкм в ПП [151]. Образование релаксационного слоя сопровождается увеличением энергии разрушения. Пластическая деформация при высокой скорости испытания является процессом, сопровождаемым термическим затуплением.

Температура T_{bd} смесей зависит как от размера частиц, так и от концентрации каучука. Для ПА-каучуковых смесей была найдена хорошая корреляция между T_{bd} и межчастичным расстоянием (по данным тестов Изода с надрезом) [13, 49]. Однако эта корреляция не проявляется для смесей ПА–каучук, содержащих частицы ка-

учука с включениями [187]. Для смесей ПА и ПП при низкой скорости испытания T_{bd} не является независимой от размера частиц, и, таким образом, не коррелирует с межчастичным расстоянием [32, 191]. Связь с межчастичным расстоянием, полученная по данным тестов Изода с надрезом, не проявляется также для смесей ПП–ЭПР [32]. Таким образом, очевидно, что модель на основе межчастичного расстояния может описать лишь немногие эффекты, связанные с размером частиц.

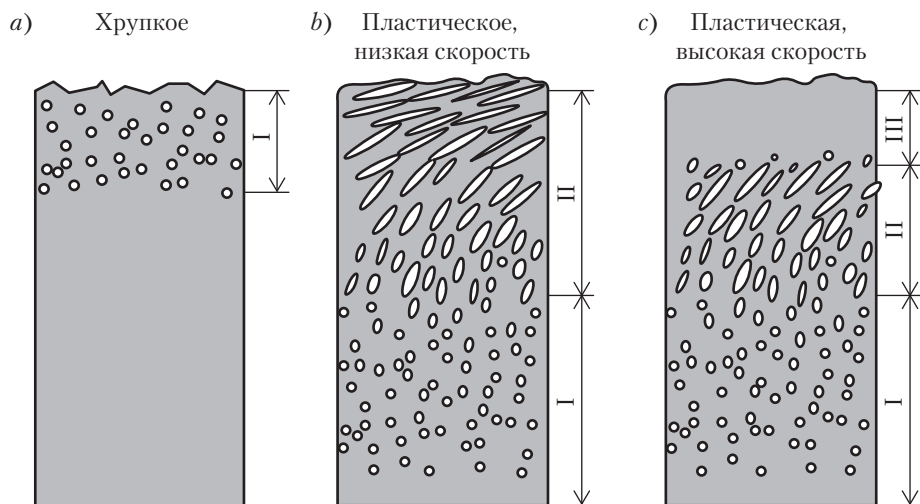


Рис. 25.34. Схематическое представление структуры зоны побеления при следующих условиях: а) — хрупкое разрушение; б) — пластическое разрушение при низких скоростях испытания; в) — пластическое разрушение при высоких скоростях испытания

IX. Литература

1. C.B. Bucknall, *Adv. Polym. Sci.*, 27, 121 (1978).
2. A.M. Donald and E.J. Kramer, *J. Mat. Sci.*, 17, 1765 (1982).
3. F. Ramsteiner and W. Heckmann, *Polym. Commun.*, 26, 199 (1985).
4. A.F. Yee and R.A. Pearson, *J. Mat. Sci.*, 21, 2462 (1986).
5. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 335 (1987).
6. R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, and J. Schuijjer, *Polymer*, 30, 71 (1989).
7. K. Dijkstra, A. van der Wal, and R.J. Gaymans, *J. Mat. Sci.*, 29, 3489 (1994).
8. Y. Ijichi, T. Kojima, Y. Susuki, T. Nishio, M. Kakugo, and Y. Amemiya, *Macromol.*, 26, 829 (1993).
9. G.-M. Kim, G.H. Michler, M. Gahleitner, and J. Fiebig, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1391 (1996).
10. K. Dijkstra and G.H. ten Bolsher, *J. Mat. Sci.*, 29, 4286 (1994).
11. A. Lazzeri and C.B. Bucknall, *Polymer*, 36, 2895 (1995).

12. K. Dijkstra, H. Wevers, and R.J. Gaymans, *Polymer*, 35, 323 (1994).
13. S. Wu, *Polymer*, 26, 1855 (1985).
14. F. Speroni, E. Castoldi, P. Fabbri, and T. Casiraghi, *J. Mat. Sci.*, 24, 2165 (1989).
15. I.M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
16. E. Orwan, *Rept. Prog. Phys.*, 12, 185 (1949).
17. A. Van der Wal and R.J. Gaymans, «PP-EPDM Blends No. 3», *Polymer*, 40, 6045 (1999).
18. K. Dijkstra, J. ter Laak, and R.J. Gaymans, *Polymer*, 35, 315 (1994).
19. B.A. Crouch and D.D. Huang, *J. Mat. Sci.*, 29, 861 (1994).
20. T. Ricco and A. Pavan, *Angew. Makromol. Chemie*, 201, 23 (1992).
21. P.S. Leever, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2296 (1996).
22. T. Vu-Khahn, *Polymer*, 29, 979 (1988).
23. J.G. Williams, *Fracture Mechanics of Polymers*, Ellis-Horwood, Chichester, England, 1984.
24. D.D. Huang and J.G. Williams, *J. Mat. Sci.*, 22, 2503 (1987).
25. R.J. Gaymans, R.J.M. Borggreve, and A.J. Oostenbrink, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 38, 125 (1990).
26. A.J. Oshinski, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 268 (1992).
27. A.J. Oshinski, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 37, 4919 (1996).
28. P. Gali and J.C. Haylock, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 63, 19 (1992).
29. A.J. Oostenbrink, L.J. Molenaar, and R.J. Gaymans, *PRI Polymer Blends*, Plastics and Rubber Institute, London, Cambridge, 1990, p. 3.
30. A. Van der Wal, J.J. Mulder, J. Oderkerk, and R.J. Gaymans, *Polymer*, 39, 6781 (1998).
31. A.J. Oshinski, H. Keskkular, and D.R. Paul, *Polymer*, 37, 4891 (1996).
32. A. van der Wal, A.J.J. Verheul, and R.J. Gaymans, «PP-EPDM Blend 4», *Polymer*, 40, 6057 (1999).
33. A. van der Wal, J.J. Mulder, R. Nijhof, and R.J. Gaymans, «PP-EPDM Blend 2», *Polymer*, 40, 6031 (1999).
34. B.N. Epstein, U.S. Patent 4,174,358 (to E.I. duPont) (1979).
35. M. Abbate, V. Di Liello, E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, and G. Scarinzi, *Polymer*, 33, 2940 (1992).
36. R.J.M. Borggreve and R.J. Gaymans, *Polymer*, 30, 63 (1989).
37. P. Marechal, G. Coppens, R. Legras, and J.-M. Dekoninck, *J. Polym. Sci.*, 33, 757 (1995).
38. Y. Takeda, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 3394 (1992).
39. B. Majumdar, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.*, 32, 1386 (1994).
40. E. Hage, W. Hale, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 38, 3237 (1997).
41. A.J. Brady, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 35, 3665 (1994).
42. F.S. Mazer, Ph.D. Dissertation, Cranfield Inst. of Technology, 1991.
43. R.J. Gaymans and J.W. van der Werff, *Polymer*, 35, 3658 (1994).
44. K. Udipi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 117 (1988).
45. A.J. Kinloch and R.J. Young, *Fracture Behaviour of Polymers*, Elsevier Applied Science, London, 1985.
46. K. Friedrich, *Adv. Polym. Sci.*, 91–92, 353 (1990).
47. K. Dijkstra and R.J. Gaymans, *J. Mat. Sci.*, 29, 3231 (1994).
48. S. Cimmino, F. Coppola, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconinco, C. Mancarella, E. Martuscelli, and G. Ragosta, *Polymer*, 27, 1874 (1986).

49. R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, J. Schuijjer, and J.F. Ingen Housz, *Polymer*, 28, 1489, (1987).
50. R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, and A.R. Luttmer, *Macromol. Symp.*, 16, 195, (1988).
51. R.J.M. Borggreve and R.J. Gaymans, *Polymer*, 29, 1441 (1988).
52. R.J. Gaymans, R.J.M. Borggreve, and A.B. Spoelstra, *J. Polym. Sci.*, 37, 479 (1989).
53. R.J.M. Borggreve and R.J. Gaymans, *Polymer*, 30, 78 (1989).
54. R.J. Gaymans and R.J.M. Borggreve, «Toughening Mechanism in Polyamide-Rubber Blends», in *Contemporary Topics of Polymer Science*, Vol. 6, B.M. Culbertson (ed.), Plenum, New York, 1989, p. 461.
55. R.J. Gaymans and K. Dijkstra, *Polymer*, 31, 971 (1990).
56. B. Majumdar, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.*, 32, 2127 (1994).
57. D. Neuray and K.-H. Ott, *Angew. Makromol. Chemie.*, 98, 213 (1981).
58. K. Dijkstra and R.J. Gaymans, *Polymer*, 35, 332 (1994).
59. H. Janik, R.J. Gaymans, and K. Dijkstra, *Polymer*, 36, 4203 (1995).
60. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 36, 4587 (1995).
61. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 36, 4605 (1995).
62. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 36, 4621 (1995).
63. M. Lu, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1467 (1996).
64. M. Lu, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1175 (1995).
65. M. Lu, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 34, 1874 (1993).
66. A.J. Oshinski, H. Keskkular, and D.R. Paul, *Polymer*, 37, 4909 (1996).
67. Y. Kayano, H. Keskkular, and D.R. Paul, *Polymer*, 38, 1885 (1997).
68. N. Billon and J.M. Haudin, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 1761 (1997).
69. A. Mamat, T. Vu-Khanh, P. Cigana, and B.D. Favis, *J. Polym. Sci.*, 35, 2583 (1997).
70. R. Hosti-Miettinen and J. Seppala, *J. Polym. Eng. Sci.*, 32, 868 (1992).
71. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 33, 1751 (1995).
72. S.N. Sathe, S. Devi, G.S. Rao, and K.V. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 97 (1996).
73. D.M. Otterson, B.H. Kim, and R.E. Lavengood, *J. Mat. Sci.*, 26, 1478 (1991).
74. V.J. Triacca, S. Ziaee, J.W. Barlow, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 32, 1401 (1991).
75. B.K. Kim and S.J. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 357 (1991).
76. J.C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 26, 807 (1988).
77. B.N. Epstein, U.S. Patent 4,172,895 (to E.I. duPont) (1979).
78. E.A. Flexman, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 564 (1979).
79. S. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 21, 699 (1983).
80. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 549 (1988).
81. D.W. Gilmore and M.J. Modic, *J. Soc. Plast. Eng. ANTEC*, 47, 1371 (1989).
82. C.B. Bucknall, P.S. Heather, and A. Lazzeri, *J. Mat. Sci.*, 16, 2255 (1989).
83. D.F. Lawson, W.L. Hergenrother, and M.G. Matlock, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 2331 (1990).
84. M.J. Modic and L.A. Pottick, *Plast. Eng.*, 7, 39 (1991).
85. Y. Takeda, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 3173 (1992).
86. C.J. Wu, J.F. Kuo, C.Y. Chen, and E. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1695 (1994).
87. O.K. Muratoglu, A.S. Argon, R.E. Cohen, and M. Weinberg, *Polymer*, 36, 921 (1995).

88. O.K. Muratoglu, A.S. Argon, R.E. Cohen, and M. Weinberg, *Polymer*, 36, 4771 (1995).
89. O.K. Muratoglu, A.S. Argon, R.E. Cohen, and M. Weinberg, *Polymer*, 36, 4787 (1995).
90. C.E. Scott and C.W. Macosko, *Int. Polym. Process.*, 10, 36 (1995).
91. S.V. Nair, A. Subramaniam, and L.A. Goettler, *J. Mat. Sci.*, 32, 5335 (1997).
92. S.V. Nair, A. Subramaniam, and L.A. Goettler, *J. Mat. Sci.*, 32, 5347 (1997).
93. D.J. Hourston and S. Lane, «Toughened Polyester and Polycarbonates», in *Rubber Toughened Engineering Plastics*, A.A. Collyer (ed.), Chapman & Hall, London, 1994, Ch. 8.
94. M. Okamoto, K. Shiomi, and T. Inoue, *Polymer*, 35, 4618 (1994).
95. F. Polato, *J. Mat. Sci.*, 20, 1455 (1985).
96. D.J. Hourston, S. Lane, and H.X. Zhang, *Polymer*, 36, 3051 (1995).
97. T.-K. Kang, Y. Kim, G. Kim, W.-J. Cho, and C.-S. Ha, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 603 (1997).
98. M. Hert, *Angew. Makromol. Chemie.*, 196, 89 (1992).
99. R.M. Hosti-Miettinen, M.T. Heino, and J.V. Sappala, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 573 (1995).
100. P. Laurienzo, M. Malinconico, E. Martuscelli, and G. Volpe, *Polymer*, 30, 835 (1989).
101. A. Cecer, R. Greco, G. Ragosta, and G. Scarinzi, *Polymer*, 31, 1239 (1990).
102. H. Kanai, A. Auerbach, and A. Sullivan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 527 (1994).
103. C.J.G. Plummer, *Macromol. Phys.*, 197, 2047 (1996).
104. I.A. Abu-Isa, C.B. Jaynes, and J.F. O'Gara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1957 (1996).
105. M. Penco, M.A. Pastorino, E. Occhiello, F. Garbassi, R. Braglia, and G. Giannotta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 329 (1995).
106. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekker, and V.H. Watkins, *J. Mat. Sci.*, 23, 1219 (1988).
107. M.E.J. Dekker, S.Y. Hobbs, and V.H. Watkins, *J. Mat. Sci.*, 23, 1225 (1988).
108. M. Okamoto, Y. Shimodu, T. Kojima, and T. Inoue, *Polymer*, 34, 4868 (1993).
109. J. Wu and Y.-W. Mai, *J. Mat. Sci.*, 28, 6167 (1993).
110. C.M. Benson and R.P. Burford, *J. Mat. Sci.*, 30, 573 (1995).
111. P.-C. Lee, W.-F. Kuo, and F.-C. Chang, *Polymer*, 35, 5641 (1994).
112. C.J. Chou, K. Vijayan, D. Kirby, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Mat. Sci.*, 23, 2521 (1988).
113. J.-P. Meyer, *Kunststoffe*, 85, 9 (1995).
114. M. Penco, M.A. Pastorino, E. Occhiello, F. Garbassi, R. Braglia, and G. Giannotta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 329 (1995).
115. V. Tanrattanakul, W.G. Perkins, F.L. Massey, A. Moet, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Mat. Sci.*, 32, 4749 (1997).
116. W.D. Cook, T. Zhang, G. Moad, G. Van Deipen, F. Cser, B. Fox, and M. O'Shea, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1699 (1996).
117. W.D. Cook, G. Moad, B. Fox, G. Van Deipen, T. Zhang, F. Cser, and L. McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1709 (1996).
118. S.S. Morye and D.D. Kale, *J. Polym. Mat.*, 13, 217 (1996).
119. K. Yokoyama, Y. Fujita, N. Higashida, and T. Inoue, *Makromol. Chemie*, 83, 157 (1994).
120. D.L. Wilfong, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Mat. Sci.*, 30, 587 (1995).
121. J. Karger-Kocsis, *Polypropylene Structure and Properties*, Vol. 2, Chapman Hall, London, 1995.
122. T. Laus, *Angew. Makromol. Chemie*, 60/61, 87 (1977).
123. F. Ramsteiner, *Polymer*, 20, 839 (1979).
124. J. Karger-Kocsis, A. Kallo A. Szafner, G. Bodor, and Zs. Senyei, *Polymer*, 20, 37 (1979).

125. J. Karger-Kocsis, L. Kiss, and V.N. Kuleznev, *Acta Polymer.*, 33, 14 (1982).
126. K.C. Dao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4799 (1982).
127. L. D'Orazio, R. Greco, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Ragosta, and C. Silvestre, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 536 (1982).
128. B.Z. Jang, R.D. Uhlmann, and J.B. Vander Sande, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2485 (1985).
129. B.Z. Jang, R.D. Uhlmann, and J.B. Vander Sande, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3409 (1984).
130. B.Z. Jang, R.D. Uhlmann, and J.B. Vander Sande, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 4377 (1984).
131. R. Greco, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Ragosta, and Y. Jinghua, *Polymer*, 28, 1929 (1987).
132. D.L. Faulkner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 467 (1988).
133. B. Pukanszky, F. Tudos, A. Kallo, and G. Bodor, *Polymer*, 30, 1407 (1989).
134. V. Choudhary, H.S. Varma, and I.K. Varma, *Polymer*, 32, 2534 (1991).
135. F. Ramsteiner, *Acta Polym.*, 42, 584 (1991).
136. W.-Y. Chiang, W.-D. Yang, and B. Pukanszky, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 641 (1992).
137. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Sticotti, and P. Massari, *Polymer*, 34, 3671 (1993).
138. K. Hayashi, T. Morioka, and S. Toki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 411 (1993).
139. M. Ishikawa, M. Sugimoto, and T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1495 (1996).
140. G.H. Michler, *Kunststoff-Mechanik: Morphologie, Deformationen, und Bruchmechanismen*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992.
141. F.M. Mirabella, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 1205 (1994).
142. S. Norzalia, B. Surani, and M.Y. Ahmad Fuad, *J. Elastom. Plast.*, 26, 183 (1994).
143. G. Snoopy, J. Reethamma, T. Sabu, and K.T. Varughese, *Polymer*, 36, 4405 (1995).
144. R.C. Cieslinski, H.C. Silvis, and D.J. Murray, *Polymer*, 36, 1827 (1995).
145. T. Nomura, T. Nishio, T. Fujii, J. Sakai, M. Yamamoto, A. Uemura, and M. Kakugo, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1261 (1995).
146. E.P. Moore, Jr. and O.H. Cincinnati, in *Polypropylene Handbook*, Vol. XIX, C. Jaar (ed.), Hanser-Gardner Publications, Munchen, Germany, 1996, p. 419.
147. Y. Yokoyama and T. Ricco, *Plastics, Rubber, and Composites*, 25, 417 (1996).
148. S.C. Tjong, W.D. Li, and R.K.Y. Li, *Polym. Bull.*, 38, 721 (1997).
149. Z. Zhang, D.S. Chiu, and G.G. Siu, *J. Reinf. Plast. and Comp.*, 16, 603 (1997).
150. L. Li, L. Chen, P. Bruin, and M.A. Winnik, *J. Polym. Sci.*, 35, 979 (1997).
151. A. van der Wal and R.J. Gaymans, «Polypropylene-Rubber Blends 5», *Polymer*, 40, 6067 (1999).
152. T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 723 (1994).
153. T. Inoue and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1113 (1995).
154. T. Inoue and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1443 (1996).
155. D.J. Lohse, L.J. Fetters, M.J. Doyle, H.-C. Wang, and C. Kow, *Macromolecules*, 26, 3444 (1993).
156. D. Yank, B. Zhang, Y. Yang, Z. Fang, G. Sun, and Z. Feng, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 612 (1984).
157. S.C. Tjong, W.D. Li, and R.K.Y. Li, *Polym. Bull.*, 38, 721 (1997).
158. A.J. Thinker, *Sagamore Army Res. Conf. Proc. 155, CA*, 107, 24140Z (1987).
159. E.A. Flexman, *ACS Polym. Prep.*, 29, 189 (1988).

160. H.-Q. Xie, D.-S. Feng, and J.-S. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 329 (1997).
161. F. Kloos, *Angew. Makromol. Chemie*, 133, 1 (1985).
162. C.J.G. Plummer, Ph. Beguelin, and H.-H. Kausch, «High Strain-Rate Mechanical Properties of Polyoxymethylene», in *Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*, J.G. Williams and A. Pavan (eds.),ESIS Publication 19, Mechanical Engineering Publication Limited, London, 1995, p. 265.
163. L.H. Wadhwa, T.L. Dolce, and H.L. La Nieve, *SPERetec, Columbus, Ohio*, December 12 (1985).
164. E.A. Flexman, Jr., U.S. Patent 4,804,716 (to DuPont) (1989).
165. K. Kurz and K. Witar, *Kunststoffe*, 86, 1852 (1996).
166. W. Browstow and R.P. Corneliussen, *Failure of Plastics*, Hanser Verlag, Berlin, 1987.
167. J.-H. Haudin, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semicrystalline Materials*, B. Escaig and C. G'Sell (eds.), Publ. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1982.
168. H.H. Kausch and J.G. Williams, «Fracture and Fatigue», in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1985, p. 328.
169. D.W. Hadley and I.M. Ward, «Mechanical Properties», in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd Ed., Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1985, p. 379.
170. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 753 (1990).
171. R.J. Young, *Mater. Forum*, 11, 210 (1988).
172. S. Wu, C.P. Bosnyak, and K. Seheanobish, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 2209 (1997).
173. A. Lazzeri and C.B. Bucknall, *J. Mat. Sci.*, 28, 6799 (1993).
174. E.J. Kramer and L.L. Berger, *Adv. Polym. Sci.*, 91/92, 1 (1990).
175. B. Hartmann and R.F. Cole, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 65 (1985).
176. R. Bagheri and R.A. Pearson, *Polymer*, 36, 4883 (1995).
177. D.I. Collias, D.G. Baird, and R.J.M. Borggreve, *Polymer*, 35, 3978 (1994).
178. A.C. Steenbrink and E. Van der Giessen, *J. Eng. Mat. Technol.*, 119, 256 (1997).
179. R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, and H.M. Eichenwald, *Polymer*, 30, 78 (1989).
180. S.Y. Hobbs and M.E.J. Dekker, *J. Mat. Sci.*, 24, 1316 (1989).
181. H.-J. Sue and A.F. Yee, *J. Mat. Sci.*, 24, 1447 (1989).
182. H. Breuer, F. Haaf, and J. Stabenow, *J. Maromol. Sci., Phys.*, B14, 387 (1977).
183. R.J.M. Smit, «Toughness of Hetrogeneous Polymeric Systems», Ph.D. Thesis, Technical University of Eindhoven, 1998.
184. A.C. Steenbrink, V.M. Litvinov, and R.J. Gaymans, *Polymer*, 39, 4817 (1998).
185. D. Dompas and G. Groeninckx, *Polymer*, 35, 4743 (1994).
186. D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, and M. Kadokura, *Polymer*, 35, 4750 (1994).
187. A.J. Oshinski, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 284 (1992).
188. A.N. Gent and D. Tompkins, *J. Polym. Sci.*, A-2, 1483 (1969).
189. A.N. Gent, *Rubber Chem. Technol.*, 63, 949 (1990).
190. D.D. Huang and B.A. Wood, *ACS PMSE*, 67, 629 (1992).
191. R.J. Gaymans, K. Dijkstra, and M.H. ten Dam, «Ductile-to-Brittle Transitions in Blends of Polyamide-6 and Rubber», in *Toughening of Plastics II: ACS Advances in Chemistry*, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), No. 252, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, Ch. 20, p. 303.

192. A.Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 53, 141 (1980).
193. H. Liang, W. Jiang, J. Zang, and B. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 505 (1996).
194. C.B. Bucknall, H.H. Yang, and X.C. Zhang, «Effects of Rubber Cross-Link Density on Deformation Kinetics in HIPS», in *Polymat '94, Mat. Inst.*, London, September 1994, p. 673.
195. R.A. Bubeck, D.J. Buckley, Jr., E.J. Kramer, and H.R. Brown, *J. Mat Science*, 26, 6249 (1991).
196. R.A. Pearson, H.R. Azimi, R. Bagheri, J. Qian, and Y.-C. Huang, *Deformation and Yield and Fracture of Polymers*, Materials Institute, Cambridge, 1997, p. 175.
197. S. Datta and D.J. Lohse, *Polymer Compatibilizers*, Soho Press, Inc., New York, 1996.
198. P.H.M. Ellemans, J.G.M. Van Grisbergen, and H.E.H. Meijer, «Morphology of the Model System Polystyrene/Polyethylene», in *Integration in Polymer Science and Technology*, Vol. 2, P.J. Lemstra and L.A. Kleintjes (eds.), Elsevier, London, 1988, p. 261.
199. J.F. Knott, *Fundamentals of Fracture Mechanics*, Butterworth-Heinemann, London, 1979, p. 1.
200. P.S. Levers, M. Douglas, M. Chong, and J.G. Williams, *Deformation and Yield and Fracture of Polymers*, Materials Institute, Cambridge, 1997, p. 106.
201. Ph. Beguelin and H.H. Kauch, «A technique for Studying the Fracture of Polymers from Low to High Loading Rates», in *Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*, J.G. Williams and A. Pavan (eds.), ESIS Publication 19, Mechanical Engineering Publication Limited, London, 1995, p. 3.
202. J.G. Williams and S. Hashemi, *Polymer Blends and Mixtures*, Kluwer Academic, Amsterdam, 1995.
203. B.A. Crouch and D.D. Huang, «Impact Testing of Polymers Using the J-Integral Technique», in *Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*, J.G. Williams and A. Pavan (eds.), ESIS Publication 19, Mechanical Engineering Publication Limited, London, 1995, p. 225.
204. S.G. Larsson and A.J. Carlsson, *J. Mech. Phys. Solids*, 21, 263 (1973).
205. P.S. Leever and R.E. Morgan, *Eng. Fract. Mech.*, 52, 999 (1995).
206. P.S. Leever, *Int. J. of Fract.*, 73, 109 (1995).
207. Y.K. Godovsky, *Thermal Properties of Polymers*, Springer, Berlin, 1992, Chs 7 and 8.
208. C.B. Bucknall and D.G. Street, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 1311 (1986).
209. C. Verpy, J.-L. Gacougnolle, A. Dragon, B. Bourchet, A. Chesneau, F. Cozze, and A. Vanlerberghe, «The Origin of the Embrittlement of a Ductile Polymer by a Brittle Thin Coating», in *Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*, J.G. Williams and A. Pavan (eds.), ESIS Publication 19, Mechanical Engineering Publication Limited, London, 1995, p. 233.
210. E.A. Flexman, «Impact Behavior of Nylon-66 Compositions: Ductile-Brittle Transitions», *Proc. Int. Conf. on Toughening of Plastics*, PRI, London, July 1978, p. 14.
211. G.-M. Kim and G.H. Michler, *Deformation and Yield and Fracture of Polymers*, Materials Institute, Cambridge, 1997, p. 486.
212. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mat. Sci.*, 21, 2475 (1986).
213. D.S. Parker, H.J. Sue, J. Huang, and A.F. Yee, *Polymer*, 31, 2267 (1990).

26. Упрочнение эпоксидных смол

А.Ф. Йи, Дж. Дю, М.Д. Тулисс

I. Введение

Термореактивные пластики (реактопласты) являются высокосшитыми полимерами с трехмерной молекулярной структурой. Сетчатая структура ведет к высокой жесткости, высокой прочности и хорошей теплостойкости и стойкости к действию растворителей. Эти прекрасные свойства означают, что реактопласты часто являются наиболее предпочтительными инженерными полимерами для применения в строительстве. Например, реактопласты широко используются как адгезивы и как матричные материалы в различных композитах, находящих применение в широком диапазоне применений — от аэрокосмических до стоматологических. Однако реактопласты имеют один большой недостаток, проистекающий из их сетчатой структуры: они имеют низкую ударную стойкость и низкое сопротивление зарождению трещин. Соответственно, предпринимались большие усилия для улучшения ударопрочности реактопластов с сохранением их привлекательных свойств. Один из подходов к упрочнению реактопластов заключается в добавлении частиц другой полимерной фазы, такой как каучуки или термопласты. За последние десятилетия в этом направлении были достигнуты заметные успехи.

Эпоксидные смолы относятся к наиболее прочным реактопластам. Они образуются из низкомолекулярных соединений, называемых «эпоксидными смолами», и содержащих в своей структуре две или более эпоксидные группы (оксирановые кольца). Сшитые эпоксидные смолы получают «реакцией отверждения». В этом процессе эпоксидные группы жидкого прекурсора могут реагировать с подходящим отверждающим агентом с образованием трехмерной структуры. Отвердители — это органические соединения с двумя или четырьмя функциональными группами, которые действуют через раскрытие оксирановых колец. Иначе раскрытие колец достигается добавлением катализатора. Благодаря разнообразию доступных эпоксидных смол, отверждающих агентов и процедур отверждения, которые можно использовать в различных сочетаниях, существует огромное число смол

с различными свойствами. Эта изменчивость является причиной того, что эпоксидные смолы являются наиболее широко применяемым в строительстве классом реактопластов. Соответственно большая часть исследований по повышению ударной вязкости реактопластов сосредоточена на эпоксидных смолах [1–50]. В этой области достигнуто относительно хорошее понимание проблемы и предложено несколько механизмов упрочнения.

Упрочнение каучуком — наиболее хорошо изученный путь улучшения свойств. Упрочненные каучуком эпоксидные смолы обычно получают механическим смешением жидкого каучука и жидкой эпоксидной смолы до образования однородного раствора. Когда этот раствор застывает, частицы каучука образуют вторую фазу. Известно, что можно получить очень значительное упрочнение (иногда на порядок величины) добавлением лишь небольшого количества каучука. Сейчас все согласны с тем, что в случае эпоксидной смолы с ее значительной собственной пластичностью первичным механизмом упрочнения является сдвиговое течение матрицы, которое облегчается в присутствии частиц каучука. Однако модифицированные каучуком эпоксидные смолы часто страдают от заметной потери в модуле, а иногда и прочности. Кроме того, повышение ударной вязкости каучуком эффективно только для смол с низким уровнем сшивки и, следовательно, с высоким уровнем собственной пластичности.

Относительно недавно было обнаружено, что значительное увеличение ударной вязкости достигается добавлением в смолу подходящего жесткого термопласта. Этот подход, имеющий большой потенциал дальнейшего развития, был изначально стимулирован желанием повысить ударную вязкость высокосшитых смол, которые этому трудно поддаются, сохранив прочность и модуль исходной эпоксидной смолы. При обработке этих смол термопласт растворяется в жидкой эпоксидной смоле. Затем он выделяется при отверждении посредством нуклеации и роста или спинодального расслаивания и образует частицы второй фазы или сонепрерывную структуру. Также можно просто примешивать термопласт в виде частиц к смоле. Механизм перекрывания трещин заключается в пластической деформации второй фазы и является основным механизмом повышения ударной вязкости. Однако следует отметить, что сонепрерывные структуры, которые обычно формируются при добавлении больших количеств термопластичного модификатора, могут отрицательно влиять на другие привлекательные свойства материала, такие как модуль и стойкость к растворителям, даже если при этом ударная вязкость существенно улучшается.

Проделанная работа по развитию двух указанных методов повышения ударной вязкости подробно изложена в этой главе; составы таких смесей рассмотрены в главе 13. Наш обзор мы начнем с описания деформационных и прочностных свойств немодифицированных эпоксидных смол. Затем последует подробное описание основ деформационного и прочностного поведения модифицированных смол, количественное рассмотрение механизмов упрочнения, предложенных для эпоксидных смол, и, наконец, будут описаны некоторые количественные модели упрочнения. Также в главе представлены детали некоторых недавних разработок в области модифицированных каучуком эпоксидных смол.

II. Деформация и разрушение немодифицированных эпоксидных смол

Как упоминалось выше, благодаря своим замечательным свойствам эпоксидные смолы широко используются в инженерно-строительных применениях. Однако подавляющее большинство эпоксидных смол являются хрупкими материалами, которые нуждаются в повышении ударной вязкости. Подробное знание деформационного и прочностного поведения немодифицированных эпоксидных смол необходимо для понимания механизмов упрочнения и очень важно для достижения оптимального поведения упрочненных смол.

A. Деформационное поведение немодифицированных эпоксидных смол

В испытаниях на растяжение при небольших тестовых скоростях чистые эпоксидные смолы при относительно низких температурах разрушаются при очень малых деформациях до предела текучести, тогда как при приближении температуры испытания к температуре стеклования, T_g они текут перед разрушением, но без шейки и последующей холодной вытяжки [51]. Изначально считалось, что основным механизмом разрушения при низкотемпературном растяжении является крэйзинг [52]. Однако сомнения в образовании крэйз в эпоксидных смолах впервые были высказаны Крамером [53]. Он показал, что возникновение крэйз зависит от плотности зацеплений, в частности, крэйзинг подавляется в полимерах с высокой плотностью зацеплений. Поэтому крэйзы, практически, не могут образоваться в эпоксидных смолах из-за высокой плотности сшивания. Сейчас общепринято, что причиной разрушения при растяжении является образование трещин. Однако стоит отметить, что «крэйзоподобная» структура недавно наблюдалась в реактопластах с относительно низкими плотностями сшивания [54].

Напротив, немодифицированные эпоксидные смолы в испытаниях на сжатие обычно показывают течение даже при относительно низких температурах [55, 56]. Поэтому течение чистых эпоксидных смол обычно изучается в испытаниях на сжатие. Схематический пример типичной кривой напряжение-деформация при одноосном сжатии показан на рис. 26.1. Можно видеть, что эта кривая для немодифицированной эпоксидной смолы очень похожа на таковую для других стеклообразных полимеров. Как правило, имеется начальный линейный ход, за которым следует течение. Затем деформация сопровождается деформационным размягчением перед деформационным отверждением. Предел текучести часто определяется как максимальная точка, при которой пластическая деформация столь интенсивна, что последующее деформирование может происходить без увеличения напряжения. Характер течения может варьироваться от образования очень резких сдвиговых полос до диффузного сдвигового течения в зависимости от скорости испытания, температуры и термической предыстории образца. Лока-

лизованное формирование полос сдвига обычно доминирует при низких температурах и высоких скоростях.

Характер течения чистых эпоксидных смол обычно чувствителен к давлению, то есть предел текучести уменьшается с ростом гидростатического растяжения и увеличивается с гидростатическим сжатием. Эта зависимость часто описывается критерием Мизеса для зависящего от давления течения [57]. Кроме того, характер течения немодифицированных эпоксидных смол часто зависит также от скорости и температуры испытания, а именно, предел текучести увеличивается при увеличении скорости и при уменьшении температуры [55].

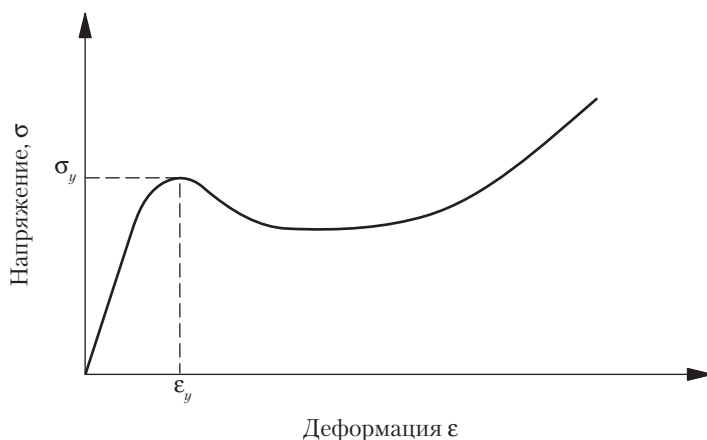


Рис. 26.1. Схематическое изображение кривой напряжение-деформация при одноосном сжатии эпоксидной смолы

Б. Поведение немодифицированных эпоксидных смол при разрушении

Поведение материала при разрушении можно адекватно описать в рамках механики разрушения. Более подробное рассмотрение этого вопроса имеется в главе 20. Поскольку чистые эпоксидные смолы обычно очень хрупкие и проявляют малую пластическую деформацию при разрушении, их поведение анализируется с помощью линейной упругой механики разрушения. В этом случае сопротивление разрушению, то есть ударная прочность, часто определяется через критическую деформацию — скорость высвобождения энергии G_c или критический коэффициент интенсивности напряжения K_c при условиях плоскостной деформации. Кроме того, ударная прочность материалов обычно измеряется в режиме I (открытом режиме) трещинообразования, поскольку этот режим наиболее важен с технической точки зрения, и материал в нем проявляет наиболее хрупкое поведение.

Ударная прочность немодифицированных эпоксидных смол при комнатной температуре сравнительно низкая, K_{Ic} намного ниже $1,0 \text{ МПа} \sqrt{\text{м}}$ или G_{Ic} порядка 100 Дж/м^2 [58, 59]. Хотя чистые смолы очень хрупкие, неупругая деформация в виде вязкоупругой и/или пластической деформации все же имеет место при разрушении. Этот вывод был сделан благодаря тому факту, что измеренная ударная прочность существенно превышает теоретическую оценку для чисто хрупкого разрушения [60]. Позже это было подтверждено фрактографическими исследованиями линий разрыва, хаотически расходящихся от фронта начальной трещины [61].

В немодифицированных эпоксидных смолах обычно наблюдается два режима распространения трещин при использовании стабильных методов, таких как тест на растяжение компактного образца и испытание двухконсольной балки: 1) нестабильное распространение типа «*stick-slip*»; 2) стабильное, непрерывное распространение [55, 58, 59]. Схематическое изображение типичных кривых нагрузка-смещение для двух режимов распространения трещины показано на рис. 26.2. Режим *stick-slip* часто наблюдается при низких скоростях или высоких температурах испытания. Этот режим объясняется возникновением затупления кончика трещины перед ее распространением из-за локально пластического растяжения. Непрерывный режим, напротив, наблюдается обычно при относительно высоких скоростях испытания или при низкой температуре. Этот режим связан с подавлением затупления трещины и специфической стабильной природой разрушения используемых образцов.

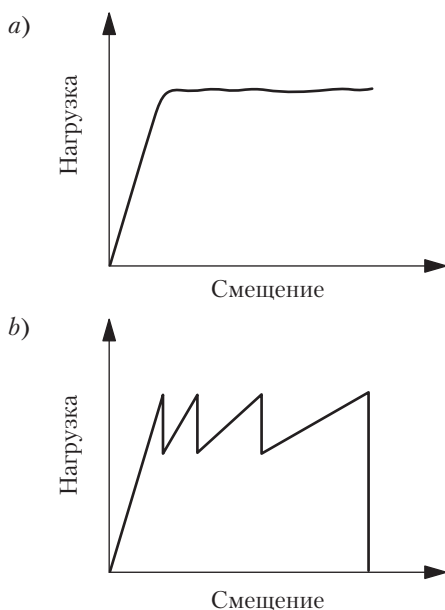


Рис. 26.2. Схематическое изображение типичных кривых нагрузка-смещение для распространения трещины в эпоксидных смолах в испытаниях образцов в виде скошенной двухконсольной балки; а) — стабильное, непрерывное распространение; б) — нестабильное распространение типа «*stick-slip*»

Стабильность трещинообразования в чистых эпоксидных смолах интенсивно исследовалось несколькими авторами [55, 62–66]. Один из подходов к пониманию этого процесса заключается в изучении влияния скорости испытания и температуры на стабильность трещины [55, 63, 66]. Ямини и Янг [55] показали, что различие между вязкостью разрушения при инициировании и при торможении уменьшается при увеличении скорости или уменьшении температуры. Отсюда, как говорилось выше, непрерывное распространение трещины обычно имеет место при относительно высоких скоростях или температурах, при которых вязкость разрушения при инициировании и при торможении примерно одинаковая. Другой подход состоит в изучении влияния скорости трещины на ее стабильность [62, 64, 65]. Май и Аткинс [62], а также Эндрюс и Стивенсон [64] показали, что ударная прочность некоторых эпоксидных смол уменьшается с увеличением скорости трещины. Отрицательная скорость изменения ударной прочности с увеличением скорости трещины рассматривалось как причина нестабильности трещины. Однако в более поздней работе Гледхилл и Кинлох [65] сообщали, что ударная прочность немного возрастает при увеличении скорости трещины при ее стабильном распространении. То есть в литературе имеются противоречивые сведения, касающиеся нестабильности трещины.

В. Итоги рассмотрения

Подводя итог, укажем, что характер компрессионного течения немодифицированных эпоксидных смол в целом зависит от скорости и температуры испытания и, кроме того, чувствителен к давлению. Чистые эпоксидные смолы, как правило, хрупкие, и они проявляют очень незначительную, высоколокализованную неупругую деформацию во время разрушения. В зависимости от скорости и температуры испытания может наблюдаться как нестабильное, типа *«stick-slip»*, так и стабильное, непрерывное распространение трещин. Нестабильность трещины, возможно, связана со специфической взаимозависимостью между ударной прочностью и скоростью трещины. К сожалению, эта взаимосвязь до сих пор однозначно не установлена.

III. Упрочнение эпоксидных смол каучуком

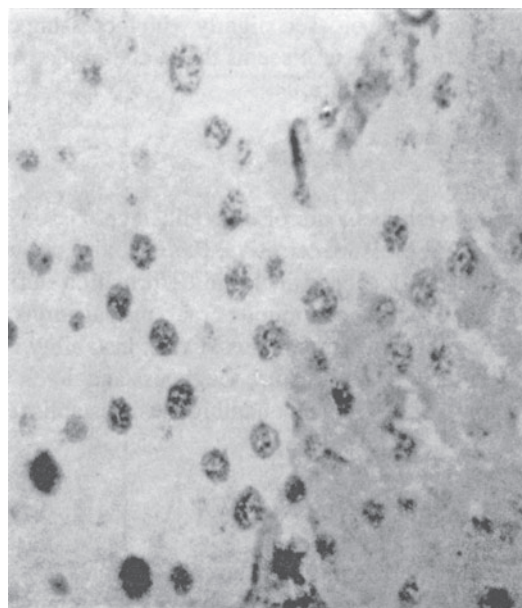
Технология повышения ударной вязкости с помощью каучука впервые стала применяться для упрочнения термопластичных полимеров в 1940-х гг. [67]. Наиболее хорошо известным примером является упрочнение ударопрочного полистирола (УПС). Значительное улучшение ударопрочности по сравнению с немодифицированным полистиролом достигается введением каучуковой фазы. Бакнелл и Смит [68] на основании своих наблюдений методом оптической микроскопии пришли к выводу, что роль равномерно диспергированных частиц каучука заключается в инициации крэйзообразования в полистирольной матрице. Кроме того, они предположили, что частицы каучука могут подобным же образом повышать ударную вязкость сшитых эпоксидных смол. Их проницательное предположение стимулировало проведение последующих исследований по упрочнению эпоксидных смол каучуком, хотя в дальнейшем

было показано, что каучуковые частицы вызывают сильное сдвиговое течение в матрице, а отнюдь не множественный крэйзинг. Упрочнение каучуком было начато исследователями компании *B.F. Goodrich* и первые работы были выполнены МакГэрри с сотр. [1–3] в конце 1960-х – начале 1970-х гг. С тех пор было проведено множество исследований [4–30], направленных на освещение проблемы повышения ударной вязкости эпоксидных смол, модифицированных каучуком.

А. Общий обзор проблемы

В первом исследовании МакГэрри с сотр. [1–3] жидкий бутадиеннитрильный сополимер с карбоксильными концевыми группами (*CTBN*) использовался для модификации эпоксидной смолы диглицидилэфир бисфенола А (*DGEBA*), отвержденной 2,4,6-три(диметиламиноэтил)фенолом. Хотя изучались и другие типы функционализированного каучука, *CTBN* был определен как наиболее эффективный, и поэтому данная система изучалась наиболее интенсивно. Каучук *CTBN* растворим в эпоксиде *DGEBA*, и простые каучуковые частицы микронного размера выпадают до гелирования при отверждении (рис. 26.3). Каучуковые частицы со структурой типа «салями» также формируются при определенных условиях отверждения. Ударная прочность возрастала на порядок величины как при увеличении содержания каучука (рис. 26.4), так и при увеличении его молекулярного веса (рис. 26.5). Этот эффект, однако, достигался только при крупных частицах каучука (не менее 0,3 мкм в диаметре), которые обладали хорошей адгезией к полимерной матрице. Упрочняющий эффект, по мнению МасГэрри с сотр., был связан с крэйзообразованием в эпоксидной матрице, поскольку вокруг кончика медленно растущей трещины возникало побеление [1]. Авторы также показали, что ударная вязкость модифицированных эпоксидных смол увеличивается при увеличении температуры испытания или уменьшении скорости испытания. Кроме того, они наблюдали, что эффект упрочнения мог быть стойким при низких температурах, при увеличении содержания бутадиена в каучуке. Также авторы отметили, что каучук *CTBN* не эффективен для повышения ударной вязкости эпоксидных смол с высокой плотностью сшивания.

Механизмы деформации упрочненных эпоксидных смол изучались как в одноосном, так и в двухосном напряженных состояниях [3]. Было предположено, что характер течения модифицированных смол может быть описан посредством критерия Мизеса, чувствительного к давлению. МакГэрри с сотр. предположили, что сдвиговое течение является главным деформационным механизмом для эпоксидных смол с мелкими частицами, тогда как крэйзообразование доминирует в смолах с крупными частицами. Микрокавитация и образование сдвиговых полос наблюдалось на поверхностях разрушения эпоксидных смол с крупными частицами. МакГэрри с сотр. также заметили, что размер полостей крупнее, чем размер частиц недеформированной смолы. Однако это наблюдение было неправильно интерпретировано как свидетельство крэйзинга в матрице. Хотя Бакнелл [67] позднее предложил рассматривать сдвиговой поток как дополнительный механизм упрочнения, образование крэйзов считалось главным механизмом [1–5] до тех пор, пока Йи с сотр. [10–15] не посеяли сомнения.



1 мкм

Рис. 26.3. Просвечивающая электронная микрофотография микроотомного окрашенного OsO_4 среза эпоксидной смолы *DGEBA*, модифицированной каучуком *CTBN* [1]

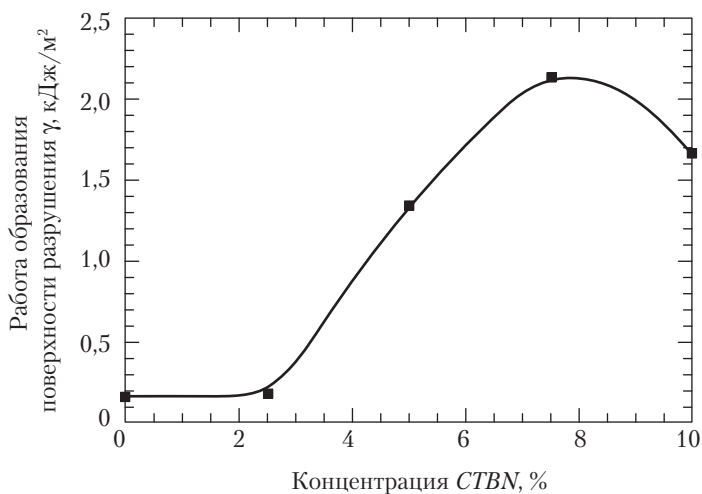


Рис. 26.4. Ударная прочность в зависимости от содержания каучука в эпоксидной смоле *DGEBA*, модифицированной *CTBN* [1]

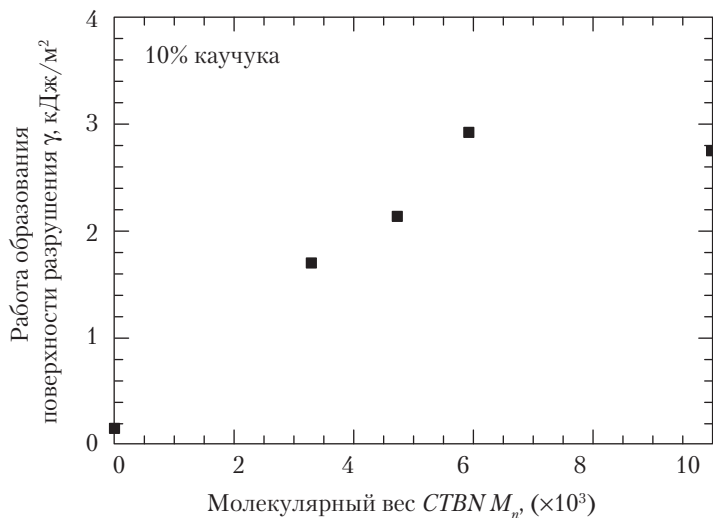


Рис. 26.5. Ударная прочность в зависимости от молекулярного веса каучука в эпоксидной смоле *DGEBA*, модифицированной *CTBN* [1]

Вместо механизма на основе крэйзообразования в матрице Кюнц-Дуглас с сотр. [6, 7] подчеркивали роль частиц каучука, а не эпоксидной матрицы, в повышении ударной вязкости. В их исследовании каучук *CTBN* использовался для упрочнения эпоксида *DGEBA*, отвержденного 4,4'-диаминодифенилметаном (ДДМ). Они наблюдали в оптическом микроскопе, что растянутые частицы каучука стягивали трещину и испытывали стабильный отрыв и разрыв при постоянно открытой трещине (рис. 26.6). Полости и выдвижение частиц, наблюдаемые на поверхности разрушения, рассматривались как свидетельство растяжения и отрыва каучука. На основании этих наблюдений Кюнц-Дуглас с сотр. предложили рассматривать перекрывание трещин частицами каучука в качестве основного механизма повышения ударной вязкости. Также они разработали количественную модель упрочнения, в основе которой лежала идея необратимой диссипации энергии при отрыве частицы. Они предсказали, что ударная вязкость должна возрастать с увеличением объемной доли и энергии отрыва частиц, и что она слабо зависит от размера частиц. Было получено хорошее согласие с экспериментом [6, 7]. Однако эта модель предсказывает скорее лишь небольшую долю улучшения ударной вязкости, достигнутого Кюнц-Дугласом с сотр., чем порядок величины, достигнутый другими исследователями. Кроме того, модель не может объяснить ни явление интенсивного побеления, вызванного напряжением, ни высокие значения ударной вязкости при высоких температурах. Эти недостатки модели возникают вследствие полного пренебрежения в ней упрочняющим действием матрицы, которое, как было показано позже, должно быть главным упрочняющим фактором. Следует также заметить, что в модели Кюнц-Дугласа с сотр. рассматривались достаточно крупные частицы, так что перекрывание трещин каучуком было, по-видимому, неизбежным. Однако

в практических системах частицы небольшие, если сравнивать их с размером активной зоны, так что заметное перекрытие каучуком случается редко.

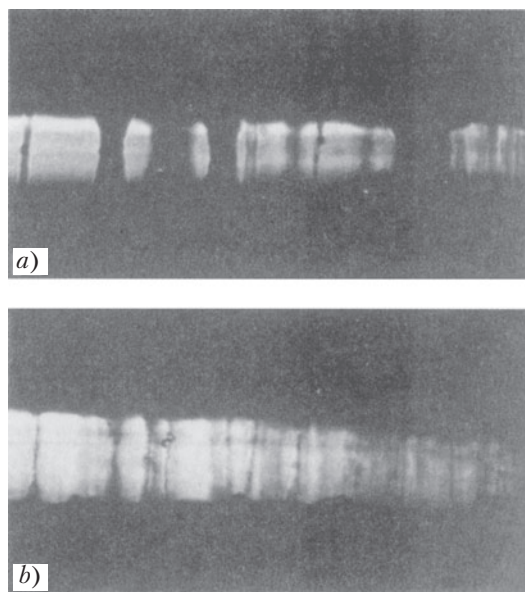


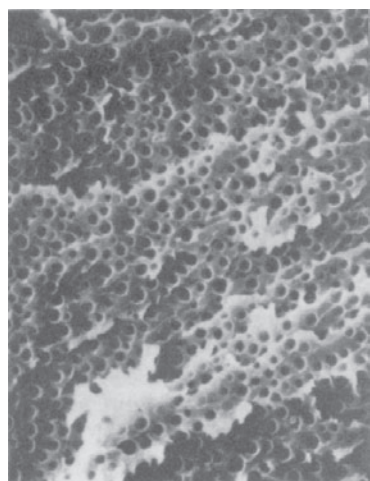
Рис. 26.6. Оптические микрофотографии: *a)* — растяжения каучука; *b)* — отрыва в эпоксидной смоле *DGEBA*, модифицированной каучуком *CTBN* [6]

В то же самое время, когда Кюнц-Дугласс с сотр. проводили свое исследование, Бэском с сотр. [8, 9] изучали поведение при разрушении модифицированных каучуком эпоксидных смол в виде объемных образцов и как адгезивов. Их система состояла из смолы *DGEBA*, модифицированной *CTBN* и/или твердым каучуком и отверждаемой пиперидином (ПИП). Во всех случаях ударная вязкость резко повышалась при увеличении концентрации каучука. Непрерывный, стабильный рост трещины наблюдался при испытаниях образцов в виде скошенных двухконсольных балок, тогда как в немодифицированных смолах имело место нестабильное распространение трещины типа *stick-slip*. На поверхностях разрушения со стабильным ростом трещины (обычно отмеченных индуцированным напряжением побелением) наблюдались почти сферические углубления (рис. 26.7, *a*). Основываясь на данных сканирующей электронной микроскопии, авторы высказали предположение, что это было связано со сдвиговым течением окружающей матрицы, хотя однозначных свидетельств представлено не было. Образование этих полостей было отнесено дилатации каучуковых частиц в присутствии трехосного напряжения вокруг вершины трещины. В то же время лишь незначительное образование углублений на поверхностях разрушения наблюдалось при быстром росте трещины (обычно гладкой и бесструктурной) (рис. 26.7, *b*). Это было объяснено

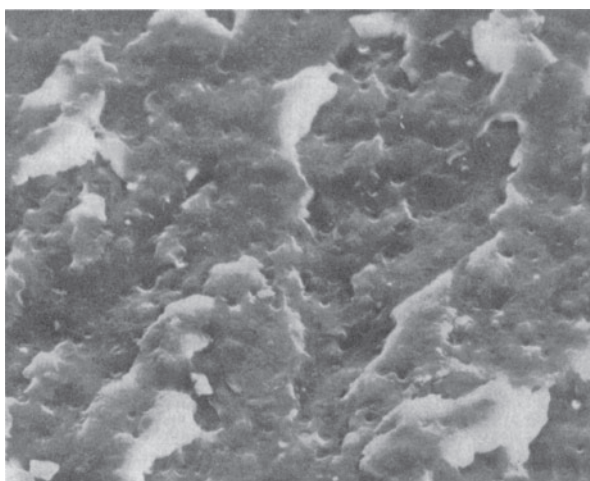
высокой степени деформации при быстром трещинообразовании, что предотвращало возникновение значительного пластического течения. Кроме того, при добавлении каучука возникало значительное увеличение зоны критической деформации.

На основании этих двух наблюдений Бэском с сотр. предположили, что основным механизмом повышения ударной вязкости является кавитация каучука и образование пластической зоны. Было также показано, что ударная прочность этих модифицированных эпоксидных смол зависит от скорости испытания, а именно ударная прочность уменьшалась с увеличением скорости испытания. Этот результат был объяснен снижением способности эпоксидной матрицы выдерживать вязкоупругую и/или пластическую деформацию при увеличении скорости деформирования. Интересно, что при модификации смолы одновременно жидким и твердым каучуками было получено бимодальное распределение частиц, а ударная вязкость имеет два максимума, отвечающих раздельному действию каждой фазы каучука. Это предполагает, что в случае бимодального распределения частиц можно достичь взаимно усиливающегося эффекта упрочнения. Следует отметить, что Бэском с сотр. первыми указали на сдвиговое течение матрицы как на процесс рассеяния энергии в модифицированных каучуком эпоксидных смолах. К сожалению, они не объяснили роль кавитации каучука в процессе упрочнения. Важность кавитации каучука не была вполне понята вплоть до публикации работ Йи с сотр. [10–15].

Йи и Пирсон [10–12] изучали механизмы повышения ударной вязкости смолы *DGEBA*, модифицированной каучуком *CTBN* и отвержденной посредством ПИП. После отверждения наблюдалось полное разделение фаз. Авторы не нашли свидетельств пластификации смолы остаточным растворенным каучуком. Размер частиц уменьшался при увеличении содержания акрилонитрила в каучуке *CTBN*; при этом распределение частиц по размерам изменялось от моодисперсного к полидисперсному. Ударная прочность значительно возрастала при увеличении концентрации каучука, но не зависела от типа каучука и размера частиц в изученном диапазоне. Кроме того, ударная вязкость проявляла прямую корреляцию с размером пластической зоны (то есть зоны индуцированного напряжением побеления) перед вершиной трещины. Поверхности разрушения в этой зоне характеризуются многочисленными полостями и заметной пластической деформацией окружающей матрицы. Йи и Пирсон показали, что стенки каверн фактически выровнены со слоем каучука, и что полости в этой области крупнее, чем в области быстрого роста трещины. (Полости в области быстрого роста трещины были приблизительно такого же размера, как недеформированные частицы.) Это показывает, что полости формируются посредством кавитации частиц каучука с последующей дилатацией окружающей матрицы. Кроме того, под поверхностью поврежденной зоны наблюдались множественные полосы сдвига, связанные с кавитированными частицами (рис. 26.8). Эта зона часто бывает встроенной в другую зону, состоящую из кавитированных частиц без сдвиговых полос. Это показывает, что кавитация каучука предшествует образованию полос сдвига в матрице и усиливает этот процесс.



10 мкм



10 мкм

Рис. 26.7. Микрофотография сканирующего электронного микроскопа поверхности разрушения образца в виде скошенной двухконсольной балки из эпоксидной смолы *DGEBA*, модифицированной каучуком *CTBN*: *a*) — область стабильного роста трещины; *b*) — область быстрого роста трещины [8]

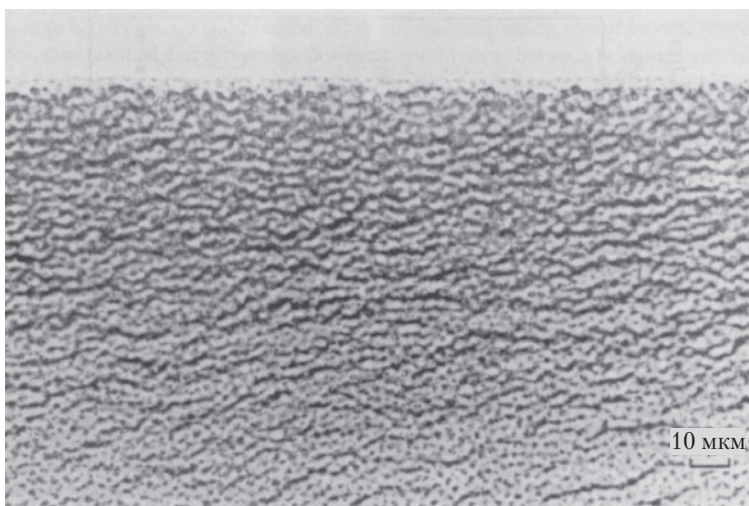


Рис. 26.8. Оптическая микрофотография, полученная в просвечивании тонкого перпендикулярного среза поверхности разрушения образца с односторонним надрезом, образованной при трехточечном нагружении; эпоксидная смола *DGEBA*, модифицированная каучуком *CTBN* [12]

Основываясь на этих наблюдениях, Йи и Пирсон предположили, что кавитация частиц каучука, следующая за ростом полости и индуцирующая образование сдвиговых полос в матрице, является главным механизмом повышения ударной вязкости. Этот механизм был подтвержден в независимой работе Кинлоча с сотр. [16–21], которую мы обсудим ниже. Однако следует заметить, что кавитация каучука также вызывает деградацию матрицы пропорционально объемной доле каучуковой фазы. Поэтому оптимальный эффект упрочнения обычно достигается при введении от 10 до 15 *phr* (*phr* — частей на сто частей смолы по весу) каучука.

Влияние плотности сшивания на способность эпоксидных смол к упрочнению исследовалась на эпоксидной смоле *DGEBA*, модифицированной каучуком *CTBN* и отвержденной с помощью 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДДС) [13]. Различные смолы *DGEBA*, отличающиеся эквивалентными весами эпоксидов, использовались для контроля молекулярного веса между сшивками, то есть фактически для контроля плотности сшивок. Было показано, что плотность сшивок обычно уменьшается с увеличением молекулярного веса мономера эпоксиды. Также известно, что ударная прочность чистых эпоксидных смол очень слабо зависит от плотности сшивания, тогда как ударная прочность смол, модифицированных каучуком, резко возрастает с уменьшением плотности сшивания (рис. 26.9). Это наблюдение указывает на то, что способность к повышению ударной вязкости чистых эпоксидных смол увеличивается с уменьшением плотности сшивания. Было показано, что относительно низкое сопротивление разрушению эпоксидных смол с высокой плотностью сшивания коррелирует с низкой степенью пластической деформации, наблюдаемой в микроскопическом исследовании.

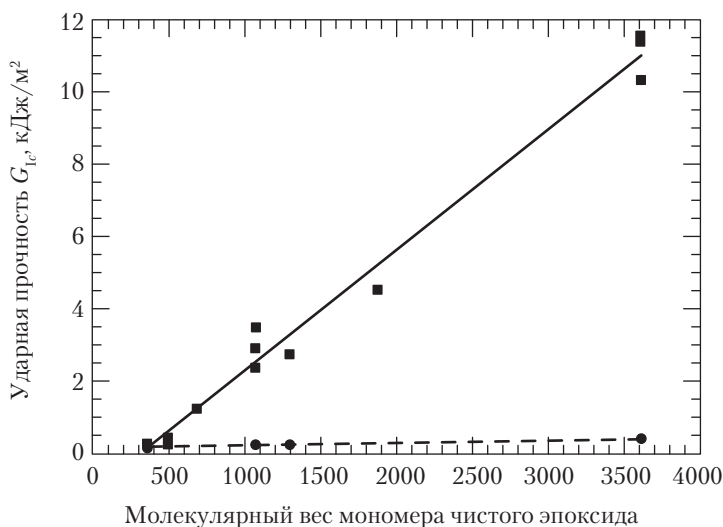


Рис. 26.9. Ударная прочность в зависимости от молекулярного веса мономера для модифицированной эластомером (■) и чистой (●) эпоксидной смолы [13]

Позднее Йи и Пирсон также изучали влияние размера частиц и его распределения на механизмы повышения ударной вязкости модифицированных каучуком эпоксидных смолах [14]. В этом исследовании применялся как жидкий (*CTBN* и *CTB*), так и твердый каучук типа ядро–оболочка (метакрилированный бутадиенстирольный каучук (МБС)) для модификации эпоксиды *DGEBA*, отверждаемого посредством ПИП. Йи и Пирсон показали, что ударная прочность возрастает с уменьшением размера частиц. Эта зависимость была связана с той ролью, которую играют частицы, и которая зависит от размера активной зоны. Они утверждали, что малые частицы индуцировали сильное сдвиговое течение матрицы за счет эффекта сброса напряжений при кавитации, тогда как крупные частицы лишь перекрывали и/или отклоняли трещину. Было показано, что каучук МБС типа ядро–оболочка со сравнительно высоким кавитационным напряжением дает наибольший упрочняющий эффект. Соответственно, Йи и Пирсон предположили, что желательно, чтобы было достаточно высокое сопротивление кавитации, потому что высокая энергия деформации могла бы накапливаться до кавитации частиц; тогда относительно большая пластическая зона могла бы сформироваться до хрупкого разрушения. Кроме того, в смолах, модифицированных каучуками *CTBN* и *CTB*, было получено бимодальное распределение частиц, но взаимно усиливающего упрочнения не наблюдалось. Поэтому авторы утверждали, что не существует взаимно усиливающего эффекта между связывающими частицами и кавитированными частицами. Значение кавитации каучука в дальнейшем изучали Йи с сотр. [15], применяя испытания с различными степенями наложенных ограничений. Они предположили, что трехосное напряжение в вершине трещины должно сбрасываться до начала распространения трещины, так что девиаторное напряжение может достигать критической величины для начала течения. Авторы показали, что это может достигаться посредством кавитации каучука через освобождение локальных ограничений, то есть за счет изменения напряженного состояния окружающей матрицы от преимущественно дилатационного к преимущественно деформированному (высоко девиаторному).

Кинлоч с сотр. [16–19] также изучали деформационное поведение и разрушение модифицированного *CTBN* эпоксиды *DGEBA*, отвержденного посредством ПИП. Каучук *CTBN* полностью выделялся, что было определено из наблюдения за температурой T_g , остававшейся неизменной в модифицированной смоле. В тестах на сжатие при относительно низких скоростях или высоких температурах наблюдалось непрерывное, стабильное распространение трещин, тогда как при высоких скоростях и низких температурах имело место нестабильное распространение типа *stick-slip*. Значительное улучшение ударной прочности было получено при введении 15 *phr* каучука, причем это увеличение прочности зависело от скорости и температуры испытания, а именно ударная прочность увеличивалась с уменьшением скорости испытания или увеличением температуры испытания. Полости и признаки сдвигового течения на поверхностях разрушения, образовавшихся в областях стабильного роста трещины, наблюдались методом сканирующей электронной микроскопии. Была найдена корреляция между ударной прочностью и размером пластической зоны перед вершиной трещины. На основании этих наблюдений Кинлоч с сотр.

предположили, что образование полостей и сдвиговое течение являются основными механизмами повышения ударной вязкости. Авторы рассматривали сдвиговое течение матрицы, вызванное концентрацией напряжения, как первичный источник диссипации энергии, а пластическому росту полостей из-за внутренней кавитации или отрыва частиц на межфазных границах отводилась вторичная роль. Фактически они предположили, что кавитация не является ни необходимой, ни желательной, поскольку каучука самого по себе достаточно для создания концентрации напряжений.

Недавно Гилд и Кинлох [20] показали, используя трехмерный анализ конечных элементов, что относительно высокий коэффициент Пуассона (близкий к 0,5) каучуковых частиц должен способствовать кавитации в первую очередь. Кавитация приведет к значительному увеличению напряжения Мизеса и, следовательно, вызовет сильное сдвиговое течение и пластический рост полостей в матрице. Эта концепция находится в очевидном согласии с утверждением Йи с сотр. о том, что кавитация каучука предшествует образованию полос сдвига в матрице и усиливает его. Интересно, что Хуанг и Кинлох [21] демонстрировали, что уже существующие микрополости микронных размеров также могут обеспечить значительное увеличение ударной вязкости эпоксидных смол. Они предположили, что для достижения значительного эффекта упрочнения не обязательно нужна сильная межфазная граница. Совсем недавно Багери и Пирсон [22] показали, что как частицы каучука, так и имеющиеся микрополости могут повышать ударную вязкость эпоксидных смол, вызывая сильное сдвиговое течение матрицы. Они также утверждали, что сопротивление кавитации каучуковых частиц, возможно, не играет важной роли в упрочнении. Однако следует заметить, что изученные эпоксидные смолы были материалами с низкой плотностью сшивания и, следовательно, с относительно высокой собственной пластичностью. Поэтому концентрация напряжения, связанная с существующими микрополостями, могла вести к интенсивному формированию сдвиговых полос в эпоксидной матрице, тем самым значительно повышая ударную вязкость. Однако для эпоксидных смол с высокой плотностью сшивания и, следовательно, с относительно низкой собственной пластичностью, концентрация напряжения, связанная с существующими микрополостями, может вместо этого вызвать когезионное разрушение матрицы без ее значительной пластической деформации. Напротив, задержанная кавитация частиц каучука с высокой стойкостью к кавитации может снижать трехосное натяжение перед вершиной трещины; это трехосное натяжение управляет когезионным разрушением эпоксидной матрицы. Кроме того, концентрация напряжения, связанная с кавитированными частицами, может вызывать интенсивное образование полос сдвига в матрице и, соответственно, существенно повышать ударную вязкость. Прекрасный пример этого представляют эпоксидные смолы, модифицированные каучуковыми частицами типа ядро–оболочка, о которых мы будем говорить ниже.

Недавно для упрочнения эпоксидных смол с заметным успехом стали применять каучуковые частицы типа ядро–оболочка [23–25]. Эта технология была мотивирована требованием повысить ударную вязкость эпоксидных смол с относительно высокими плотностями сшивания, для которых модификация жидким каучуком

показала себя неэффективной. Кроме того, морфологией модифицированных смол можно легко управлять, варьируя химические свойства оболочки, не изменяя состав и размер каучукового ядра. Сю [23] изучал смолу *DGEBA*, модифицированную концентратом привитого каучука (КПК) и отвержденную ДДС. Использованный каучук КПК имел бутадиен-стирольное ядро и многокомпонентную оболочку. Размер частиц каучука (около 100 нм) определялся синтезом латекса и поэтому не зависел от процедуры отверждения. Значительное улучшение ударной прочности (примерно $0,4 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ или 300 Дж/м^2) было достигнуто при добавлении 10 %вес. КПК ядро–оболочка. Это улучшение было отнесено к кавитации каучука и сдвиговому течению матрицы (до 60% пластической деформации) вблизи трещины, что было выявлено с помощью микроскопического исследования. Сю подчеркивал, что сопротивление кавитации каучуковых частиц должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить сдвиговое течение окружающей матрицы. Поэтому эффективность этого каучука по сравнению с жидкими каучуками была объяснена его относительно высокой кавитационной стойкостью. Кроме того, в этой системе также проявлялись второстепенные механизмы повышения ударной вязкости, например ветвление и отклонение трещин.

Позднее Сю с сотр. [24] показали, что пространственное распределение частиц каучука может изменяться при изменении состава и толщины оболочки. Переход от хаотического, мультимодального распределения к локальной кластеризации или даже крупномасштабной сегрегации частиц КПК было получено снижением содержания глицидилметакрилата (ГМА), содержания акрилонитрила (АН) и уменьшением толщины оболочки. Увеличение ударной прочности наблюдалось, когда дисперсия частиц варьировалась от случайной до локально кластерной. Это увеличение было отнесено взаимно усиливающему эффекту сдвигового течения матрицы и отклонения трещины. Однако в случае сильной сегрегации частиц наблюдалось уменьшение ударной прочности. Это уменьшение было объяснено тем, что в этом случае работает только отклонение трещины. Другими словами, крупные кластеры мелких каучуковых частиц ведут себя так, как если бы это были крупные частицы размером с кластеры.

Совсем недавно Багери и Пирсон [25] исследовали роль морфологии смеси в смоле *DGEBA*, модифицированной каучуком МБС или МБС-СООН типа ядро–оболочка и отвержденной ПИП или аминоэтилпиперазином (АЭП). Они показали, что морфология модифицированных эпоксидных смол сильно зависит от состава оболочки, отвердителя и степени перемешивания перед отверждением. В то время как смолы, модифицированные МБС-СООН, имели равномерную дисперсию частиц, смолы, модифицированные МБС, проявляли непрерывную морфологию, характеризующую высокоагрегированными частицами. Заметная агрегация частиц МБС была объяснена взаимонерастворимостью оболочки из полиметилметакрилата (ПММА) в отвержденной смоле *DGEBA*, тогда как равномерная дисперсия частиц МБС-СООН связана с совместимостью, вызванной присутствием групп СООН, которые реагируют с эпоксидом и подавляют кластеризацию частиц. Багери и Пирсон также обнаружили, что частицы МБС значительно лучше диспергируются в смолах, отвержденных АЭП, чем в смолах, отвержденных ПИП. Это было объяснено

относительно коротким временем гелирования смол, отвержденных АЭП. Кроме того, авторы показали, что надлежащее перемешивание до гелирования может подавить кластеризацию частиц МБС и способствовать более равномерной дисперсии частиц. Ударная прочность эпоксидных смол со связной морфологией была значительно выше, чем смол с морфологией равномерно распределенных частиц. Это различие было объяснено наличием большой пластической области вблизи вершины трещины в эпоксидных смолах со связной микроструктурой. Однако в таких смолах наблюдалось значительное уменьшение предела текучести при одноосном растяжении.

Описанные выше исследования показывают, что проблемы влияния сопротивления кавитации каучуковых частиц и кластеризации частиц остаются нерешенными.

Б. Качественные механизмы упрочнения

По мере развития методов повышения ударной вязкости эпоксидных смол посредством модификации каучуком, было предложено несколько механизмов, объясняющих этот эффект. Среди этих механизмов было крэйзообразование в матрице, перекрывание частицами каучука, образование в матрице пластической зоны, кавитация каучука и индуцированная сдвиговая деформация в матрице, а также ветвление трещины и/или отклонение частицами каучука. Оптимальный механизм упрочнения для конкретной системы сильно зависит от свойств материала, таких как собственная пластичность матрицы и размер частиц каучука. Кроме того, несколько механизмов могут работать независимо или, при определенных обстоятельствах, кооперативно (например, при бимодальном распределении частиц по размерам). Поэтому исчерпывающее понимание этих механизмов и их относительной эффективности важно для понимания физических основ упрочнения.

1. Крэйзинг в матрице. Частицы каучука действуют не только как концентраторы напряжения, инициирующие крэйзообразование в окружающей матрице, но также как ликвидаторы крэйзов, предотвращающие неингибированный рост крэйза, который может вести к преждевременному разрушению. Стабилизация крэйза позволяет расти новым крэйзам. Процесс множественного крэйзообразования потребляет значительные количества энергии и тем самым увеличивает ударную прочность. Этот механизм был разработан на основе анализа различных наблюдений, таких как индуцированное напряжением побеление перед кончиком трещины, а также принимая во внимание сильную зависимость ударной прочности от размера частиц и зависимость течения от давления. С теоретической точки зрения высокая плотность сшивания в смоле должна сдерживать крэйзообразование. Действительно, крэйзы никогда не наблюдались в эпоксидных смолах с большой плотностью сшивания. Поэтому мы приходим к выводу, что повышение ударной вязкости через крэйзообразование в целом не работает в эпоксидных смолах, модифицированных каучуком.

2. Торможение частицами каучука. Частицы каучука соединяют трещину напругенными прядями между ее стенками. Этот процесс эффективно снижает коэффициент интенсивности приложенного напряжения в вершине трещины. Или же частицы каучука растягиваются и разрываются, что ведет к дополнительному потреблению энергии. Этот механизм был предложен на основе проведенных микроскопических наблюдений профилей трещины и поверхностей разрушения. Однако имеются некоторые несоответствия между этим механизмом и экспериментальными данными. Например, механизм способен предсказать лишь двукратное увеличение ударной прочности, и не может объяснить явление вызываемого напряжением побеления, обычно наблюдаемого на поверхностях разрушения. Кроме того, механизм не учитывает зависимости ударной прочности от температуры. Эти несоответствия, очевидно, возникают потому, что механизм перекрывания полностью пренебрегает вкладом первичного упрочнения матрицы. Поэтому обычно считается, что перекрывание частицами каучука — это вторичный механизм повышения ударной вязкости эпоксидных смол, модифицированных каучуков. Однако перекрывание частицами каучука играет важную роль в высокосшитых смолах, модифицированных крупными частицами каучука. В целом предпосылкой к эффективности этого механизма является хорошая межфазная адгезия.

3. Образование в матрице пластической зоны. Частицы каучука увеличивают размер пластической зоны перед вершиной трещины и тем самым увеличивают ударную прочность. Этот эффект был объяснен возможным подавлением образования микротрещин в присутствии высокогибкой межфазной границы, даже несмотря на то, что на поверхности разрушения наблюдались поры из-за трехмерной дилатации частиц каучука. Хотя позже было показано, что роль каучуковых частиц в этом случае была интерпретирована неправильно, а наблюдение пластической деформации производилось только с помощью микрофотографий СЭМ, этот механизм однозначно предполагает, что обширная пластическая деформация в матрице является главным процессом диссипации энергии в модифицированных каучуком эпоксидных смолах.

4. Кавитация каучука и наведенная сдвиговая деформация в матрице. Кавитация частиц каучука происходит ввиду наличия трехосного растяжения вокруг вершины трещины. Этот кавитационный процесс высвобождает плоскостную деформацию перед вершиной трещины, позволяя концентрированным напряжением, связанным с кавитированными частицами, активировать интенсивную сдвиговую деформацию матрицы в виде роста растянутых полостей, дискретных полос сдвига между кавитированными частицами или даже диффузного сдвигового течения. Основанием для изложенной концепции послужили результаты микроскопического исследования поверхностей разрушения и подповерхностной поврежденной зоны. Ныне такой механизм общепринят как первичный механизм повышения ударной вязкости модифицированных каучуком эпоксидных смол, особенно тех, которые имеют относительно низкую плотность сшивания и, следовательно, высокую способность к упрочнению.

5. Ветвление трещины и/или отклонение частиц каучука. Частицы каучука заставляют магистральную трещину разделяться на множество вторичных трещин, распределяя интенсивность локального напряжения в главной трещине по множеству трещин и/или отклоняя трещину от главной плоскости распространения, что увеличивает поверхность трещины и ведет к смешанному режиму (состоящему из режимов I и II распространения трещины). Этот механизм был предложен на основании микроскопических наблюдений профилей субкритической трещины. Было показано, что механизм неэффективен, если он не взаимодействует с другими механизмами. Поэтому он обычно рассматривается как вторичный механизм упрочнения модифицированных каучуком эпоксидных смол. Однако ветвление и/или отклонение трещин частицами может быть существенным для смол с высокой плотностью сшивания, модифицированными относительно крупными частицами, особенно жесткими частицами.

В. Количественные модели упрочнения

Качественное понимание механизмов упрочнения может быть весьма полезным, однако крайне желательно развивать количественные модели, которые бы описывали экспериментальные результаты на основе фундаментальных микроструктурных параметров упрочненной системы. Кроме того, прогностические модели могли бы обеспечивать рекомендации для надлежащего выбора оптимальной стратегии упрочнения для новой системы, которую предстоит модифицировать.

1. Модель взаимодействия частиц каучука. Эта модель впервые была предложена Кюнц-Дугласом с сотр. [6], и она основана на концепции, исходящей из того, что увеличение ударной прочности обязано единственно вкладу необратимо диссипированной энергии при отрыве частиц каучука. Предсказанное увеличение ударной вязкости ΔG_{ic} видно из выражения

$$\Delta G_{ic} = \left(1 - \frac{6}{\lambda_t^2 + \lambda_t + 4}\right) 4\Gamma_t f, \quad (26.1)$$

где λ_t — степень растяжения каучуковых частиц при отрыве; Γ_t — энергия отрыва частиц; f — объемная доля частиц каучука.

Эта модель предсказывает линейную зависимость прироста ударной прочности от объемной доли частиц каучука. Кроме того, эта модель предсказывает лишь слабую зависимость ударной прочности от размера частиц.

Позднее Ахмад с сотр. [26] предложили альтернативную модель на основе рассмотрения эффекта экранирования трещины. Эта модель базируется на снижении локальной интенсивности напряжения в вершине трещины за счет компрессионного сцепления поверхностей трещины, обусловленного каучуковыми частицами. Предсказанную ударную прочность K_{ic} определяют по формуле

$$K_{lc} = (1 - f)K_{lc}^m \frac{f E_m^* \Gamma_t}{2(1 - f)K_{lc}^m}, \quad (26.2)$$

где f — объемная доля каучуковых частиц; K_{lc}^m — ударная прочность чистой эпоксидной смолы; E_m^* — эффективный модуль Юнга чистой эпоксидной смолы (то есть E_m для плоскостного напряжения и $E_m/(1 - \nu_m^2)$ для плоскостной деформации, где E_m и ν_m — модуль Юнга и коэффициент Пуассона для чистой эпоксидной смолы, соответственно); Γ_t — энергия отрыва каучуковых частиц.

Эта модель предсказывает, что ударная прочность возрастает с увеличением концентрации каучука и размера частиц каучука.

Обе модели могут предсказать только двух- или трехкратное увеличение ударной прочности, поскольку они пренебрегают упрочняющим вкладом матрицы, который часто бывает вообще самым большим вкладом. Кроме того, обе модели неправильно предсказывают зависимость ударной прочности от температуры.

2. Взаимно усиливающее растяжение каучука, пластическая дилатация и модель сдвиговых полос. Эванс с сотр. [27] разработали эту модель, рассматривая растяжение каучука вдоль плоскости трещины, а также пластическую дилатацию и образование полос сдвига в матрице, имеющие место в активной зоне. Модель основана на обобщенном подходе к анализу упрочнения, который связывает общее увеличение ударной прочности с полной энергией диссипации на единицу площади трещины в активной зоне при распространении трещины через систему. Результирующее изменение энергии обычно состоит из вкладов от остаточной деформации в следе, пластической энергии, потребленной в активной зоне вблизи вершины трещины, и энергии, затраченной на создание новых свободных поверхностей. Это изменение энергии можно определить количественно, зная характер зависимости «напряжение–деформация» для материала в активной зоне при распространении трещины.

Упрочнение благодаря растяжению каучука ΔJ_{rs} оценивалось с привлечением первой модели перекрытия трещины частицами каучука, описанной выше. Упрочнение вследствие пластической дилатации ΔJ_{pd} было связано с нелинейным характером зависимости «среднее напряжение–объемная деформация» материала в активной зоне и соответствующими гистерезисными потерями в следе трещины (или компрессионным сцеплением на поверхностях трещин, создаваемым расширяющейся активной зоной); оно дается как:

$$\Delta J_{pd} = \frac{2\phi f}{(z-1)(\sigma_y^p \epsilon_y^p l)^{z-1}} J_{pd}^z, \quad (26.3)$$

где ϕ и z — коэффициенты, зависящие только от экспоненты деформационного упрочнения эпоксидной матрицы; f — объемная доля частиц каучука; σ_y^p и ϵ_y^p — предел текучести и деформация эпоксидной матрицы соответственно; l — расстояние между частицами каучука; J_{pd} — чистая ударная вязкость при пластической дилатации.

Можно видеть, что упрочнение за счет пластической дилатации зависит от нескольких специфических свойств эпоксидной матрицы (например, характеристик течения и коэффициента деформационного упрочнения) и расстояния между частицами. Упрочнение через сдвиговые полосы ΔJ_{sb} связано с нелинейным характером зависимости «сдвиговое напряжение–сдвиговая деформация» материала в активной зоне и результирующими гистерезисными потерями в следе трещины, и оно составляет

$$\Delta J_{sb} = \frac{0,4\gamma_b f_b J_{sb} E}{\tau_c}, \quad (26.4)$$

где γ_b — чистая сдвиговая деформация в индивидуальной полосе сдвига; τ_c — критическое напряжение сдвига, при котором возникает γ_b ; f_b — объемная доля эпоксиды в полосах сдвига; J_{sb} — чистая ударная вязкость от сдвиговых полос; E — модуль Юнга эпоксидной матрицы.

Можно видеть, что упрочнение за счет образования полос сдвига зависит от деформационных характеристик сдвиговых полос (то есть, сдвиговой деформации или сдвигового напряжения), объемной доли эпоксиды в полосах сдвига и модуля упругости эпоксидной матрицы.

Эванс с сотр. утверждали, что явление упрочнения связано с зоной процесса, а пластическая дилатация и образование сдвиговых полос строго аддитивны. С другой стороны, эффект упрочнения от каждого из этих явлений умножается на перекрывание частицами каучука поверхности трещины, потому что эффект упрочнения пропорционален размеру активной зоны. Поэтому можно ожидать взаимно усиливающего эффекта, если три механизма работают одновременно. Также подчеркивалось, что предсказание ударной вязкости справедливо, только когда имеется стабильная активная зона. Кроме того, было предположено, что эффект упрочнения возникает, прежде всего, от следа трещины, тогда как зона нагружения перед вершиной трещины не дает вклада в упрочнение. Следовательно, ожидается поведение типа R -кривой, при котором ударная вязкость растет по мере роста трещины, пока не достигается стабильное состояние. Однако для этой модели отсутствует экспериментальная база. Кроме того, пластическая дилатация и образование полос сдвига рассматривались в этой модели независимо. Это условие, очевидно, неадекватно, потому что сдвиговое течение эпоксидной смолы сильно зависит от среднего напряжения, которое определяет пластическую дилатацию эпоксиды.

3. Модель экранирования вершины трещины. Аргон [28] предложил модель на основе рассмотрения экранирования вершины трещины в результате пластической деформации в неупругой зоне, окружающей трещину. Он утверждал, что эффект упрочнения в эпоксидных смолах, модифицированных каучуком, возникает, в первую очередь, благодаря существенному снижению стойкости к текучести, то есть порога текучести смолы, из-за кавитации частиц. Экранирование ΔJ оценивалось на основе близкого подхода, использованного Эвансом с сотр. [27], и задавалось как

$$\Delta J = J_m \left[\frac{nA_n}{(n+1)(1-f)^{n-2}(\tilde{\sigma}_{90}(0))^{n+1}\pi(1-v^2)} - f \right], \quad (26.5)$$

где J_m — собственная ударная вязкость эпоксидной матрицы; n — показатель деформационного упрочнения эпоксидной матрицы; f — объемная доля частиц каучука; σ_c — когезионная прочность эпоксидной матрицы; σ_y — предел текучести при растяжении эпоксидной матрицы, $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}$ — угловая функция распределения напряжений; A_n — коэффициент, зависящий от пяти предыдущих параметров; ν — коэффициент Пуассона эпоксидной матрицы.

Эта модель дает существенно заниженную оценку для ударной прочности модифицированной каучуком эпоксидной смолы, что было объяснено дополнительным экранированием вследствие кавитации каучука, которая не принималась во внимание.

4. Совместное локализованное образование сдвиговых полос, пластический рост полостей и модель торможения каучука. Хуанг и Кинлоч [19] построили эту модель на основе рассмотрения локализованного образования полос сдвига и пластического роста полостей, имеющего место в активной зоне, и перекрывания частицами каучука вдоль плоскости трещины. В модели был использован подход, подобный подходу, использованному Эвансом с сотр. [27]. Кроме того, было принято, что общий прирост ударной прочности состоит из вкладов от локализованных сдвиговых полос, пластического роста полостей и перекрывания частицами каучука.

Вклад от сдвиговых полос, ΔG_s , определялся интегрированием плотности диссипированной энергии деформации при образовании сдвиговых полос, оцениваемый по пластической зоне предсказанного размера и задаваемый как

$$\Delta G_s = 0,5 \left(1 + \frac{\mu_m}{\sqrt{3}} \right)^2 \left[\left(\frac{4\pi}{3f} \right)^{1/3} - \frac{54}{35} \right] f \sigma_{yc} \gamma_f r_{yu} K_{vm}^2, \quad (26.6)$$

где μ_m — чувствительность к давлению течения эпоксидной матрицы; f — объемная доля частиц каучука или полостей; σ_{yc} — предел текучести на сжатие эпоксидной матрицы; γ_f — предельная сдвиговая деформация эпоксидной матрицы; r_{yu} — радиус пластической зоны в вершине трещины; K_{vm} — коэффициент Мизеса максимальной концентрации напряжения для напряжения в эпоксидной матрице.

Вклад от пластического роста полостей, ΔG_v , рассчитывался интегрированием плотности потребляемой энергии деформации, оцениваемый по пластическому росту полостей в той же самой пластической зоне и задаваемый как

$$\Delta G_v = \left(1 - \frac{\mu_m^2}{3} \right) (f_v - f_r) \sigma_{yc} r_{yu} K_{vm}^2, \quad (26.7)$$

где f_v и f_r — объемные доли частиц каучука и полостей соответственно.

Вклад от перекрывания каучуком, ΔG_p , оценивался с помощью модели взаимодействия частиц каучука, предложенной Кюнц-Дугласом с сотр. [6].

Было найдено, что предсказанные величины ударной прочности находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными в отношении влияния температуры и скорости испытания на ударную вязкость. Кроме того, было показано, что

локализованное формирование сдвиговых полос является основным механизмом упрочнения. Пластический рост полостей становится доминирующим при повышенных температурах, тогда как перекрывание каучуком играет важную роль при низких температурах. Однако эта модель исследует только кавитацию и течение в активной зоне, связанные со стационарной трещиной, и, следовательно, не принимает во внимание вклад в упрочнение от следа трещины. Фактически подход к анализу упрочнения в этой модели оправдан только в случае вполне развитой, стабильной зоны течения процесса. Кроме того, образование сдвиговых полос и пластический рост полостей в этой модели неоправданно рассматривались как независимые процессы.

5. Модель дилатационного течения. Ладзери и Бакнелл [29, 30] предложили модель дилатационного течения через образование кавитационных сдвиговых (дилатационных) полос в упрочненных каучуком полимерах. Эта модель подробно рассмотрена в главе 22. В этой модели подчеркивается, что кавитация каучука уменьшает предел текучести матрицы за счет повышения чувствительности течения к давлению и, следовательно, допускает сдвиговое течение матрицы через образование дилатационных полос. Кроме того, было показано, что предсказанные углы формирования полос хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Г. Некоторые новые разработки в области модифицированных каучуком эпоксидных смол

В этом разделе представлены некоторые новые разработки в области модифицированных каучуком эпоксидных смол с целью проиллюстрировать важность взаимосвязи между распространением трещины и эволюцией активной зоны для упрочнения полимеров [69].

Прежняя работа, выполненная на модифицированных каучуком эпоксидных смолах, была сфокусирована на исследовании эффектов кавитации и течения в активной зоне перед вершиной стационарной трещины. Однако в литературе по механике [70–72] установлено, что прочность упрочненных хрупких материалов критически зависит от того, как зона нелинейного, необратимого процесса взаимодействует с распространяющейся трещиной. В целом непрерывное развитие активной зоны по мере роста трещины ведет к сопротивлению росту трещины типа *R*-кривой, при котором ударная вязкость зависит от степени продвижения трещины [71]. Как правило, улучшение ударной вязкости по сравнению с собственной ударной вязкостью матрицы не имеет места при образовании начальной активной зоны перед стационарной трещиной. Ударная вязкость начинает расти только с началом распространения трещины [71]. Если границы образца находятся достаточно далеко от активной зоны, то хорошо развитая, стабильная активная зона постоянной толщины трансформируется в след трещины, а ударная вязкость возрастает до величины полного упрочнения, которая не зависит от длины трещины [70–72].

Изучение эффектов следа в модифицированных каучуком эпоксидных смолах, по-видимому, было ограничено случаями, в которых перекрывание частицами каучука считалось главным механизмом упрочнения [6]. Однако поскольку вклад неперекрывающего следа трещины в ударную вязкость ясен из механического анализа [70–72], весьма желательно, чтобы этот вклад был продемонстрирован в полимерах, ибо такая демонстрация принципиально важна для установления допустимости использования данных обширной литературы по упрочнению [70–72] для описания инженерных пластмасс. Поэтому влияние следа трещины на ударную вязкость и на поведение типа *R*-кривой было предметом исследования эпоксида *DGEBA*, модифицированного каучуком *CTBN* и отвержденного посредством ПИП [69]. Было показано, что механизм перекрывания не работает при тонкой дисперсии каучуковых частиц [14].

Выраженное поведение типа *R*-кривой наблюдалось для эпоксидной смолы, модифицированной 10 *phr* каучука (рис. 26.10) при испытании образцов в виде двухконсольной балки. При росте малой трещины на менее чем 1 мм начальное сопротивление разрушению было 2 кДж/м². Затем эта величина быстро росла примерно до постоянного значения около 7 кДж/м² при прорастании трещины на 20 мм. Эти величины сравнивались с величиной сопротивления разрушению немодифицированной смолы 0,2 кДж/м² [14, 15]. Начальная измеренная ударная вязкость оказалась в хорошем согласии с ранее полученной величиной 1,7 кДж/м² для образцов с односторонним надрезом при испытании на изгиб по трехточечной схеме [14, 15].

Ход экспериментальных *R*-кривых, который проявляет подъем приблизительно до постоянного значения, непосредственно коррелирует с эволюцией активной зоны, наблюдаемой в просвечивающем оптическом микроскопе (ПОМ) (рис. 26.11). По мере роста трещины активная зона перемещается вместе с ней и ее границы проявляются в следе трещины. На ранней стадии роста трещины было заметно явное «разбухание» следа трещины. Это согласуется с предыдущими наблюдениями с помощью ПОМ за активной зоной перед вершиной трещины [14]. В конечном счете след достигает постоянной толщины, что указывает на стабильное состояние с активной зоной постоянного размера.

Вклад следа трещины в ударную вязкость изучался по данным измерений *R*-кривых, при проведении которых часть следа удалялась после достижения приблизительно стабильного состояния (рис. 26.12). После удаления сопротивление росту трещины падало примерно на 2 кДж/м². Дальнейший рост трещины приводил к восстановлению величины ударной вязкости до исходного стабильного значения. Этот опыт однозначно продемонстрировал наличие вклада следа трещины в ударную вязкость несмотря на отсутствие перекрывания в этом материале. Такое поведение ожидалось, поскольку разгрузка материала в активной зоне, переходящей в след, ведет к потерям гистерезисного типа [27, 73]. (Иначе можно рассмотреть дилатационные характеристики кавитации и последующий рост полостей внутри следа как стимулирующий закрывающее сцепление в вершине трещины [70]). Удаление этой остаточной деформации (или сжатие) в следе трещины приводит к уменьшению сопротивления разрушению. Последующее увеличение ударной вязкости можно объяснить только восстановлением следа равномерной толщины, поскольку активная зона уже была вполне развита, когда удалялся след.

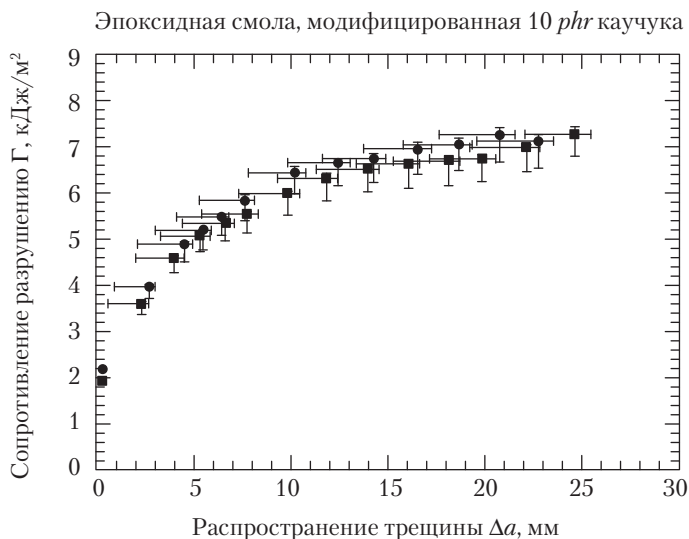


Рис. 26.10. Экспериментальные R -кривые для эпоксидной смолы *DGEBA*, модифицированной 10 *phr* каучука *CTBN*. Показаны результаты для двух отдельных образцов, обозначенных символами (■) и (●)

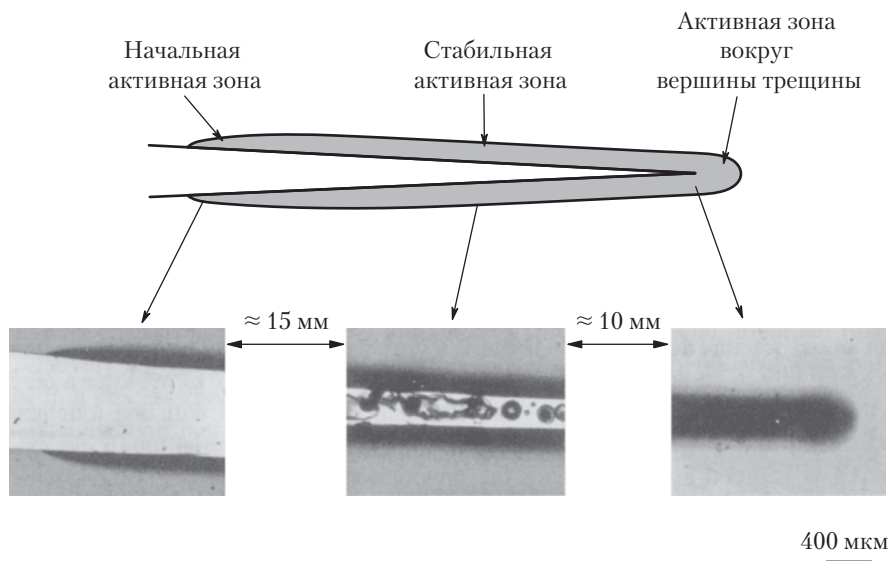


Рис. 26.11. Микрофотографии активной зоны в эпоксидной смоле *DGEBA*, модифицированной 10 *phr* каучука *CTBN*, полученные на просвечивающем оптическом микроскопе

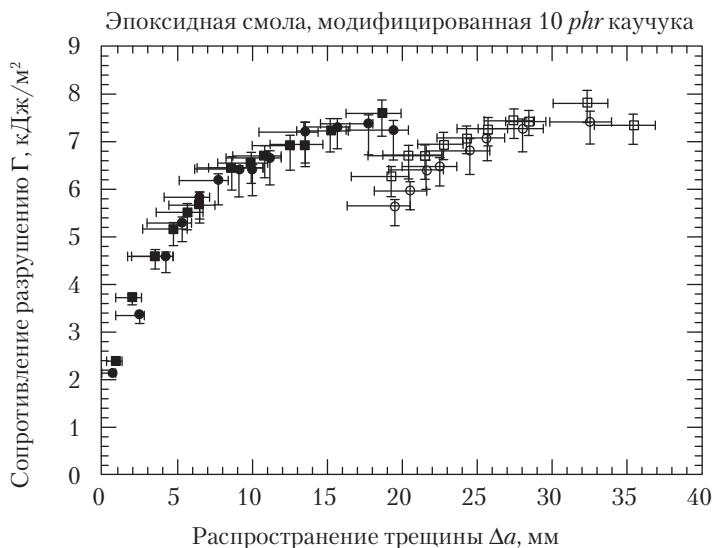


Рис. 26.12. Экспериментальные R -кривые для эпоксидной смолы *DGEBA*, модифицированной 10 *phr* каучука *CTBN*. Сплошными символами (■ и ●) обозначены данные, полученные до удаления следа трещины; открытыми символами (□ и ○) — данные, полученные после удаления следа трещины

Вышеописанное поведение согласуется с данными нескольких исследований упрочнения модифицированных каучуком полимеров, в которых ударная вязкость считается связанной лишь с нелинейной, необратимой деформацией материала, которая проходит через активную зону процесса в след трещины [27, 73]. Кроме того, оно согласуется с представлением о том, что успешная стратегия упрочнения может привести к существенному улучшению прочности, только если во время разрушения может быть пройдена значительная доля R -кривой [74, 75]. Прочность ниже оптимальной обычно достигается при преждевременном, нестабильном росте трещины, вызванном геометрией нагружения или скоростными эффектами.

Д. Итоги рассмотрения

Итак, эпоксидные смолы могут быть существенно упрочнены введением каучуковой фазы. Ударная прочность модифицированных каучуком смол возрастает с увеличением концентрации каучука до 10–15 *phr* и сильно зависит от размера каучуковых частиц. Как правило, небольшие частицы микронных размеров более эффективны для упрочнения, чем крупные частицы размером в десятки микрон. Улучшенная ударная вязкость зависит от скорости и температуры испытания, а именно она возрастает с уменьшением скорости испытания и при увеличении температуры испытания. Общепринято, что кавитация каучуковых частиц и последующий рост

полостей благодаря сдвиговой деформации в матрице является наиболее значительным механизмом упрочнения. Однако вторичные механизмы упрочнения, такие как перекрывание частицами каучука и ветвление и/или отклонение трещины могут играть доминирующую роль, когда частицы достаточно велики. Модифицированные каучуком эпоксидные смолы обычно проявляют поведение, отвечающее *R*-кривой. Это поведение согласуется с представлением о том, что успешная стратегия упрочнения инженерных материалов должна включать пути для реализации полного потенциала *R*-кривых. Поведение типа *R*-кривой модифицированных каучуком эпоксидных смол вызывается, в первую очередь, нелинейной, необратимой деформацией материала в следе трещины. Это указывает на то, что полное понимание механики упрочнения требует детальных знаний о том, как вершина трещины взаимодействует с материалом в активной зоне, когда материал переходит в след трещины.

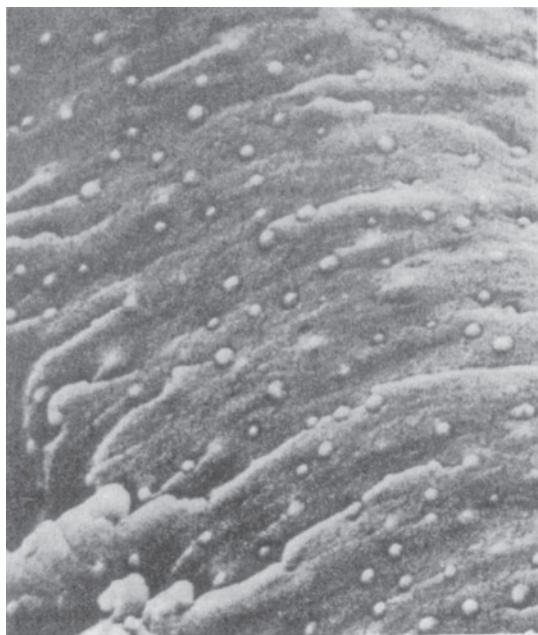
IV. Упрочнение эпоксидных смол термопластами

Хотя эпоксидные смолы можно значительно упрочнить введением каучуковой фазы, увеличение ударной вязкости неизбежно сопровождается существенной потерей в модуле упругости и пределе текучести. Кроме того, упрочнение каучуком высокосшитых эпоксидных смол оказывается неэффективным из-за ограниченной способности этих смол выдерживать сдвиговую деформацию. Поэтому недавно появился альтернативный подход, в котором эпоксидные смолы упрочняются введением жестких термопластичных частиц [31–50]. В целом применяемые термопласты характеризуются высоким модулем, высокой температурой стеклования и высоким уровнем ударной вязкости. Таким образом, цель состоит в улучшении ударной прочности модифицированных эпоксидных смол с сохранением других привлекательных свойств.

А. Общий обзор проблемы

Небольшой эффект упрочнения был достигнут в первой работе в этом направлении Бакнеллом и Партриджем [31]. В их исследовании полиэфирсульфон (ПЭС) использовался в качестве термопластичного модификатора. Наблюдалось выделение фазы ПЭС (рис. 26.13), а морфология обогащенной фазы ПЭС изменялась при использовании различных эпоксидных смол (три- или тетрафункциональных) и отверждающих агентов (ДДС и дицианодиамида). Однако было получено лишь незначительное улучшение ударной прочности (не более $0,3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$), независимое от разделения фаз или морфологии. Упрочнение бы объяснено отклонением трещин обогащенной фазой ПЭС. В более поздней работе Рагава [32] изучал (тетрафункциональную) смесь ПЭС–эпоксид, отвержденную ароматическим ангидридом. В модифицированных смолах наблюдалась двухфазная морфология с бимодальным распределением частиц. Вновь было получено лишь символическое

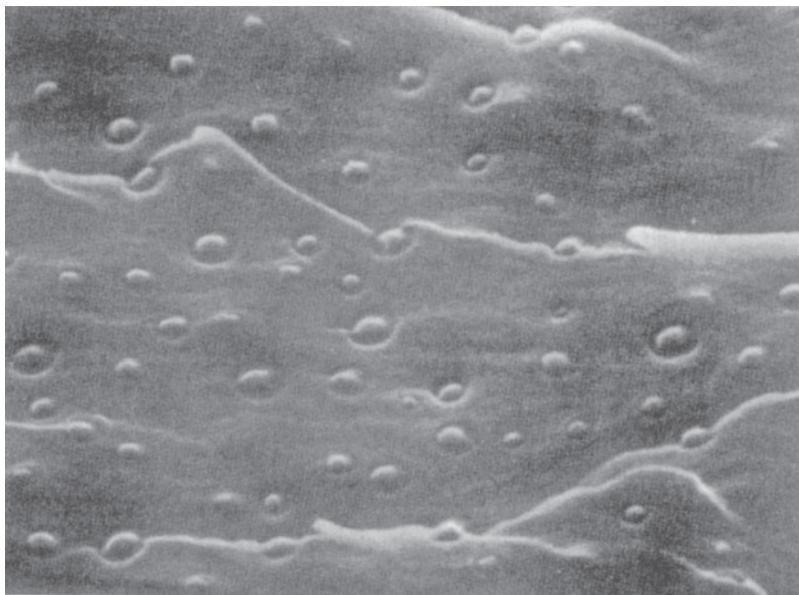
увеличение ударной прочности. Это было объяснено относительно низким удлинением ПЭС при разрушении и ограниченной способностью хрупкой матрицы выдерживать сдвиговую деформацию. Кроме того, отмечалось, что межфазная адгезия, по-видимому, была слабой из-за относительно высокого параметра растворимости ПЭС.



1 мкм

Рис. 26.13. Микрофотография поверхности разрушения модифицированной ПЭС эпоксидной смолы, полученная на сканирующем электронном микроскопе [31]

До работы Хедрика с сотр. [33] впечатляющих результатов достигнуто не было. В своем исследовании авторы использовали для модификации смолы *DGEBA* олигомеры полисульфона с фенольными гидроксильными концевыми группами (ПСФ). Молекулы ПСФ были блокированы полимером *DGEBA* до добавления стехиометрического количества отвердителя ДДС; таким способом было получено минимальное растяжение цепи. В модифицированных смолах наблюдалась глобулярная морфология (рис. 26.14), и размер частиц возрастал с увеличением молекулярного веса ПСФ. Кроме того, была получена хорошая межфазная адгезия благодаря наличию реакционно-способных групп в ПСФ. Ударная прочность значительно возрастала (до $0,7 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$) с увеличением содержания ПСФ без существенной потери модуля упругости при изгибе. Эффект упрочнения был объяснен пластической вытяжкой частиц ПСФ и вынужденной пластической деформацией окружающей матрицы.



1 мкм

Рис. 26.14. Полученная на сканирующем электронном микроскопе микрофотография поверхности разрушения эпоксидной смолы, модифицированной ПЭС с гидроксильными концевыми группами [33]

Кроме того, было показано, что ударная прочность растет с увеличением молекулярного веса ПСФ благодаря усилению пластичности ПСФ. Особо подчеркивалось, что хорошая межфазная адгезия крайне важна для достижения высокой ударной вязкости эпоксидных смол, модифицированных термопластами. В этой работе была впервые продемонстрирована эффективность функционализации термопластичного модификатора для получения хорошей границы раздела, хотя интуитивно и раньше было ясно, что это полезно для хорошей адгезии.

Эти подходы широко применялись исследователями в последующих работах в данной области [34–41]. Большинство исследований было вновь выполнено на смолах, модифицированных ПЭС или ПСФ, но они, в основном, касались введения термопластов с относительно низким молекулярным весом. Сесер и МакГрат [34] изучали эпоксидные смолы, модифицированные ПСФ с аминными концевыми группами и полиэфиркетон (ПЭК) и отвержденные ДДС. Было получено резкое увеличение ударной прочности при незначительном уменьшении модуля упругости на изгиб. Это улучшение свойств было объяснено пластическим отрывом модификатора. Кроме того, было показано, что ударная прочность увеличивается с увеличением молекулярного веса и количества модификатора. При низком содержании модификатора наблюдалась глобулярная морфология, а при

его высоких концентрациях имела место со-непрерывная структура (рис. 26.15). Хотя ее наличие могло бы обеспечить относительно высокую прочность, но в этом случае контроль морфологии очень затруднителен и результатом может стать снижение привлекательных механических, химических и термических свойств модифицированных смол.

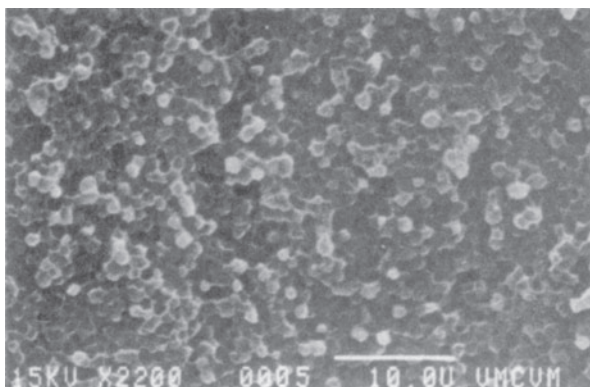


Рис. 26.15. Полученная на сканирующем электронном микроскопе микрофотография поверхности разрушения эпоксидной смолы, модифицированной ПСФ с аминными концевыми группами [34]

Ким и Браун [35] изучали механизмы упрочнения эпоксидной смолы на основе резорцина, отвержденной ДДС и модифицированной стеклообразным вторым компонентом. Также наблюдалась глобулярная морфология с фазовой инверсией, имеющей место при достаточно высокой концентрации модификатора. Ударная прочность росла монотонно с увеличением содержания модификатора даже несмотря на то, что на поверхностях разрушения отмечался очевидный переход от хрупкого к пластичному поведению благодаря фазовой инверсии при относительно низких концентрациях модификатора. Ким и Браун утверждали, что при низком содержании модификатора упрочнение происходит через течение эпоксидной матрицы, инициированное течением частиц модификатора, тогда как при высоком содержании модификатора упрочнение является результатом значительной деформации матрицы. Следует отметить, что в большинстве работ до исследования Кима и Брауна улучшение ударной прочности связывалось с деформацией обогащенных термопластом частиц. Эта работа, по-видимому, является первой, в которой подчеркивается потенциальное значение деформации эпоксидной матрицы при низкой плотности сшивания, даже несмотря на то, что в ее основе лежат наблюдения за деформацией тонкой пленки, в которой преобладают условия плоскостного напряжения.

Кинлоч с сотр. [40] недавно провел исследование механизмов упрочнения в эпоксидных смолах, отвержденных ДДС и модифицированных сополимером ПЭС с реакционно-способными концевыми группами. Морфология модифицированных смол варьировалась от однофазной до глобулярной и до со-непрерывной, и на-

конец, до фазоинвертной путем постепенного увеличения содержания модификатора (рис. 26.16). Ударная прочность значительно увеличивалась с увеличением концентрации модификатора только после разделения фаз (рис. 26.17). Эффект упрочнения был объяснен отклонением трещины микроструктурными компонентами и относительно высокой ударной вязкостью обогащенной фазы ПЭС. Кроме того, ударная вязкость также монотонно возрастала даже при изменении микроструктуры от глобулярной до сонепрерывной и затем до фазоинвертной. Особо подчеркивалось, что отсутствовали признаки кавитации, или отделения глобулярной фазы, или пластического течения фазы матрицы на поверхностях разрушения. В более поздней работе Куботеры [41] улучшение ударной вязкости системы ПЭС–эпоксид было объяснено перекрыванием и прошиванием частицами трещины при глобулярной морфологии и образованием микротрещин в обогащенной эпоксидом фазе, а также пластической вытяжкой фазы, обогащенной ПЭС при сонепрерывной морфологии.

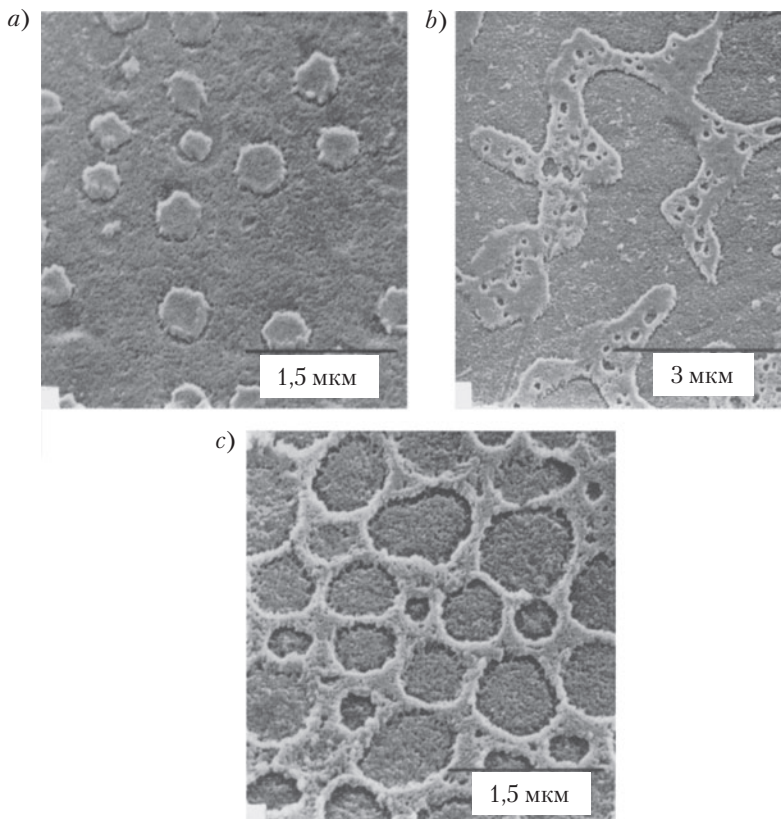


Рис. 26.16. Полученные на сканирующем электронном микроскопе микрофотографии травленной поверхности эпоксидных смол, модифицированных ПСФ с реакционно-способными концевыми группами: а) — глобулярная микроструктура; б) — сонепрерывная микроструктура; в) — фазоинвертная микроструктура [40]

Кроме работ по модификации эпоксидных смол с помощью термопластов с реакционно-способными группами, проводились также обширные исследования физически смешанных систем. Эти системы включают эпоксидные смолы, модифицированные полиэфиримидами (ПЭИ) [42, 43], полифениленоксидом (ПФО) [44], полиметилметакрилатом (ПММА) [45] и поликарбонатом (ПК) [46]. Сообщалось о значительных достижениях в этой области. Бакнелл и Джилберт [42] изучали отвержденную ДДС тетрафункциональную эпоксидную смолу, модифицированную ПЭИ. Глобулярная морфология наблюдалась в модифицированных смолах при фазовом выделении ПЭИ. Была получена хорошая межфазная адгезия, хотя в модификатор реакционно-способных групп не вводилась. Ударная прочность значительно увеличивалась (до 400 Дж/м²) с увеличением содержания ПЭИ (рис. 26.18). Упрочняющий эффект был объяснен пластической вытяжкой частиц ПЭИ через перекрывание трещины. Эта работа показала, что значительное увеличение ударной вязкости физически смешанных систем можно получить в случае достаточно сильного взаимодействия. Пирсон и Йи [44] исследовали эпоксидную смолу *DGEBA*, модифицированную ПФО и отвержденную ПИП. Наблюдалось выделение фазы ПФО, которое было стабилизировано добавлением сополимера стирол–малеиновый ангидрид. Глобулярная морфология возникала при сравнительно низких концентрациях ПФО, а при высоких концентрациях ПФО формировалась сепарированная структура. Ударная прочность существенно возрастала при увеличении концентрации ПФО, тогда как предел текучести на разрыв почти не зависел от содержания ПФО (рис. 26.19). Эффект упрочнения был объяснен, в первую очередь, множественным образованием микротрещин в матрице перед вершиной трещины (рис. 26.20), но вклад в общую ударную вязкость мог давать пластический отрыв перекрывающих трещину частиц ПФО. Подчеркивалось, что стимулирование обильного образованием микротрещин на перекрывающих частицах может иметь большое значение для повышения эффективности упрочнения высокосшитых эпоксидных смол.

Недавно Ким и Робертсон [47] применили три кристаллических термопласта — полибутилентерефталат (ПБТ), нейлон 6 и поливинилденфторид (ПВДФ) — для повышения ударной вязкости смолы *DGEBA*, отвержденной смесью ароматических аминов.

Глобулярная морфология наблюдалась в модифицированных смолах всех трех типов. Ударная вязкость резко возрастала с увеличением концентрации модификаторов без существенной потери модуля и прочности. Эффект упрочнения был связан с процессами диссипации энергии, стимулированными обогащенными термопластом частицами, включая перекрывание трещины, ее прошивание (или изгибание), ветвление и/или отклонение трещины, пластический отрыв и трансформацию фазы. Четыре первых механизма были подтверждены упрочнением смол посредством ПБТ, а последним из них было объяснено дополнительное наблюдаемое увеличение ударной вязкости. Действие четырех первых механизмов было также подтверждено для эпоксидных смол, модифицированных нейлоном 6, а действие первых трех — для смесей эпоксид–ПВДФ. Кроме того, ударная вязкость эпоксидных смол, упрочненных ПБТ, оказалась независимой от размера частиц, тогда как ударная вязкость смол, модифицированных нейлоном 6, уменьшалась при увеличении размера частиц.

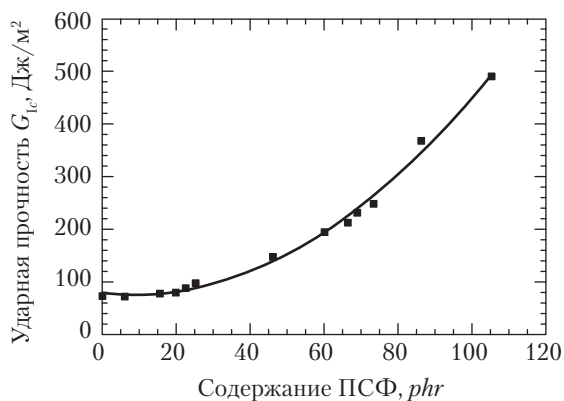


Рис. 26.17. Ударная прочность в зависимости от содержания ПСФ для эпоксидных смол, модифицированных ПСФ с реакционно-способными концевыми группами [40]

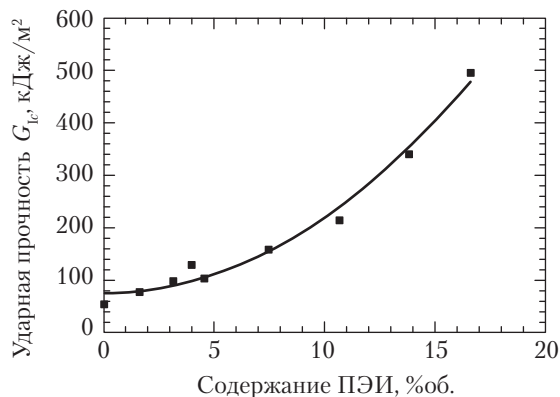


Рис. 26.18. Ударная прочность в зависимости от содержания ПЭИ для эпоксидных смол, модифицированных ПЭИ [42]

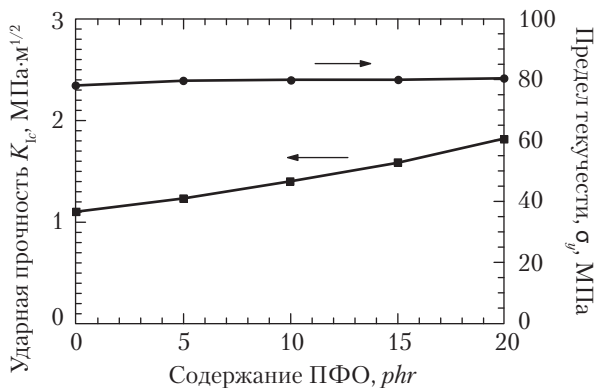


Рис. 26.19. Ударная прочность и предел текучести в зависимости от содержания ПФО для эпоксидных смол DGEBA, модифицированных ПФО [42]

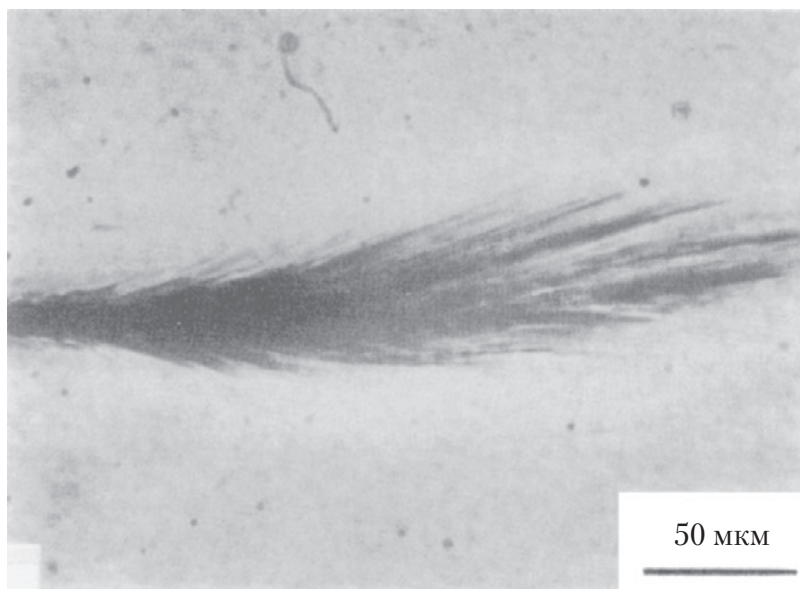


Рис. 26.20. Оптическая микрофотография, полученная просвечиванием поврежденной зоны (трещины) образца с односторонним надрезом из эпоксидной смолы *DGEBA*, модифицированной ПФО [44]

Упрочнение эпоксидных смол посредством одновременного введения термопластичных и эластомерных фаз также привлекло значительное внимание, и были получены весьма обещающие результаты [44, 48–50]. Пирсон и Йи [44] применяли стирол-бутадиен-стирол (СБС), а в другом эксперименте — каучук *CTBN* для модификации смеси ПФО–эпоксид. Каучук СБС вводился в фазу ПФО, а каучук *CTBN* — в эпоксидную матрицу. Даже при введении небольшого количества каучука было получено значительное увеличение ударной вязкости. Эффект упрочнения смесей *DGEBA*–ПФО–СБС был объяснен повышенной плотностью микротрещин в матрице, вызванной композитными частицами (рис. 26.21). Эффект упрочнения смесей *DGEBA*–ПФО–*CTBN* был объяснен подавлением микротрещин и образованием полос сдвига в матрице под влияние трехосного снижения припятствий кавитации частиц (рис. 26.22). Киши с сотр. [50] изучали влияние концентрации ПЭС на способность к упрочнению высокосшитой эпоксидной смолы (*DGEBA*, отвержденная ДДС). Хотя сдвиговая пластичность смолы усиливалась при введении ПЭС, ударная прочность резко возрастала с увеличением концентрации ПЭС только в присутствии каучука *CTBN* (рис. 26.23). Это было объяснено тем, что повышенная пластичность матрицы активировалась только тогда, когда трехосное сжатие перед вершиной трещины рассеивалось кавитацией частиц каучука.

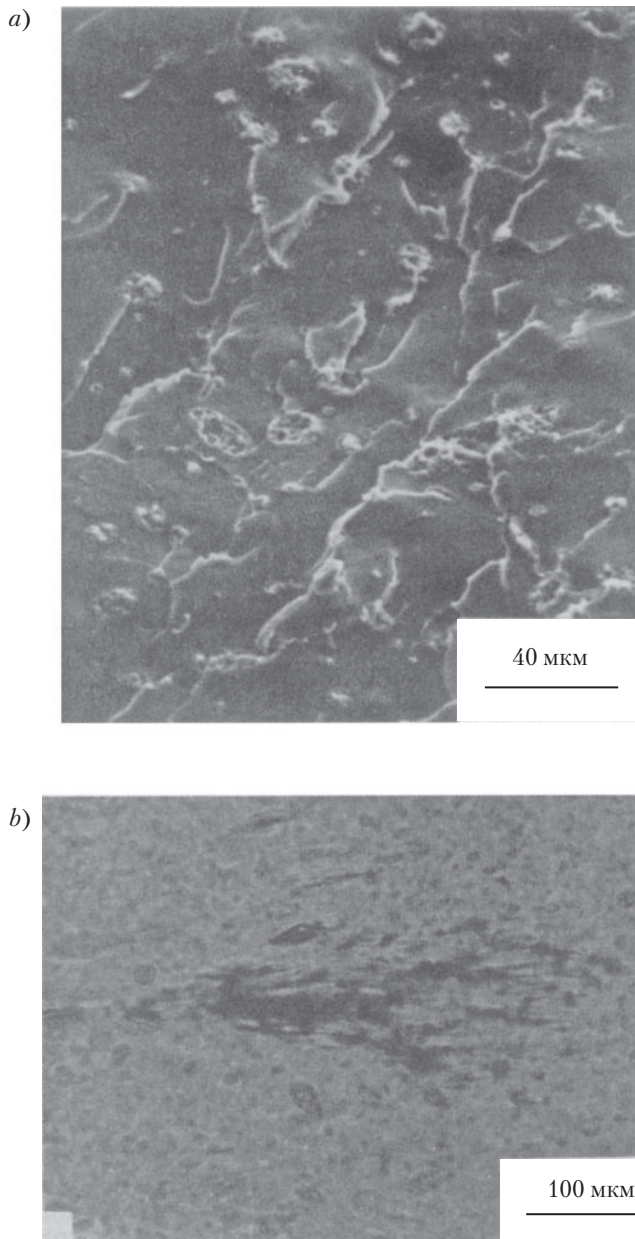


Рис. 26.21. a) — Микрофотография поверхности разрушения с электронного сканирующего микроскопа; b) — оптическая микрофотография, полученная просвечиванием поврежденной зоны образцов с односторонним надрезом из смеси каучук СБС-модифицированная ПФО эпоксидная смола [44]

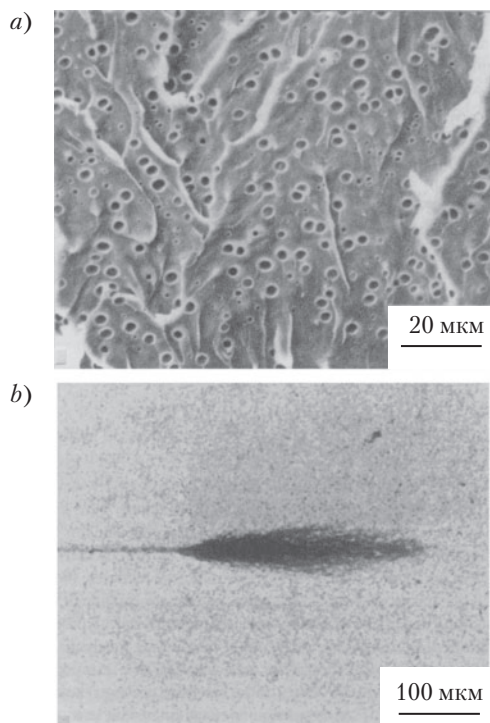


Рис. 26.22. а) — Микрофотография поверхности разрушения с электронного сканирующего микроскопа; б) — оптическая микрофотография, полученная просвечиванием поврежденной зоны образцов с односторонним надрезом из смеси каучук *CTBN*–модифицированная ПФО эпоксидная смола [44]

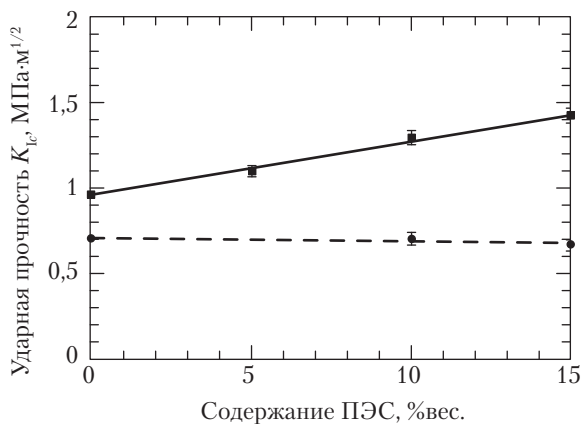


Рис. 26.23. Ударная прочность в зависимости от содержания ПЭС для модифицированных эпоксидных смол с (■) и без (●) каучука *CTBN* [50]

Б. Качественные механизмы упрочнения

По мере с разработок технологий упрочнения эпоксидных смол с помощью жестких термопластичных частиц было предложено несколько качественных механизмов упрочнения для объяснения улучшения ударной прочности. Эти механизмы включают перекрывание трещин, прошивание (или сгибание) трещин термопластичными частицами, отклонение трещин и/или ветвление посредством термопластичных частиц, образование полос сдвига в матрице, множественное образование микротрещин в матрице и трансформацию термопластичных частиц. Фактически несколько механизмов упрочнения работают одновременно. Кроме того, оптимальный упрочняющий механизм сильно зависит от собственных свойств материала (в том числе типа, размера, пластичности термопластичных частиц и способности матрицы выдерживать пластическую деформацию и развитие микротрещин). Поэтому для оптимального подбора термопластичного модификатора и эпоксидной матрицы необходимо полное понимание сути этих механизмов и их относительной эффективности.

1. Перекрывание термопластичными частицами. Термопластичные частицы перекрывают трещину, что требует, чтобы они пластично растягивались и отрывались. Этот механизм обеспечивает закрывающее сцепление поверхностей трещины и эффективно снижает коэффициент локальной интенсивности напряжения в вершине трещины. Это было предположено на основании результатов микроскопических исследований поверхностей разрушения, которые показали наличие отрыва термопластичных частиц. Такой механизм может вызывать значительный эффект упрочнения, особенно в высокосшитых эпоксидных смолах, ввиду присущего термопластичному модификатору высокого предела текучести. Однако он эффективен только при наличии достаточно больших частиц с прочными межфазными границами.

2. Соединение или отклонение трещин на частицах термопластов. Жесткие термопластичные частицы действуют как недеформируемые объекты и эффективно прошивают продвигающуюся трещину. Фронт прошитой трещины отклоняется, что потребляет дополнительную энергию. Этот механизм был предложен на основании результатов микроскопических исследований поверхностей разрушения, которые показали наличие «хвостов» около частиц, и он обычно взаимосвязан с механизмом перекрывания термопластичными частицами. Кроме того, он эффективен только при хорошей межфазной адгезии.

3. Отклонение трещины и/или ветвление на частицах термопластов. Термопластичные частицы изменяют траекторию распространения трещины, заставляя ее отклоняться от главной плоскости и/или вызывая расщепление трещины на несколько вторичных трещин. Искривление пути трещины увеличивает ее общую поверхность и ведет к продвижению трещины смешанного типа (сочетание режимов I и II), тем самым усиливая диссипацию энергии. Ветвление трещины снижает коэф-

коэффициент локальной интенсивности напряжения в вершине и распределяет напряжение по многим трещинам. Этот механизм, который был предложен на основании микроскопических наблюдений за профилями субкритических трещин, может обеспечить лишь умеренный упрочняющий эффект, и обычно он сопровождается другими механизмами упрочнения.

4. Образование полос сдвига в матрице. Термопластичные частицы ведут себя как концентраторы напряжения ввиду значительного несовпадения модулей упругости между частицами и матрицей. Такая концентрация напряжений вызывает сильную сдвиговую деформацию в матрице, как правило, в виде интенсивных сдвиговых полос между частицами. Формирование сдвиговых полос поглощает значительную энергию, увеличивая ударную прочность. Этот механизм был предложен на основании результатов микроскопических исследований поверхностей разрушения и активной зоны вблизи вершины трещины. Он дает значительное улучшение ударной прочности, полностью реализуя собственную пластичность матрицы.

5. Образование микротрещин в матрице. Термопластичные частицы вызывают концентрацию напряжения и инициируют множественное образование микротрещин в окружающей матрице, рассеяние дополнительной энергии разрушения и увеличивают ударную прочность. Этот механизм был предложен на основании результатов микроскопических исследований активной зоны вблизи вершины трещины и может вести к умеренному увеличению ударной прочности. По-видимому, он эффективен для высокосшитых эпоксидных смол, когда частицы достаточно жесткие и способны к отслоению.

6. Трансформация термопластичных частиц. Частицы кристаллических термопластов могут под действием напряжения испытывать фазовую трансформацию в кристаллическую структуру. Дилатация, которая обычно связана с этой трансформацией, снижает напряжение перед вершиной трещины, эффективно уменьшая коэффициент локальной интенсивности напряжения. Этот механизм был предложен на основании результатов микроскопических исследований поверхностей разрушения, и он оправдан только для эпоксидных смол, упрочненных кристаллическими термопластами.

В. Количественные модели упрочнения

Для эпоксидных смол, модифицированных термопластами, не было предложено количественных моделей упрочнения, возможно, из-за новизны этого подхода. Однако разумная адаптация нескольких прогностических моделей, которые были предложены для механизмов упрочнения металлов или керамики, может хорошо объяснить экспериментальные результаты для модифицированных термопластами эпоксидных смол. Поэтому будет очень полезно обсудить эти модели подробнее, чтобы стала понятной их фундаментальная физическая основа.

1. Модели перекрытия и прошивания трещин пластичными частицами.

Пышступа и Куртни [76] разработали модель упрочнения хрупкого металла пластичными частицами, рассматривая перекрытие и прошивание частицами. Перекрытие частицами снижает интенсивность напряжения в вершине трещины, вызывая закрывающие сцепления на ее поверхностях, тогда как прошивание частицами увеличивает критическую интенсивность напряжения для распространения трещины в матрицу, заставляя выгибаться фронт трещины. Предсказанная кажущаяся ударная вязкость K_c дается соотношением

$$K_c = AK_c^m + \frac{E_m^* f W_p l_p}{2AK_c^m}, \quad (26.8)$$

где A — коэффициент, зависящий от изгиба трещины; K_c^m — критическая интенсивность напряжения матрицы; E_m^* — эффективный модуль Юнга матрицы (то есть E_m для плоскостного напряжения и $E_m/(1 - \nu_m^2)$ для плоскостной деформации, где E_m и ν_m — модуль Юнга и коэффициент Пуассона матрицы соответственно); f — объемная доля частиц; W_p — пластическая работа разрушения частиц; l_p — длина частиц между поверхностями разрушения, то есть объект пластической деформации.

Было показано, что эта модель согласуется с экспериментальными результатами для двухфазных сплавов. В частности, модель находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по эпоксидным смолам, модифицированным нейлоном-12 [48].

2. Модель отклонения трещины. Фабер и Эванс [77] развили модель для предсказания улучшения ударной прочности за счет обхода трещины вокруг частиц второй фазы. Отклонение трещины приводит к ее непланарности и, таким образом, снижает движущую силу трещины. Предсказываемое увеличение ΔG_c для сферических частиц задается соотношением

$$\Delta G_c = 0,87fG_c^m, \quad (26.9)$$

где f — объемная доля частиц; G_c^m — собственная ударная вязкость матрицы.

Согласно этой модели, увеличение ударной вязкости, связанное с отклонением трещин, не зависит от размера частиц, но зависит от формы частицы и их объемной доли. Экспериментальные результаты, полученные на керамике, прямо коррелировали с этой моделью. К сожалению, не делалось попыток применить эту модель к эпоксидным смолам, модифицированным термопластами.

3. Модель образования микротрещин. Эванс и Фабер [72] предложили модель для хрупких материалов, упрочненных в результате множественного образования микротрещин. Образование микротрещин ведет как к уменьшению модуля упругости, так и к сопутствующей дилатации в следе активной зоны, что дает дополнительный вклад в экранирование трещины. Предсказываемое увеличение ударной вязкости ΔK_c дается выражением:

$$\Delta K_c = 0,4fK_c^m + 0,25E_m\sqrt{h\theta}, \quad (26.10)$$

где f — объемная доля микротрещин; K_c^m — собственная ударная вязкость матрицы; E_m — модуль Юнга матрицы; h — толщина полностью сформировавшегося следа трещины; θ — полная дилатация вследствие образования микротрещин.

Эта модель предполагает, что дилатационный вклад относительно велик, и он зависит от размера активной зоны. Было показано, что она соответствует экспериментальным данным для нескольких керамик. К сожалению, не делалось попыток применить эту модель к эпоксидным смолам, модифицированным термопластами.

Г. Итоги рассмотрения

Таким образом, эпоксидные смолы с относительно низкими плотностями сшивания, в которых упрочнение каучуком, как правило, неэффективно, могут быть существенно упрочнены добавлением жесткого, пластичного термопласта. В целом выделение фазы термопластичного модификатора в виде либо глобул, либо со-непрерывной фазы является предпосылкой для получения значительно улучшения ударной вязкости. Хорошая межфазная адгезия благодаря химическому или физическому соединению является следующим требованием для успешного осуществления упрочнения. Ударная прочность модифицированных термопластами эпоксидных смол монотонно увеличивается с увеличением концентрации модификатора даже несмотря на то, что структура может резко измениться от глобулярной к сонепрерывной. По сравнению с глобулярной морфологией, сонепрерывная структура может обеспечить более сильный упрочняющий эффект. Однако некоторые привлекательные свойства эпоксиды при этом могут утрачиваться.

Перекрытие термопластичными частицами является, в общем, главным механизмом упрочнения, хотя оптимальная эффективность повышения ударной вязкости достигается, как правило, совместным действием нескольких механизмов. Кроме того, введение каучуковой фазы позволяет еще более улучшить ударную прочность, поскольку в матрице может при этом возникать сдвиговая деформация за счет эффекта сжатия рельефа кавитации частиц. Несколько других факторов, таких как механические свойства модификатора и матрицы, морфология модифицированной смолы, распределение и размер частиц также являются очень важными факторами для достижения заметного упрочняющего эффекта. Однако детальное, количественное, однозначное объяснение влияния этих параметров на механизмы упрочнения до сих пор отсутствует. Это связано с тем, что независимый контроль этих факторов невозможен на современном техническом уровне приготовления модифицированных эпоксидных смол. Поэтому необходимы дальнейшие исследования для поиска подходящих способов независимого контроля указанных параметров и для выяснения их влияния на процесс упрочнения.

V. Заключительные замечания

Эпоксидные смолы — это высокосшитые полимеры, обладающие многими замечательными свойствами, поэтому их использование часто бывает оптимальным решением при выборе инженерных материалов во множестве строительных применений. Однако большинство эпоксидных смол являются хрупкими материалами и нуждаются в повышении ударной вязкости. Один из успешных подходов к упрочнению эпоксидных смол заключается во введении в них частиц второй фазы из полимерных частиц, в частности, из каучука и термопластов.

Упрочнение каучуком эффективно для эпоксидных смол с относительно низкими плотностями сшивки. Ударная прочность эпоксидных смол, модифицированных каучуком, возрастает с увеличением содержания каучука до 10–15 *phr*. В малых частицах, как правило, возникает кавитация вследствие наличия трехосного напряженного состояния перед вершиной трещины, которое удаляет плоскодеформационное ограничение, связанное с трещиной. Это влечет интенсивную сдвиговую деформацию в матрице, которая потребляет значительное количество энергии разрушения. Крупные частицы обычно перекрывают трещину и создают ограничивающее сцепление на поверхностях трещины. Это снижает интенсивность напряжения в вершине трещины и дает умеренный вклад в упрочнение.

Упрочнение термопластами эффективно для эпоксидных смол с относительно низкими плотностями сшивки, если с помощью химической связи или физического смешения получена прочная межфазная граница. Ударная прочность эпоксидных смол, модифицированных термопластами, монотонно растет с увеличением термопласта даже несмотря на фазовую инверсию, которая может произойти при достаточно высоком содержании модификатора. Перекрывание трещины частицами термопласта часто является главным процессом диссипации энергии, но оптимальный эффект от упрочнения обычно достигается при сочетании нескольких механизмов упрочнения.

Следует заметить, что хотя в этой главе рассматривается только упрочнение эпоксидных смол, подобные механизмы работают и в других реактопластах. Эти механизмы рассмотрены в других главах этой книги. Предмет упрочнения реактопластов жесткими, неорганическими частицами вообще не затрагивался ввиду ограниченного объема книги. Однако следует помнить, что применение жестких неорганических наполнителей дает на удивление существенное упрочнение в случае хрупких по природе реактопластов.

VI. Литература

1. F.J. McGarry, Proc. Roy. Soc. London, A319, 59 (1970).
2. J.N. Sultan, R.C. Laible, and F.J. McGarry, *Appl. Polym. Symp.*, 16, 127 (1971).
3. J.N. Sultan and F.J. McGarry, *Polym. Eng. Sci.*, 13, 29 (1973).
4. A.C. Meeks, *Polymer*, 15, 675 (1974).

5. C.K. Riew, E.H. Rowe, and A. Siebert, «Rubber Toughened Thermosets», in *Advances in Chemistry* 154, R.D. Deanin and A.H. Crugnola, Eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1976.
6. S. Kunz-Douglass, P.W.R. Beaumont, and M.F. Ashby, *J. Mater. Sci.*, 15, 1109 (1980).
7. S.C. Kunz and P.W.R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, 16, 3141 (1981).
8. W.D. Bascom, R.L. Cottingham, R.L. Jones, and P. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 2545 (1975).
9. W.D. Bascom, R.Y. Ting, R.J. Moulton, C.K. Riew, and A.R. Siebert, *J. Mater. Sci.*, 16, 2657 (1981).
10. A.F. Yee and R.A. Pearson, NASA Contractor Report 3718, U.S. Government Rainting Office, Washington DC, August 1983.
11. A.F. Yee and R.A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, 21, 2462 (1986).
12. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 21, 2475 (1986).
13. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 24, 2571 (1989).
14. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 26, 3828 (1991).
15. A.F. Yee, D. Li, and X. Li, *J. Mater. Sci.*, 28, 6392 (1993).
16. A.J. Kinloch, S.J. Shaw, D.A. Tod, and D.L. Hunston, *Polymer*, 24, 1341 (1983).
17. A.J. Kinloch, S.J. Shaw, and D.L. Hunston, *Polymer*, 24, 1355 (1983).
18. Y. Huang and A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, 27, 2753 (1992).
19. Y. Huang and A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, 27, 2763 (1992).
20. F.J. Guild and A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, 30, 1689 (1995).
21. Y. Huang and Kinloch, *Polymer*, 33, 1330 (1992).
22. R. Bagheri and R. A. Pearson, *Polymer*, 37, 4529 (1996).
23. H.J. Sue, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 275 (1991).
24. H.J. Sue, E.I. Garcia-Meitin, D.M. Pickelman, and P.C. Yang, «Optimization of Model-I Fracture Toughness of High-Performance Epoxies by Using Designed Core-Shell Rubber Particles», in *Advances in Chemistry* 233, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), American Chemical Society, Washington, DC, 1993.
25. R. Bagheri and R.A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, 31, 3945 (1996).
26. Z.B. Ahmad, M.F. Ashby, and P.W.R. Beaumont, *Scripta Metall.*, 20, 843 (1986).
27. A.G. Evans, Z.B. Ahmad, D.G. Gilbert, and P.W.R. Beaumont, *Acta. Metall.*, 34, 79 (1986).
28. A.S. Argon, «Sources of Toughness in Polymers», in *Advances in Fracture Research*, Vol. 4, K. Samala, K. Ravi-Chander, D.M.R. Taplin, and P. Rama Rao (eds.), Pergamon Press, New York, 1989.
29. A. Lazzeri and C.B. Bucknall, *J. Mater. Sci.*, 28, 6799 (1993).
30. A. Lazzeri and C.B. Bucknall, *Polymer*, 36, 2895 (1995).
31. C.B. Bucknall and I.K. Partridge, *Polymer*, 24, 639 (1983).
32. R.S. Raghava, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 25, 1017 (1987).
33. J.L. Hedrick, I. Yilgor, G.L. Wilkes, and J.E. McGrath, *Polym. Bull.*, 13, 201 (1985).
34. J.A. Cecere and J.E. McGrath, *Polym. Prepr.*, 27(1), 299 (1986).
35. S.C. Kim and H.R. Brown, *J. Mater. Sci.*, 22, 2589 (1987).
36. R.S. Raghava, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 26, 65 (1988).
37. Z. Fu and Y. Sun, *Polym. Prepr.*, 29, 177 (1988).
38. J.L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J.C. Hedrick, G.L. Wilkes, and J.E. McGrath, *Polymer*, 32, 2020 (1991).

39. A.J. MacKinnon, S.D. Jenkins, P.T. McGrail, and R.A. Pethrick, *Macromolecules*, 25, 3492 (1992).
40. A.J. Kinloch, M.L. Yuen, and S.D. Jenkins, *J. Mater. Sci.*, 29, 3781 (1994).
41. K. Kubotera, «Morphological and Fracture Studies of Alloys of Thermosets and Thermoplastics», Ph.D. Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, MI, 1995.
42. C.B. Bucknall and A.H. Gilbert, *Polymer*, 30, 213 (1989).
43. D.J. Hourston and J.M. Lane, *Polymer*, 33, 1379 (1992).
44. R.A. Pearson and A.F. Yee, *Polymer*, 34, 3658 (1993).
45. B. Das, D. Chakraborty, A.K. Hajra, and S. Sinha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 1491 (1994).
46. C.B. Bucknall, I.K. Partridge, L. Jayle, I. Nozue, A. Fernyhough, and J.N. Hay, *Polym. Prepr.*, 33, 378 (1992).
47. J.Y. Kim and R.E. Robertson, *J. Mater. Sci.*, 27, 161 (1992).
48. B.J. Cardwell, «Toughening of Polymer Blends Through Thermoplastic Additions», Ph.D. Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, MI, 1994.
49. S.T. Kim, J.K. Kim, C.R. Choe, and S.I. Hong, *J. Mater. Sci.*, 31, 3523 (1996).
50. H. Kishi, Y.B. Shi, J. Huang, and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 32, 761 (1997).
51. E. Pink and J.D. Campbell, *Mater. Sci. Eng.*, 15, 187 (1974).
52. R.J. Morgan and J.E. O'Neal, *J. Mater. Sci.*, 12, 1966 (1977).
53. E.J. Kramer, «Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing», in *Advances in Polymer Science*, Vol. 52/53, H.H. Kausch (ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1983.
54. P.C. Yang, H.J. Sue, and M.T. Bishop, «Crazing in Intrinsically Tough-High-Performance Thermosets Resins», in *Polymer Toughening*, C.B. Arends (ed.), Marcel Dekker, New York, 1996.
55. S. Yamini and R.J. Young, *J. Mater. Sci.*, 15, 1814 (1980).
56. B.W. Cherry and K.W. Thomson, *J. Mater. Sci.*, 16, 1913 (1981).
57. A.J. Kinloch and R.J. Young, *Fracture Behaviour of Polymers*, Elsevier Applied Science, London, 1983.
58. L.J. Broutman and F.J. McGarry, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 609 (1965).
59. S. Mostovoy and E.J. Ripling, *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1351 (1966).
60. J.B. Berry, «Brittle Behavior of Polymeric Solids», in *Fracture Process in Polymeric Solids*, B. Rosen (ed.), Interscience, New York, 1964.
61. R.L. Patrick, «The Use of Scanning Electron Microscopy», in *Treatise on Adhesion and Adhesives*, Vol. 3, R.L. Patrick (ed.), Dekker, New York, 1973.
62. Y.W. Mai and A.G. Atkins, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10, 2000 (1975).
63. R.J. Young and P.W.R. Beaumont, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 766 (1976).
64. E.H. Andrews and A. Stevenson, *J. Mater. Sci.*, 13, 1680 (1978).
65. R.A. Gledhill and A.J. Kinloch, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 82 (1979).
66. A.J. Kinloch and J.G. Williams, *J. Mater. Sci.*, 15, 987 (1980).
67. C.B. Bucknall, Toughened Plastics, *Applied Science*, London, 1977.
68. C.B. Bucknall and R.R. Smith, *Polymer*, 6, 437 (1965).
69. J. Du, M.D. Thouless, and A.F. Yee, *Int. J. Fract.*, 92, 211 (1998).
70. R.M. McMeeking and A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 242 (1982).
71. B. Budiansky, J.W. Hutchinson, and J.C. Lambropoulos, *Int. J. Solids Struct.*, 19, 337 (1983).

- 72. A.G. Evans and K.T. Faber, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 255 (1984).
- 73. W. Yang, *Acta Mech. Sin.*, 7, 131 (1991).
- 74. Y.W. Mai and B.R. Lawn, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16, 415 (1986).
- 75. R.F. Cook and D.R. Clarke, *Acta Metall.*, 36, 555 (1988).
- 76. M.A. Przystupa and T.H. Courtney, *Metall. Trans.*, A13, 881 (1982).
- 77. K.T. Faber and A.G. Evans, *Acta Metall.*, 31, 565 (1983).

27. Распространение усталостных трещин в полимерных смесях

Р.А. Пирсон, Л. Прюйтт

I. Введение

Методы механики разрушения высокопродуктивны для описания напряжений в вершине трещины и могут применяться для определения остаточной прочности трещиноватых компонентов. Применение механики разрушения для расчета усталостной прочности основано на допущении, что многие структурные компоненты имеют собственную трещиноватость, но способны выдержать значительный рост стабильной трещины до разрушения. Продолжительность жизни компонента под нагрузкой определяется концепцией стойкости к дефектам, числом циклов нагружения, необходимых для распространения трещины от начального до критического размера. Эта философия отличается от подхода «полной продолжительности жизни», который связывает усталостный ресурс с инициацией и последующим ростом трещины. В течение нескольких последних десятилетий было представлено много подробных обзоров усталостного поведения полимеров [1–8] на основе приближений продолжительности жизни и механики разрушения. Ниже представлен краткий обзор проблемы распространения усталостных трещин в полимерах.

Использование механики разрушения широко распространено для описания продвижения усталостных трещин в полимерных смесях, поскольку полимерные материалы способны выдерживать значительный субкритический рост трещины до разрушения. Кроме того, многие из этих полимеров применяются в условиях, критически важных для безопасности, для которых существенную роль играют оценки продолжительности жизни. Оценка роста трещины в полимерных смесях усложняется тем, что усталостные трещины распространяются с различной скоростью в зависимости от микромеханики процессов вблизи вершины трещины, среднего напряжения, частоты, геометрии трещины и условий испытания. Эти факторы ин-

тересны и практически важны при проектировании безопасных применений строительных полимерных изделий, испытывающих повторяющуюся нагрузку.

Цель этой главы — дать обзор механизмов микромеханики процессов вблизи вершины трещины при распространении усталостной трещины в упрочненных каучуком полимерах. Мы рассмотрим значение размера каучуковых частиц, морфологии смеси и взаимодействия между частицами каучука и неорганическими наполнителями для сопротивления распространению трещины. Особое внимание будет уделено механизмам экранирования вершины трещины, но также мы коснемся влияния среднего напряжения, нагружения с изменяющейся амплитудой и вопросов, связанных с наличием надрезов или коротких трещин.

А. Обзор проблемы роста трещин при постоянном нагружении

Параметр интенсивности нагружения K , определяемый из линейно-упругой механики разрушения, можно использовать для описания величины напряжений и смещений в области перед вершиной трещины. Как говорилось в главе 20, имеются три различных пути или способа нагружения трещины. Режим I — это нормальный, или открытый, режим, который обычно считается самым жестким режимом. Режим II — это режим плоскостного сдвига, а режим III — режим внеплоскостного сдвига. Линейно-упругое решение для нормального напряжения в направлении y (σ_{yy}) для случая режима I вводит K_I в качестве масштабного параметра и записывается как функция расстояния r и угла θ от вершины трещины [9]:

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \cos \frac{\theta}{2} \left\{ 1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right\}. \quad (27.1)$$

Здесь K_I — коэффициент интенсивности нагружения в режиме I (открытом режиме), который вводит граничные условия для тела с трещиной, и он зависит от нагрузки, длины трещины и геометрии образца. Коэффициент интенсивности нагружения можно найти для широкого диапазона геометрий образцов, и он используется для определения масштаба влияния внешнего силового поля, длины трещины и геометрии компонента с трещиной [10]:

$$K_I = \sigma^\infty \sqrt{\pi a} \cdot F \left(\frac{a}{W} \right). \quad (27.2)$$

Здесь σ^∞ — напряжение внешнего силового поля; F — геометрический фактор для образца или геометрия компонента; F зависит от длины трещины a , нормализованной к толщине образца W .

Значимость параметра интенсивности нагружения связана с его способностью устанавливать корреляцию зарождения и развития трещин в различных образцах посредством подхода, условно называемого «подобие». Этот подход исходит из того, что две трещины с одинаковым коэффициентом интенсивности нагруже-

ния находятся под воздействием одинаковой движущей силы, заставляющей трещину продвигаться. Концепция подобия позволяет использовать данные об ударной прочности, полученные на лабораторных образцах, для предсказания прочности компонентов, несущих нагрузку. Поэтому условие роста трещины при неизменных условиях нагружения для образцов, масштабированных к лабораторному размеру или для крупных инженерных структур, имеет вид

$$K_I \geq K_{Ic}, \quad (27.3)$$

где K_{Ic} — ударная вязкость материала с трещиной, и она является собственным свойством материала.

Далее мы исследуем механизмы, определяющие величину K_{Ic} .

Б. Механизмы экранирования вершины трещины при постоянном нагружении

Экранирование вершины трещины происходит, когда локальная интенсивность напряжения K_{local} меньше, чем интенсивность внешнего напряжения K_{remote} , рассчитанная из σ^∞ по уравнению (27.2), так что трещина чувствует эффективно уменьшенную движущую силу. Это явление обязано своим происхождением микромеханизмам, активированным впереди или позади вершины трещины. Эти микромеханизмы могут улучшить ударную вязкость материала через диссипацию энергии в активной зоне в вершине трещины или за счет механизма перекрывания трещины в следе трещины. Несколько хорошо установленных механизмов несобственного экранирования вершины трещины было найдено в инженерных материалах [11, 12]. Эти механизмы включают отклонение трещины, экранирование зоны из-за фазовых трансформаций, локализованное образование микротрещин или зарождение полостей, контактное экранирование на неровной поверхности, связки или волоконное перекрывание, закрытие благодаря пластичности. На рис. 27.1 схематически показано несколько механизмов экранирования, которые могут реализоваться в полимерных смесях, в том числе отклонение трещины 1, отрыв частиц 2, перекрывание волокнами или частицами второй фазы 3, интенсивное образование полос сдвига 4, пластический рост полостей 5 и множественное крэйзообразование или образование микротрещин 6.

В. Моделирование источников упрочнения

Механизмы упрочнения часто делят на две категории: а) те, которые работают в активной зоне перед вершиной трещины, и б) механизмы, работающие в следе трещины, то есть позади ее вершины (рис. 27.1). Некоторые полимерные материалы, такие как полимеры, упрочненные каучуком, способны к активации обоих механизмов с получением взаимно усиливающегося эффекта упрочнения [13, 14]. Механизм, связанный с активной зоной, обычно описывается через энергетику вершины

трещины [15–17]. Скорость высвобождения энергии G характеризует выход потенциальной энергии при продвижении плоскости трещины. Скорость высвобождения энергии связана с параметром интенсивности нагружения при линейно-упругих условиях (то есть при плоскостном напряжении) и ее можно записать как $G = K^2/E$, где E — модуль упругости. Если полимерный материал генерирует активную зону шириной $2w$ в своей вершине, то по мере продвижения трещины через материал она оставит след позади своей вершины (рис. 27.2, *a*). Изменение ударной вязкости из-за изменения энергии в полосе рассчитывается по формуле

$$\Delta G_c = 2 \int_0^W \left\{ \int_0^{E_{ij}} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \right\} dy, \quad (27.4)$$

где интеграл в фигурных скобках представляет плотность энергии деформаций. Тогда критическая скорость высвобождения энергии для распространения равна работе, требуемой для продвижения трещины от a до $(a + da)$ и она нормализована через новую площадь трещины da на единичную толщину:

$$G_c = \Delta G_c + G_i = 2 \int_0^W \left\{ \int_0^{E_{ij}} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \right\} dy + 2\gamma_e. \quad (27.5)$$

где G_i — собственная ударная вязкость; γ_e — энергия, необходимая для создания новой поверхности трещины при наличии упругости.

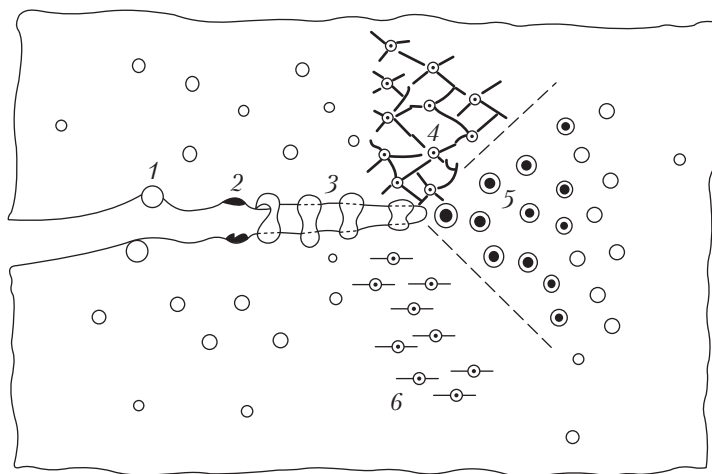


Рис. 27.1. Механизмы экранирования вершины трещины при неизменной нагрузке, включая: 1 — отклонение трещины; 2 — отрыв каучука; 3 — перекрытие волокнами из частицами второй фазы; 4 — интенсивное образование полос сдвига; 5 — кавитация частиц каучука и пластический рост полостей; 6 — индуцированное частицами множественное краёобразование или образование микротрещин

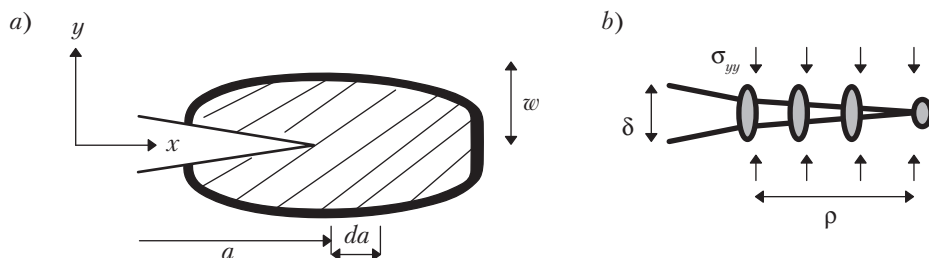


Рис. 27.2. Механизмы упрочнения включают развитие (а) активной зоны шириной $2w$ перед вершиной трещины (b) и перекрывающее сцепление в следе трещины

Во многих упрочненных полимерных системах используются частицы второй фазы или усиление каучуком, способным к нелинейной деформации. Аналогичная форма для G для случая нелинейных деформаций может быть получена с помощью J -интегральной формы по уравнению (27.5). $J_c = \Delta J_c + J_i$. Если усиливающие частицы отвечают за всю диссипацию энергии, то можно полагать, что энергия деформации не зависит от y (направления, нормального к плоскости трещины). Для f на единицу объема можно записать ударную вязкость как

$$G_c = 2wf \int_0^{E_{ij}} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} + 2\gamma_c. \quad (27.6)$$

Перекрытие частицами дает другой механизм упрочнения. В этом случае продвигающаяся через материал трещина оставляет частицы второй фазы нетронутыми позади вершины (рис. 27.2, b). Это приводит к появлению силы сцепления между сторонами трещины. Сцепление было промоделировано Эвансом с сотр. [13], которые показали, что перекрытие частицами каучука и отрыв могут приводить к повышению ударной вязкости. К сожалению, частицы каучука очень податливы и степень упрочнения по этому механизму считается незначительной.

Многие из этих механизмов упрочнения активируются в упрочненных каучуком полимерах посредством перекрытия каучуковыми частицами и их кавитации, а также вследствие пластичности матрицы, ведущей ко множественному крайзообразованию и формированию полос сдвига (глава 22). Многочисленные теории постулировали иерархию и последовательность этих механизмов [13, 18, 19].

Г. Обзор проблемы роста трещин при циклическом нагружении

Скорость продвижения усталостной трещины под действием напряжения с постоянной амплитудой определяется по изменению длины трещины a в зависимости от числа циклов нагружения N . Скорость распространения усталостной трещины на цикл, da/dN , находится из экспериментально полученных кривых на графиках зависимости a от N . В случае нагружения с постоянной амплитудой напряжения скорость роста трещины возрастает по мере удлинения трещины. Парис, Гомес

и Андерсон [20] предположили, что диапазон изменения коэффициента интенсивности нагружения, $\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$, который включает напряжение на бесконечности и геометрию, должен рассматриваться как характеристический параметр движущей силы для распространения усталостной трещины в металлах.

Было предложено много соотношений для описания роста усталостных трещин в твердых полимерах. Однако чаще других используется формула, предложенная Парисом, Гомесом и Андерсоном [20]. Эта формула известна как закон Париса, и она утверждает, что da/dN изменяется с изменением ΔK через степенное соотношение

$$\frac{da}{dN} = C \cdot (\Delta K_m)^m, \quad (27.7)$$

где C и m — константы материала.

На рис. 27.3 можно видеть, что уравнение Париса (27.7) справедливо для промежуточных уровней ΔK , при изменении скорости распространения трещины от 10^{-6} до 10^{-4} мм/цикл. Константы материала C и m могут сильно зависеть от морфологии, частоты нагружения и коэффициента нагрузки в усталостном цикле. Коэффициент нагрузки или напряжения R определен как отношение минимального напряжения к максимальному в усталостном цикле. Как диапазон интенсивности напряжения, так и коэффициент напряжения во время цикла нагружения должны быть заданы для полного определения условий испытания на усталость.

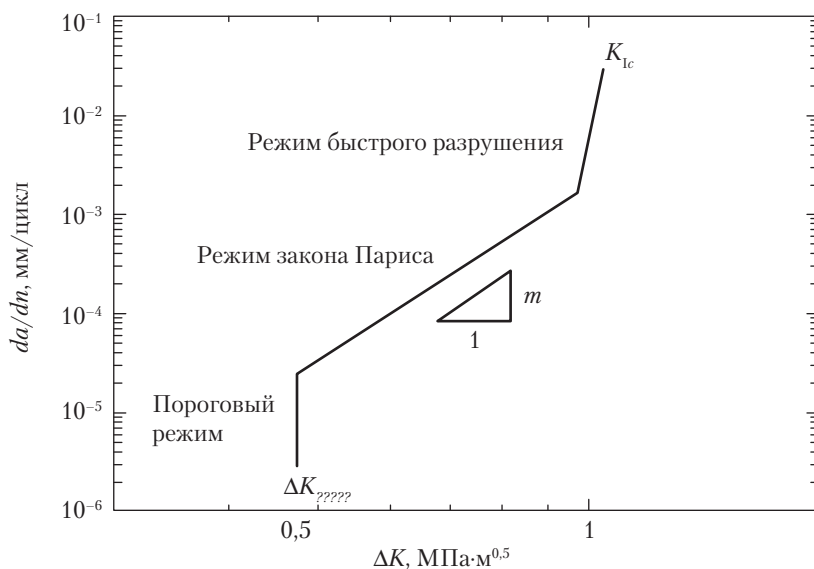


Рис. 27.3. Схематическая диаграмма, представляющая режимы стабильного распространения трещины. Линейная связь между логарифмом скорости роста трещины и логарифмом движущей силы ΔK выражает закон Париса

Закон Париса является полезным инструментом для предсказания продолжительности жизни при усталостной нагрузке. В этом подходе стойкости к дефектам подразумевается, что все структурные компоненты имеют собственные трещины. Если начальных трещин не обнаруживается, то в качестве начального размера трещин a_i принимается разрешение метода неразрушающей оценки размера. В предположении, что усталостная нагрузка прилагается при постоянной амплитуде нагружения, что геометрический фактор F не изменяется в пределах интегрирования (то есть что внедренная трещина в форме пенни остается трещиной в форме пенни), и что усталость наступает, когда трещина достигает критической величины a_c (обусловленной ударной вязкостью полимера), можно предсказать усталостный ресурс компонента, проинтегрировав уравнение

$$N_f = \frac{2}{(m-2)CF^m(\Delta\sigma)^m\pi^{m/2}} \left[\frac{1}{a_i^{(m-2)/2}} - \frac{1}{a_c^{(m-2)/2}} \right], \quad m \geq 2. \quad (27.8)$$

Другая сильная черта закона Париса состоит в том, что он дает общий подход к металлам, керамикам, полимерам и композитам [15–17]. Это не означает, что микромеханизмы распространения трещины в полимерах такие же, как в металлах или керамиках. На самом деле имеется несколько факторов, играющих важную роль в усталости полимеров, но мало влияющих на усталостные характеристики неорганических твердых тел. Например, многие полимерные материалы высокочувствительны к частоте и форме импульса в испытании на усталость. Эти механические факторы важны для вязкостных процессов, включая ползучесть и разрыв цепей в полимерах.

Д. Проблемы моделирования поведения растущей трещины

Как и в случае постоянного нагружения, движущая сила трещины вблизи вершины усталостной трещины ΔK_{ip} будет ниже, чем «приложенная» движущая сила ΔK_a при наличии внешних механизмов упрочнения. Внешние механизмы упрочнения экранируют вершину трещины, снижая, тем самым, движущую силу трещины и, следовательно, скорость роста трещины. Эффект внешнего экранирования вершины трещины был выражен Ритчи [21] как

$$\Delta K_{ip} = \Delta K_a - \Delta K_s, \quad (27.9)$$

где K_s — коэффициент интенсивности нагружения при наличии экранирования.

В условиях постоянного нагружения внешние упрочняющие механизмы экранируют трещину, уменьшая приложенную интенсивность напряжения в вершине трещины. Однако при циклическом нагружении тип внешнего упрочняющего механизма определяет природу эффекта экранирования (рис. 27.4).

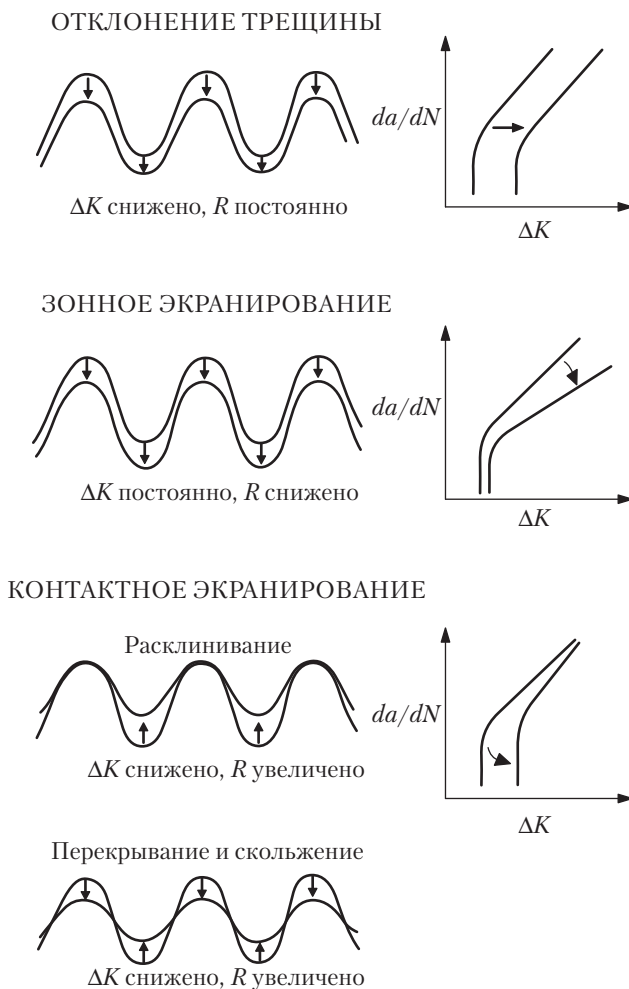


Рис. 27.4. Схематическое изображение механизмов экранирования, которые могут работать в условиях циклического нагружения (модель Ритчи)

Имеется три типа механизмов экранирования, которые могут работать в условиях циклического нагружения: отклонение трещины, зонное и контактное экранирование. Экранирование вследствие отклонения пути трещины ведет к улучшению поведения растущей усталостной трещины (РУТ) во всех диапазонах ΔK . Напротив, механизмы экранирования активной зоны более эффективно работают при высоких уровнях ΔK , а механизмы контактного экранирования более действенны при низких ΔK . Хотя модель, показанная на рис. 27.4, имеет концептуальный характер, то есть должна уточняться для каждого материала, она весьма полезна для идентификации механизмов экранирования в исследованиях РУТ.

Степень экранирования вследствие отклонения пути распространения трещины была промоделирована Сурешем, который получил эффективную движущую силу усталостной трещины и скорости последующего роста трещины, анализируя малый сегмент трещины с периодическими наклонами. Для геометрии отклонения трещины, показанной на рис. 27.5, модель предсказывает, что:

$$\Delta K_{ip} = \frac{b \cos^2(\theta/2) + c}{b + c} \Delta K_a; \quad (27.10)$$

$$\frac{da}{dN} = \frac{b \cos(\theta) + c}{b + c} \left(\frac{da}{dN} \right)_n, \quad (27.11)$$

где θ — угол отклонения; b — дистанция отклонения; c — длина неотклоненного отрезка.

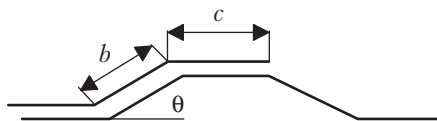


Рис. 27.5. Геометрия отклоненной трещины по Сурешу

Важно отметить, что вследствие преждевременного закрытия может произойти разгрузка, и что отклоненную трещину может сопровождать пластическая деформация. Эти осложнения увеличат интенсивность экранирования свыше значений, предсказываемых уравнением (27.10). Интересно, что отклонение пути распространения трещины наблюдалось в полимерах, наполненных частицами [22].

Степень экранирования в результате действия механизмов, действующих в активной зоне, зависит от природы пластической деформации, то есть интенсивного образования крэйз или сдвиговых полос [15–17]. Течение перед трещиной из-за удаленной растягивающей нагрузки (постоянной) приводит к образованию пластической зоны. При растягивающем усталостном нагружении трещина будет постоянно нагружаться и разгружаться, а зона обратной пластической зоны возникнет в постоянной пластической зоне. Размер циклической пластической зоны r_c , можно оценить как [15]

$$r_c \approx \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta K_a}{2\sigma_y} \right)^2, \quad (27.12)$$

где σ_y — макроскопический предел текучести материала.

Для упругого, идеально пластичного материала, остаточное напряжение, действующее на циклическую пластическую зону, равно таковому для течения, а размер пластической зоны составляет одну четверть от постоянной пластической зоны

при нулевом натяжении при нулевых условиях нагружения. Циклические пластические зоны наблюдались в ряде систем аморфных полимеров, и было показано, что они очень важны при пересечении трещин при циклической компрессионной нагрузке [15]. Качественно хорошо видно, что размер пластической зоны возрастает с ΔK . Поэтому механизмы экранирования активной зоны эффективны при высоком уровне ΔK .

Контактное экранирование включает физический контакт между парами поверхностей трещины благодаря присутствию вздутых частиц второй фазы и/или волокон. Преждевременный контакт между поверхностями трещины случается во время разгрузки при уровне интенсивности напряжения, обозначаемого как K_{cr} который часто связывается с интенсивностью напряжения закрытия. Поэтому можно рассчитать эффект экранирования за счет закрытия как:

$$\Delta K_{tip} = K_{max} - K_{cr} \quad (27.13)$$

где K_{max} — максимальная интенсивность напряжения, достигнутая во время циклического нагружения.

Как упоминалось выше, контактное экранирование может возникать вследствие контакта между неровностями подобно случаю грубых поверхностей, но, возможно, более мощный механизм контактного экранирования заключается в волоконном сцеплении. Ланге с сотр. [23] было показано, что сцепление волокнами является эффективным механизмом экранирования в композитах с короткими волокнами.

Суммируя сказанное, сопротивление продвижению усталостной трещины может быть улучшено несобственными механизмами экранирования. Конкретный активный механизм экранирования зависит от типа использованных добавок или модификатора. Концепция экранирования вершины трещины также применима к керамике и металлам. Ниже мы обсудим явления, специфичные для полимеров.

1. Влияние среднего напряжения. Характер распространения усталостной трещины в полимерном материале очень сильно зависит от среднего напряжения или отношения напряжений в усталостном цикле. Полимеры отличны от металлов и керамик в том, что имеется хорошо установленное деление между различными полимерами по усталостной реакции на увеличение отношения среднего напряжения в цикле так называемого R -отношения. В рамках доступной технической литературы по инженерным пластмассам описаны две различных реакции на увеличение среднего напряжения: в заданном диапазоне интенсивности напряжения ΔK некоторые полимеры проявляют увеличение скорости распространения трещины, тогда как в других полимерах скорость трещины падает. Среднее напряжение определяется как среднее от приложенных напряжений в усталостном цикле и его можно записать через R -отношение как

$$\sigma_{mean} = \frac{\sigma_{min} + \sigma_{max}}{2} = \frac{\sigma_{max}(R + 1)}{2}. \quad (27.14)$$

Опубликованные результаты исследования по влиянию среднего напряжения и *R*-отношения охватывают широкий набор полимеров различных классов, включая аморфные, кристаллические, сшитые и модифицированные каучуком полимеры (табл. 27.1). Увеличение скорости роста трещины, связанное с увеличением отношения напряжений или среднего напряжения наблюдалось для эпоксидных смол [24], полиметилметакрилата [25, 26], полиэтилена высокой плотности [27] и сополимеров полиэтилена высокой плотности [28], полистирола [29, 30], поливинилхлорида и нейлона [4]. Эта тенденция ускорения распространения трещины с увеличением отношения напряжений или среднего напряжения подобна хорошо установленному поведению металлов, описанному в соответствующей литературе (работы Герцберга [16], Суреша [15] или обзор Васудевана [32]). Такая реакция связана с повышенными уровнями K_{max} , что усиливает сходство с разрывом связей. То есть трещина ускоряется легче при такой же амплитуде интенсивности напряжения.

Было предложено несколько различных объяснений и взаимосвязимостей в попытках логически обосновать влияние среднего напряжения на скорость распространения усталостной трещины. Арад с сотр. [32] предположили, что скорости роста трещины могут изменяться с изменением коэффициента интенсивности напряжения следующим образом:

$$\frac{da}{dN} = \beta \lambda^n = \beta (K_{max}^2 - K_{min}^2)^n. \tag{27.15}$$

Таблица 27.1. Влияние увеличения среднего напряжения или *R*-отношения (от 0,1 до 0,5) на скорость распространения усталостной трещины в различных полимерных системах

Авторы	Полимерная система
Скорость распространения трещины растет с ростом среднего напряжения или <i>R</i> -отношения при постоянном <i>K</i>	
Бакнелл и Дамплетон [27]	Полиэтилен высокой плотности
Гертцберг и Мэнсон [5]	Найлон
Мураками с сотр. [67]	Усиленный волокнами поликарбонат
Май и Уильямс [29]	Полистирол
Прюйт [30]	
Мухерье и Бернс [25]	Полиметилметакрилат
Кларк с сотр. [26]	
Саттон) [24]	Эпоксидная смола
Зу и Браун [28]	Сополимер полиэтилена
Скорость распространения трещины уменьшается с ростом среднего напряжения или <i>R</i> -отношения при постоянном ΔK	
Арад, Рэдон и Калвер [32]	Поликарбонат
Бакнелл и Дамплетон [27]	Упрочненный каучуком полиметилметакрилат

Окончание табл. 27.1

Авторы	Полимерная система
Гертцберг и Мэнсон [5]	Акрилонитрилбутадиенстирол (АБС)
Гертцберг и Мэнсон [5]	Полиэтилен низкой плотности
Мэнсон с сотр. [35]	Поликарбонат
Миллс и Уолкер [39]	Поливинилхлорид
Москала [40]	Упрочненные смеси поликарбоната и полиэфира
Прюйт [30]	Поликарбонат
Прюйт и Рондинон [37]	
Прюйт [30]	Модифицированный каучуком полистирол
Такемори [38]	Поликарбонат

В этом уравнении β зависит от условий и частоты нагружения и свойств материала; n — константа материала. $\Delta = K_{\max}^2 - K_{\min}^2$ можно переписать как $2\Delta K \cdot K_{mean}$, что делает уравнение (27.15) подобным по форме соотношению, предложенному Мухерье с сотр. [25], для влияния среднего напряжения на распространение усталостной трещины в коммерческом ПММА:

$$\frac{da}{dN} = C \cdot K_{mean}^{213} \cdot \Delta K^{239}. \quad (27.16)$$

Уравнения (27.15)–(27.16) описывают увеличение скорости роста трещины при номинально постоянном уровне ΔK за счет увеличения среднего напряжения или R -отношения (от $R = 0,1$ – $0,5$). Параметр λ , по свидетельству многих исследователей, является приемлемым нормализующим параметром для повышенных скоростей роста в твердых полимерах.

Также возможно микромеханическое объяснение реакции на увеличение отношения напряжений или среднего напряжения. Полимеры, становящиеся более предрасположенными к разрушению при увеличении среднего напряжения, прежде всего должны испытывать неблагоприятное воздействие процесса монотонного разрушения, связанного с максимальной частью цикла нагружения при приближении к критическому уровню интенсивности напряжения. В целом полимеры подвержены крэйзообразованию, разрыву цепей или разрыву сшивок. Например, такой допускающий крэйзообразование полимер, как полистирол, зарождает единственную крэйзу перед вершиной трещины, когда он подвергается усталостному нагружению (см. Крамер с сотр. [33] и Аргон с сотр. [34], где описаны подробно механизмы инициации крэйза). Циклическое нагружение склонных к крэйзообразованию полимеров ведет к кавитации и накоплению повреждений в полимерах, фибриллизации полимеров, разрыву первичных несущих нагрузку фибрилл и последующему продвижению трещины. Когда максимальное напряжение усталостного цикла приближается к прочности или критическому растяжению фибрилл в крэйзе, ведущая фибрилла или фибриллы разрываются и передают нагрузку на соседние фибриллы. Повышение среднего напряжения в полимерах этого типа

увеличивает напряжение на фибриллах и увеличивает вероятность разрушения. Повышенное среднее напряжение также вредит полимерам с ограниченной подвижностью цепей. Например, Кларк с сотр. [26] показали, что разрывы цепей в высокомолекулярном ПММА стимулируются увеличенным R -отношением. Эта деградация связана с ограниченной подвижностью цепей из-за высокой плотности зацеплений. Ограничение подвижности цепей создает концентрацию напряжения в полимерных цепях вблизи вершины трещины. Разрыв цепей в вершине усталостной трещины также более вероятен в химически сшитых полимерах, таких как эпоксидные смолы [24] и сшитый ПММА [26]. Сшитая структура ограничивает подвижность цепей и способность рассеивать энергию перед вершиной трещины. Увеличение среднего напряжения в полимерах этого типа ведет к увеличению скорости распространения трещины.

Замечательно, что многие полимерные смеси проявляют повышенное сопротивление росту трещины при увеличении среднего напряжения. Среди этих полимеров АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) [5], поликарбонат [30, 35–38], экструдированный поливинилхлорид [39], модифицированный каучуком полистирол [30], модифицированный каучуком полиметилметакрилат [27] и полиэтилен низкой плотности [5]. Для поликарбоната и смесей поликарбонат–сополиэфир имеются данные [40], показывающие, что на графиках скорости роста трещины в зависимости от λ наблюдается падение скорости на два-три порядка величины при увеличении R от 0 до 0,6.

Утверждение об увеличенном сопротивлении распространению трещины при увеличении среднего напряжения небезосновательно. Уже 50 лет известно, что каучуки могут испытывать индуцированную деформацией кристаллизацию, и что эта структурная перестройка может увеличивать усталостный ресурс материала [41]. Это позитивное свойство было связано с прочностью кристаллитов, возникающих при повышенном уровне деформации, отвечающем увеличенному среднему напряжению в усталостном цикле. Герцберг и Мэнсон [5] предположили, что влияние среднего напряжения, наблюдаемое в полимерных материалах, зависит от противодействующих механизмов. Хотя интуитивно кажется, что увеличение среднего напряжения должно быть опасным для всех материалов, в некоторых полимерных материалах работают активируемые напряжением или деформацией микромеханизмы, которые делают их более стойкими к распространению усталостных трещин. Герцберг и Мэнсон [5] обнаружили, что многие из этих полимерных материалов демонстрируют явное улучшение ударной прочности при увеличении среднего напряжения. Герцберг постулировал, что энергия деформации для продвижения трещины потребляется через деформацию или структурную перестройку перед вершиной трещины. Применение деформационной энергетике для описания процессов разрушения в полимерах, особенно в каучуках и эластомерах, хорошо обосновано. Эндрюс [1] использовал параметр энергии разрушения T , аналогичный скорости высвобождения энергии, введенной Гриффитсом [42] и Ирвином [43] для упругих тел. T задается как

$$T = T_0 \left[\frac{C}{C - f(\beta)} \right], \quad (27.17)$$

где T — полная энергия, используемая твердым телом для создания единицы новой поверхности при продвижении трещины; T_0 — затраченная энергия для идеально упругого тела; C — константа материала, зависящая от деформации; β — гистерезисное отношение; β отражает потерю энергии на неупругие затраты и если β велико, то количество энергии, необходимое для разрушения увеличивается и, следовательно, можно ожидать, что скорость роста трещины будет снижаться при увеличении β .

Эндрюс показал, что β в упругом твердом теле растет при увеличении деформации. Аналогичным образом следует ожидать, что из-за повышенного уровня деформации, поддерживаемого в усталостном цикле, увеличенное R -отношение потребует более высокого уровня ΔT , чтобы трещина распространялась с такой же скоростью.

Герцберг и Мэнсон [5] предположили, что влияние среднего напряжения на сопротивление распространению усталостной трещине в полимерных материалах непосредственно связано с параметром β . В идеально упругом теле β равно нулю и, таким образом, увеличение R -отношения скорее приведет к критической интенсивности напряжения, отвечающей разрушению. Таким образом, полимерные материалы, обладающие структурой, делающей их менее восприимчивыми к гистерезисным потерям, вероятно, будут проявлять более высокие скорости роста трещин при увеличении R (при данном ΔK), о чем говорилось выше. Напротив, полимеры, склонные к структурной перестройке или неупругим потерям должны быть более устойчивы против распространения трещин при увеличении среднего напряжения. Эта теория находится в хорошем согласии с литературными данными, представленными в табл. 27.1.

В полимерах, проявляющих уменьшение скорости роста трещины при увеличении среднего напряжения, происходят такие процессы вблизи вершины трещины, которые рассеивают энергию в этой зоне. Среди этих механизмов упрочнения — упрочнение частицами или упрочнение каучуком, ориентационное упрочнение, проскальзывание цепей и образование сдвиговых полос. Механизмы упрочнения каучуком рассмотрены в главе 22. Критическим моментом для наиболее упрочненных полимеров является образование полостей в каучуковой фазе. Кавитированные частицы каучука действуют как концентраторы напряжения, увеличивают сдвиговую пластичность матрицы и способствуют зарождению множественных крэйз в материале матрицы. Податливые каучуковые частицы способны также к растяжению по мере удлинения, и к деформационному упрочнению под приложенным напряжением. При деформационном упрочнении фибриллизованного каучука он выдерживает все более возрастающее напряжение вплоть до конечного разрушения. Эти механизмы работают в активной зоне перед вершиной трещины, они рассеивают энергию от вершины растущей трещины и являются причиной уменьшения скорости распространения трещины при увеличении R -отношения, что наблюдается в ударопрочных полистиролах [30]. Такемори [44] обнаружил, что поликарбонат восприимчив к двойственной деформации, то есть к деформации за счет крэйзообразования и за счет сдвиговых полос. Когда оба механизма активированы одновременно, они образуют эпсилонподобную зону перед вершиной трещины. Образование этой зоны приводит к увеличению времени до разрыва фибрилл в крэйзе и сопутствующему уменьшению скорости распространения трещин. Дис-

сипативные механизмы, такие как проскальзывание цепей, также могут быть благоприятными при высоких средних напряжениях. Кларк с сотр. [26] нашли, что ПММА с более низким молекулярным весом способен лучше сопротивляться распространению усталостных трещин при высоких средних напряжениях, чем высокомолекулярный или сшитый ПММА. Хотя молекулярный вес, как известно, увеличивает усталостное сопротивление, он одновременно увеличивает плотность зацеплений, которая при некотором критическом уровне становится препятствием для проскальзывания цепей, что при высоком среднем напряжении может вести к разрывам цепей и разрушению.

Таким образом, увеличение среднего напряжения при постоянном ΔK может активировать две различных реакции распространяющейся трещины. В полимерах одного класса эффект от увеличения среднего напряжения или R -отношения состоит в уменьшении движущей силы, необходимой для продвижения трещины при заданной скорости распространения. Эта ситуация близка поведению материала, наблюдаемому в металлах и керамиках: по мере увеличения R , максимальная интенсивность напряжения в усталостном цикле приближается к критической интенсивности напряжения или предельной ударной прочности материала. Критерий локального разрушения удовлетворяется в зоне циклического повреждения, и усталостная трещина при увеличенном среднем напряжении продвигается легче. В полимерах другого класса увеличение среднего напряжения требует увеличения движущей силы ΔK для поддержания заданной скорости распространения трещины. В этих случаях имеет место структурная эволюция в зоне циклического повреждения, усиливающая сопротивление распространению усталостной трещины. Эти типы реакции на увеличение среднего напряжения оказывают существенное влияние на поведение материалов, подвергаемых перегрузке или усталостной нагрузке с переменной амплитудой.

2. Усталость при переменной амплитуде. Усталость при нагружении с переменной амплитудой играет важную роль при расчете полимерных компонентов, испытывающих флуктуации в цикле нагружения, или компонентов, которые могут подвергаться растягивающим или сжимающим перегрузкам. Традиционно нагружение с переменной амплитудой моделируется на основе концепции накопительного повреждения. Хотя эта концепция полезна в моделях инициации трещин, она не может раскрыть роль типа перегрузки или порядка следования нагрузок, что очень важно для предсказания срока службы компонента с растущей трещиной. Хорошо известно, что приложение одиночной растягивающей избыточной нагрузки может продлить жизнь компонента за счет замедления скорости распространения трещины [15]. Начальная перегрузка обычно ведет к временному увеличению скорости продвижения трещины, после которого следует длительный период замедленного роста. Это переходное поведение растущей трещины часто контролируется рядом механизмов, среди которых закрывание трещины [45], остаточные сжимающие напряжения после разгрузки [46, 47] и затупление вершины трещины [48]. Концепции закрывания трещины Элбера объясняет снижение скорости роста трещины остаточными сжимающими напряжениями, возни-

кающими в пластически деформированном следе распространяющейся трещины. Пластический след вызывает образование контакта между сторонами трещины, когда образец еще находится в интервале растяжения усталостного цикла. Закрывающая нагрузка $P_{closure}$, эффективно снижает диапазон интенсивности напряжения от $\Delta K = K_{max} - K_{min}$ до $\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{closure}$, где $K_{closure}$ — интенсивность напряжения, относящаяся к закрывающей нагрузке. Этот механизм закрывания трещины был предложен Питоньяком с сотр. [49] для описания замедления роста трещин в ПММА, а также Мураками [50] для поликарбоната. Питоньяк применял интерферометрические методы для экспериментального определения нагрузки закрывания в ПММА и нашел, что требуются значительные нагрузки для разделения сторон трещины после растягивающей перегрузки.

Хотя имеется экспериментальное свидетельство небольшого закрывания трещин в твердых полимерах, многим исследователям не удалось обнаружить закрывания трещин в своих системах, и были предложены другие механизмы. Банасьяк, Грант и Монтулли [52] предложили рассматривать затупление трещины при снижении ее скорости после растягивающей перегрузки поликарбоната. Локальное пластическое течение, активированное во время перегрузки, было предложено как механизм затупления вершины трещины. Хотя затупление вершины может воздействовать на скорость трещины вслед за перегрузкой, оно не обеспечивает продолжительного замедленного режима продвижения трещины. Известно, что зона остаточных сжимающих напряжений, которая сохраняется в вершине трещины при разгрузке, растет в размере и по величине по мере увеличения внешней растягивающей нагрузки. Этот эффект был оценен экспериментально методом рентгеновского рассеяния [52, 53] и методами фотоупругости и интерферометрии [36]. Остаточные сжимающие напряжения, сохраняющиеся в вершине трещины, по-видимому, снижают скорость распространения трещины после растягивающей перегрузки. Трещина должна прорасти через эту зону увеличенной остаточной компрессии, прежде чем она вернется к своей первоначальной скорости для ΔK , имевшего место до перегрузки. Эта тенденция наблюдалась в поликарбонатной и акрилатной системах [36]. Было предложено множество моделей для предсказания фактического срока жизни исходя из остаточных сжимающих напряжений, чтобы разумно объяснить механизм замедления трещины.

Сжимающие перегрузки также играют критическую роль в сроке жизни компонента, подвергаемого действию переменной нагрузки. Распространяющаяся с постоянной скоростью трещина благодаря приложению ΔK постоянного уровня будет увеличивать скорость, если образец подвергнуть сжимающей перегрузке. Как и в случае растягивающей нагрузки, было предложено несколько механистических объяснений. Одно из них состоит в том, что сжимающая перегрузка может заострить трещину, которая была затуплена в растягивающем режиме, или что поверхностные неровности, дающие вклад в закрывание, могут сглаживаться в цикле сжатия. Хотя это объяснение физически оправдано, оно не учитывает эффект временного ускорения трещины после сжимающей перегрузки. В последние годы было показано, что применение полностью компрессионных циклических нагрузок ведет к зарождению и росту усталостных трещин перед концентраторами на-

пряжения и надрезами [30, 54]. Причиной роста этих трещин является возникновение зоны остаточных растягивающих напряжений при разгрузке от внешнего сжатия. Хорошо известно, что в упругом, идеально пластичном материале, содержащем незакрывающуюся трещину и подвергаемом полностью компрессионным циклическим напряжениям, зона остаточного растяжения (величина которого равна пределу текучести при растяжении) возникает на расстоянии одной четверти от постоянной пластической зоны, создаваемой приложением постоянного внешнего сжимающего напряжения [48]. Если вместо пластического течения материал проявляет иной режим пластической деформации, развитие остаточных растягивающих напряжений может происходить по-прежнему из-за возникновения зоны циклического повреждения. В случае твердых полимеров непрерывная деформация перед вершиной надреза может вызываться крэйзообразованием, сдвиговым течением, ориентацией цепей или совместным действием этих процессов (рис. 27.4, с). Разгрузка после внешнего сжатия поэтому ведет к остаточным растягивающим напряжениям во многом аналогично тому, как это имеет место в полностью кристаллических твердых телах. Прюйт с сотр. [54] показали, что полностью компрессионная циклическая нагрузка ведет к зарождению и росту трещины в полиэтилене, полистироле, упрочненном каучуком полистироле, поликарбонате и CR39. Бакнелл и Дамплетон [27] нашли, что периодическое приложение сжимающей нагрузки во время усталостного натяжения или усталостных испытаний (например, используя отрицательное R -отношения) ведет к усилению распространения трещины в полиэтилене и упрочненном полиметилметакрилате. Прюйт и Суреш [47] на модельных полимерных системах показали с помощью экспериментального анализа напряжений, что зона остаточного растяжения увеличивается при увеличении внешней сжимающей нагрузки, что объясняет увеличение скорости роста трещины после сжимающих перегрузок.

3. Влияние надрезов и коротких трещин. Надрезы имеют важное значение при усталости, поскольку они служат концентраторами напряжений и играют значительную роль в зарождении и распространении трещин. Для тонкого надреза с радиусом впадины ρ изменение нормального напряжения в плоскости надреза σ_{yy} с расстоянием r перед вершиной надреза дается как [55]:

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \frac{\rho}{2r} + \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} + \sigma^\infty, \quad (27.18)$$

где начало системы координат, расположенное на расстоянии $\rho/2$ позади вершины трещины. Подстановка уравнения (27.2) вместо коэффициента интенсивности нагружения (используя длину надреза a') в уравнение (27.18) дает выражение для фактора K_t концентрации упругого напряжения вследствие наличия надреза:

$$K_t = \frac{\sigma_{yy}}{\sigma^\infty} \frac{F\rho}{2r} \sqrt{\frac{a'}{2r}} + F \sqrt{\frac{a'}{2r}} + 1. \quad (27.19)$$

Приложение внешнего циклического напряжения с амплитудой $\Delta\sigma^\infty$ приводит к интенсификации максимального напряжения в вершине надреза на величину

$$\Delta\sigma_{\max} = K_I(\Delta\sigma^\infty) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Delta K_I}{\sqrt{\rho}}, \quad (27.20)$$

где ΔK_I — диапазон интенсивностей напряжения в вершине усталостной трещины, подвергнутой такому же диапазону внешней нагрузки и имеющей такую длину надреза.

Это выражение получено в предположении мелкомасштабной текучести, и оно справедливо при малом радиусе вершины надреза и при длине надреза, значительно превышающей радиус впадины [56]. Вид этих выражений показывает, что трещина будет зарождаться после числа циклов, изменяющегося с величиной диапазона интенсивности напряжения, нормализованного на корень квадратный из радиуса впадины надреза:

$$N_{\text{init}} = \alpha \Delta K / \sqrt{\rho}. \quad (27.21)$$

Более того, надрезы играют критическую роль в зарождении острых усталостных трещин в режиме I во многих кристаллических, аморфных и смешанных твердых полимерах, о чем говорилось выше [47, 54].

Отслеживание зарождения трещины в надрезе является затруднительным, а дальнейшее описание характера распространения коротких трещин — сложным. Короткие трещины часто распространяются с различной скоростью при одинаковых условиях интенсивности напряжения из-за различий в контакте сторон трещины, влияния надреза и микромеханических процессов. Эта «проблема коротких трещин» нарушает подобие, и известно, что она существует в металлах [57], керамиках [15] и полимерах [38]. Это особенно очевидно, когда микроструктура создает связывающие механизмы позади трещины, которые не могут реализоваться в коротких трещинах. В таких случаях скорости распространения трещин становятся значительно выше в коротких трещинах. Суреш и Ритчи [57] определяли трещину как микроструктурную или механически малую, если усталостная трещина коротка по сравнению с характеристическим микроструктурным размером, или если размер пластической зоны сравним с длиной трещины. Короткие трещины имеют важное значение в усиленных частицами и упрочненных каучуком полимерах, когда трещины короче, чем среднее расстояние между элементами второй фазы. В таких случаях в трещинах не может реализоваться механизм перекрывания глобулярной или каучуковой фаз через границу трещины. Значение коротких трещин также велико, когда усталостная трещина имеет размер меньше зоны крэиз или сдвиговых полос перед трещиной [44]. В этих случаях короткие трещины могут распространяться быстрее, чем длинные, при эквивалентных диапазонах интенсивностей напряжения. Эти различия могут вести к недооценке усталостного ресурса, если прогноз основан на экспериментальных данных, полученных на образцах с длинными трещинами.

II. Распространение усталостной трещины в полимерах, упрочненных каучуком

Успешное использование упрочненных каучуком полимеров в качестве строительных компонентов, подвергаемых циклическим напряжениям, требует понимания механизмов накопления повреждений и субкритического роста трещин. Удивительно, что известно лишь несколько публикаций о механизмах микромеханической деформации при циклическом нагружении, тогда как имеется множество работ по действию постоянной нагрузки. Интересно, что в редких работах на эту тему было показано, что поверхности разрушения, возникшие в условиях стабильного распространения усталостной трещины (РУТ) существенно отличаются от поверхностей разрушения, образующихся при постоянной нагрузке.

Например, поверхности разрушения поликарбоната, аморфного термопластичного полимера, испытанные в условиях РУТ, оказались существенно отличными от таковых, возникших при постоянной нагрузке. Фактически, поверхность разрушения, образовавшаяся в условиях РУТ, проявляет признаки наличия дискретных полос роста, тогда как нагружение при постоянной нагрузке приводит к формированию существенно бесструктурной поверхности. Исследование подповерхностного разрушения обнаруживает в случае распространения усталостной трещины характеристическую пластическую зону в форме «эпсилон». Этот результат ясно показывает, что механизмы микромеханической деформации, работающие в условиях РУТ, значительно отличаются от таковых, наблюдаемых при интенсивном образовании сдвиговых полос при постоянной нагрузке. Часто податливые термопластичные полимеры, которые в условиях постоянной нагрузки деформируются с интенсивным образованием сдвиговых полос в вершине трещины, проявляют тенденцию к крэйзообразованию в условиях РУТ.

Герцберг и Мэнсон [6] указывали, что влияние каучуковой фазы на усталостное поведение жесткого полимера трудно предсказать. Введение частиц каучука обычно вызывает уменьшение модуля, предела текучести и сопротивления ползучести. Термические эффекты, связанные с увеличением потери модуля E'' или просто увеличения амплитуды напряжений, необходимых для роста трещины, часто более значительны. Отметим, что в различных обстоятельствах эти термические эффекты могут быть как благоприятными, так и вредными, и не удивительно, что существует огромное разнообразие поведения РУТ в системах, упрочненных каучуком.

Поскольку целью настоящей статьи является не обзор особенностей распространения усталостной трещины в каждом модифицированном каучуком полимере, а обсуждение общих положений для всех полимеров, мы сфокусируем наше внимание на относительно простых случаях, а именно на модифицированных каучуком эпоксидных смолах. Эпоксидные полимеры являются термореактивными материалами, содержащими сшивки, ингибирующие образование крэйз. Поэтому чистые эпоксидные смолы не проявляют ни непрерывных полос роста, ни эпсилон-подобных пластических зон. Мы сосредоточимся на модификации модели эпоксидных полимеров с каучуковыми частицами, или стеклянным наполнителем, или с тем и другим.

Целью раздела II является: а) обзор первоначально найденных корреляций между постоянной ударной прочностью и поведением РУТ; б) исследование механизмов экранирования вершины трещины; в) исследование влияния размера частиц каучука на скорость роста трещины; г) обсуждение роли морфологии смеси при низких скоростях роста трещины.

А. Корреляция ударной прочности и поведения растущей усталостной трещины

Первые исследования поведения РУТ в упрочненных каучуком смесях часто выполнялись на быстро растущих трещинах ($> 10^{-5}$ мм/цикл). Обращение к быстрому росту трещин, возможно, было связано с ограниченными возможностями измерительного оборудования той эпохи, стоимостью тестирования медленно растущих трещин или потребностью получения данных о РУТ за короткое время. Чем бы ни был обусловлен интерес к быстрому росту трещин, такая работа дает существенную информацию о корреляции между статической ударной прочностью и поведением РУТ: добавление каучука не только улучшает статическую ударную прочность, но также замедляет субкритический рост трещин.

Корреляция между статической ударной прочностью и поведением РУТ, возможно, была лучше всего проиллюстрирована Герцбергом с сотр. [58], которые разработали концепцию K^* диапазона интенсивностей напряжения при скорости роста трещины $7,5 \cdot 10^{-4}$ мм/цикл. При построении зависимости K^* от K_{Ic} можно было видеть прямую корреляцию между ударной прочностью и K^* , и, следовательно, поведением РУТ для многих упрочненных каучуком смесей. Из факта корреляции между K^* и K_{Ic} можно сделать одно заключение: более дешевые испытания ударной прочности можно использовать при разработке усталостно-стойких материалов. Однако это вывод может ввести в заблуждение: Адзими [59] и Адзими с сотр. [60, 61] показали, что K^* хорошо коррелирует с K_{Ic} при $7,5 \cdot 10^{-4}$ мм/цикл, но K^* не является явной функцией K_{Ic} при низких скоростях роста (рис. 27.6).

Б. Медленный рост трещины

Во многих исследованиях была проверена линейная зависимость между $\log da/dN$ и $\log \Delta K$, то есть поведение, отвечающее так называемому закону Париса. Некоторые полимеры демонстрируют исчезающе низкие скорости роста трещин при малых значениях ΔK , часто описываемые как пороговые величины ΔK_{thres} . Скорости роста трещин существенно нулевые при значениях ΔK ниже ΔK_{thres} для этих полимеров. Однако большинство полимеров не проявляют на практике режима ΔK_{thres} , и скорости роста трещин просто уменьшаются медленнее при уменьшении ΔK в этом околопороговом режиме. Поскольку большая часть срока службы компонента с трещиной протекает при низких значениях ΔK , околопороговое поведение может стать явлением, управляющим жизненным ци-

клом во многих ситуациях. Поэтому важно принимать в расчет эффект введения каучука на поведение медленного роста трещины в упрочненных каучуком полимерах.

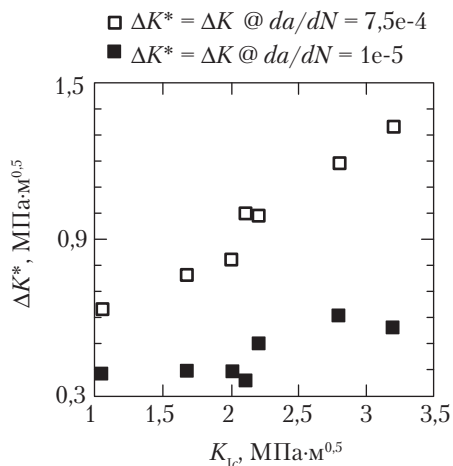


Рис. 27.6. K^* сильно зависит от K_{Ic} при скорости роста трещины $7,5 \cdot 10^{-4}$ мм/цикл, но почти не зависит от K_{Ic} при скорости роста $1,0 \cdot 10^{-5}$ мм/цикл. Из работы [61]

Влияние механизмов экранирования вершины трещины на скоростной режим роста трещины рассматривал Ритчи [21], о чем говорилось во введении к этой главе. Добавление частиц каучук в пластичную эпоксидную смолу, как известно, запускает механизм экранирования активной зоны и вызывает интенсивное образование полос сдвига в эпоксидной матрице. Согласно модели Ритчи, включение механизма экранирования активной зоны должно изменять наклон m в области закона Париса кривой РУТ, но не должно изменять характер роста трещины при низких ΔK . Экспериментальное подтверждение модели Ритчи было осуществлено Адзими с сотр. [60, 61].

Важность взаимодействий между частицами каучука и пластической зоной обсуждали Адзими с сотр. [60, 61] при изучении поведения РУТ в упрочненных каучуком эпоксидных смолах. Обратите внимание, что эти полимеры не проявляют ΔK_{thres} (рис. 27.7). Добавление каучука явно уменьшает наклон m при высоких скоростях роста трещины; то есть частицы каучука упрочняют эпоксидную матрицу и, следовательно, замедляют скорость роста. Подобное поведение наблюдали также Каргер-Кочиш и Фридрих [62]. Интересно, что при низких значениях ΔK скорости роста трещины в упрочненных каучуком эпоксидных смолах почти такие же, как в чистой смоле. Изменение характера роста трещины наблюдалось при так называемом переходном ΔK_p , то есть при такой величине ΔK , при которой скорость роста трещины в упрочненной смоле равна таковой в чистой смоле.

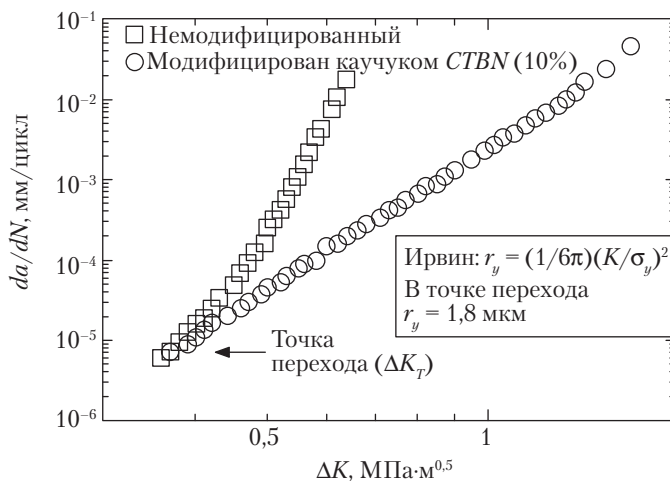


Рис. 27.7. При низких значениях ΔK скорости роста трещины в упрочненных каучуком эпоксидных смолах не превышают скоростей в немодифицированной матрице [61]

Наличие перехода в поведении роста трещины можно понять, если рассмотреть взаимодействие между частицами каучука и активной зоны в вершине трещины. При низких уровнях ΔK активная зона перед трещиной невелика, и частицы каучука не сжаты сильно. Таким образом, трещина растет с минимальной пластичностью. С другой стороны, при высоких уровнях ΔK активная зона намного больше, чем частицы каучука, и последние сильно сжаты. Последующая кавитация каучуковых частиц вызывает значительную дополнительную пластичность в матрице. Поэтому матрица проявляет существенную пластичность при продвижении трещины. Экспериментальное подтверждение этого объяснения и схематическое представление гипотезы показаны на рис. 27.8.

В. Влияние размера частиц каучука

Выше упоминалось, что упрочненные каучуком эпоксидные смолы проявляют переход в поведении РУТ при величине ΔK , называемой ΔK_T . При испытаниях при ΔK ниже ΔK_T скорости роста трещин в упрочненных каучуком эпоксидных смолах почти такие же, как в чистой смоле, то есть частицы каучука более не создают эффективный механизм экранирования вершины трещины. Адзими с сотр. показали, что такой переход при росте трещины происходит, когда размер пластической зоны в вершине трещины имеет порядок размера частиц. Дальнейшие исследования [61] ясно показали, что размер частиц — но не расстояние между частицами — контролирует ΔK_T .

Адзими с сотр. [61] приготовили упрочненные каучуком эпоксидные смолы с различным содержанием каучука *CTBN* с целью определить, влияет ли расстояние

между частицами на величину ΔK_T . Рис. 27.9 показывает, что упрочненные смолы с содержанием *CTBN* 1, 5 и 10 %об. проявляют одинаковую величину ΔK_T . Отметим, что в смолах, модифицированных *CTBN*, размер частиц слегка увеличивается при увеличении содержания каучука, но номинально он составлял 1,5 мкм в диаметре. Межчастичное расстояние поверхность–поверхность изменялось в диапазоне от 4,1 до 0,7 мкм. Этот результат показывает, что именно размер частиц, а не межчастичное расстояние определяют величину ΔK_T .

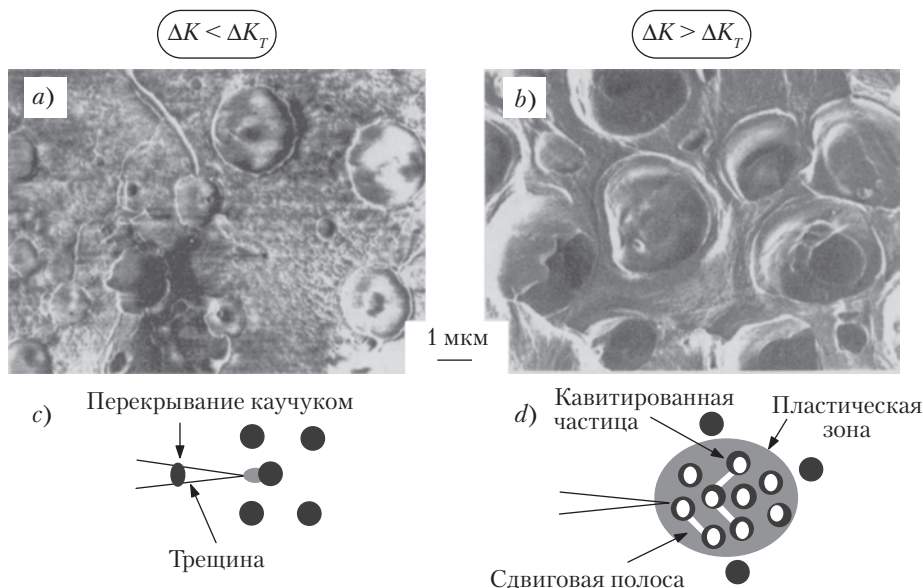


Рис. 27.8. Отсутствие упрочнения при низких величинах ΔK объясняется переходом между механизмами разрушения: *a)* — при низких ΔK активная зона меньше частиц каучука, и трещина распространяется с незначительной пластичностью; *b)* — при высоких ΔK активная зона больше частиц каучука, и частицы при продвижении трещины инициируют пластичность в матрице. Из [61]

Объяснение этого эффекта состоит в следующем: размер частиц каучука должен быть меньше размера пластической зоны чистой эпоксидной смолы, чтобы обеспечить взаимодействие с полем напряжений вокруг вершины трещины. Такие взаимодействия создают активную зону, в которой может происходить интенсивное образование полос сдвига, которые экранируют вершину трещины и замедляют рост трещины. Чтобы проиллюстрировать этот пункт, Адзими с сотр. приготовили упрочненную каучуком смолу, используя мелкие (диаметром 0,4 мкм) частицы МБС в качестве упрочняющего агента. Как и предсказывалось, модифицированная МБС смола не проявляла области ΔK_T , а скорости роста трещины были до семи раз меньше, чем в чистой смоле при низких величинах ΔK (рис. 27.10).

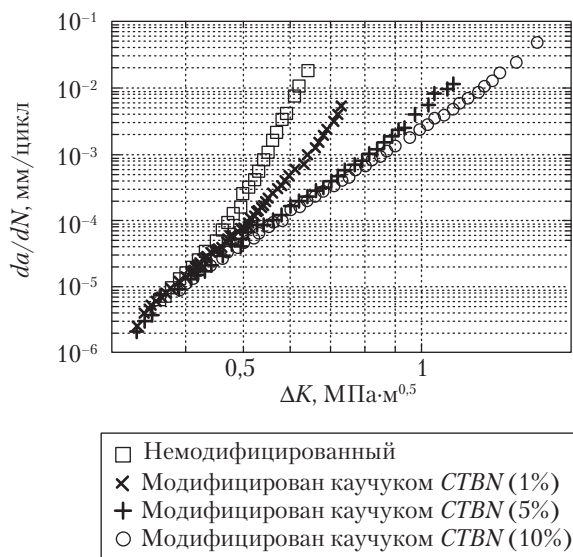


Рис. 27.9. Зависимость da/dN от ΔK при различном содержании каучука показывает, что ΔK_T не зависит от межчастичного расстояния [61]

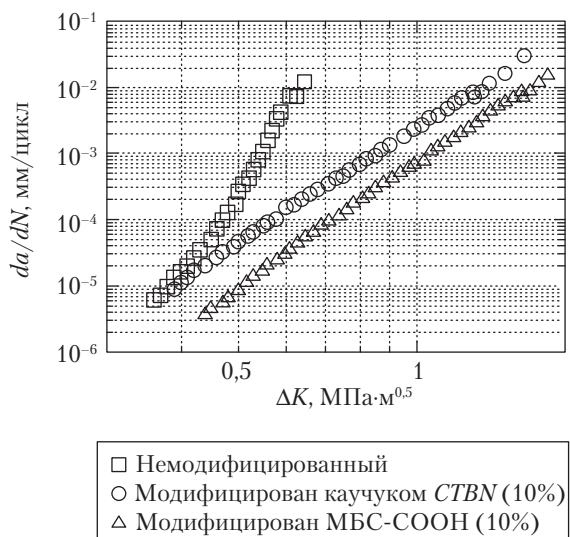
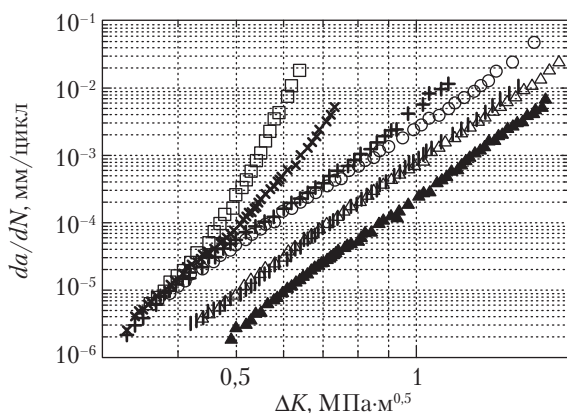


Рис. 27.10. Упрочненные эпоксидные смолы, содержащие частицы каучука размером 0,4 мкм не проявляют ΔK_T во всем диапазоне изменения ΔK [61]

Таким образом, механизмы экранирования зоны, появляющиеся при добавлении частиц каучука, могут не замедлять рост трещин при низких значениях ΔK . Появление ΔK_T зависит от размера пластической зоны эпоксидной матрицы. Чтобы избежать «явления ΔK_T » и уменьшить скорость роста трещин следует использовать субмикронные каучуковые частицы. Однако еще большее улучшение свойств можно получить, контролируя диспергирование каучуковых частиц, что мы обсудим ниже.

Г. Влияние морфологии смеси

Изменение морфологии смеси может оказывать сильное воздействие на околопороговую область, но не проявляться в наклоне m в законе Париса. Например, Адзими с сотр. [61] изучали поведение РУТ эпоксида, модифицированного частицами МБС и МБС-СООН. Частицы МБС-СООН можно равномерно диспергировать в матрице, тогда как частицы МБС стремятся к образованию кластеров на микроскопическом уровне [63, 64]. При низких ΔK эпоксидные смолы, модифицированные МБС-СООН, проявляли скорости роста трещин в семь раз более низкие, чем смолы, модифицированные *CTBN*, вследствие меньшего размера частиц МБС. Дополнительное уменьшение скорости роста трещин до величины, в пять раз меньшей, чем в смолах, модифицированных *CTBN*, было найдено при использовании частиц МБС, проявлявших микрокластеризацию (рис. 27.11). Поэтому как размер частиц каучука, так и морфология смеси, оказывают воздействие на поведение РУТ за счет изменения предэкспоненциального множителя A .



- | | |
|--|--------------------------------|
| □ Немодифицированный | ! Модифицирован МБС-СООН (5%) |
| × Модифицирован каучуком <i>CTBN</i> (1%) | △ Модифицирован МБС-СООН (10%) |
| + Модифицирован каучуком <i>CTBN</i> (5%) | ▲ Модифицирован МБС (10%) |
| ○ Модифицирован каучуком <i>CTBN</i> (10%) | |

Рис. 27.11. Упрочненные эпоксидные смолы, содержащие микрокластеры из частиц каучука размером 0,4 мкм (сплошные треугольники) проявляют низкие скорости роста трещин [61]

III. Распространение усталостных трещин в усиленных смесях, упрочненных каучуком

В некоторых случаях упрочненные каучуком смеси могут быть улучшены посредством добавления нескольких процентов жестких наполнителей. Такие материалы часто называют гибридными глобулярными композитами, поскольку они включают упрочняющие частицы двух типов. Приготовление гибридных глобулярных композитов позволяет изучать взаимоотношения между механизмами упрочнения, запускаемыми частицами каждого сорта. Мягкие каучуковые частицы могут стимулировать образование сильных сдвиговых полос в вершине трещины, тогда как жесткие неорганические наполнители часто сшивают трещину или перекрывают ее след. При определенных условиях взаимодействие между механизмами упрочнения различных типов могут быть взаимно усиливающими. Перед тем как приступить к обсуждению условий взаимного усиления, будет полезно кратко ознакомиться с механизмами экранирования в наполненных эпоксидных смолах.

А. Краткий обзор поведения РУТ в наполненных полимерах

Рис. 27.12 показывает поведение РУТ эпоксидных смол, содержащих полые стеклянные шарики (*HGS*), обработанные сплошные стеклянные шарики (*TSGS*) и сплошные стеклянные волокна (*SGF*). Основываясь на ходе этих кривых можно предположить, что сферические наполнители экранируют усталостную трещину через механизмы зонного экранирования или отклонения трещины, но степень экранирования очень умеренная. Напротив, короткие стеклянные волокна дают значительное контактное экранирование. Контактное экранирование, возможно, обусловлено перекрыванием или скольжением стеклянных волокон в следе трещины. Форму этих кривых можно сравнить с базовой формой кривых РУТ, показанных на рис. 27.4.

Цель этого раздела — исследование вопроса, когда и при каких условиях возникает взаимное усиление между: а) сплошными стеклянными шариками и каучуковыми частицами; б) полыми стеклянными шариками и каучуковыми частицами; в) короткими стеклянными волокнами и каучуковыми частицами при испытаниях в условиях РУТ. Фактически мы будем исследовать взаимодействие между механизмами зонного экранирования, связанными с частицами каучука, и механизмами контактного экранирования и отклонения трещины, обусловленными присутствием жестких наполнителей.

Б. Поведение растущей усталостной трещины в гибридных композитах

Смешение упрочненных каучуком полимеров с небольшим количеством неорганического наполнителя может улучшить сопротивление РУТ. Такие смеси часто называют гибридными композитами, отличающимися типом используемых частиц

наполнителя. Ниже мы рассмотрим гибридные композиты, содержащие полые стеклянные шарики, сплошные стеклянные шарики и короткие сплошные стеклянные волокна.

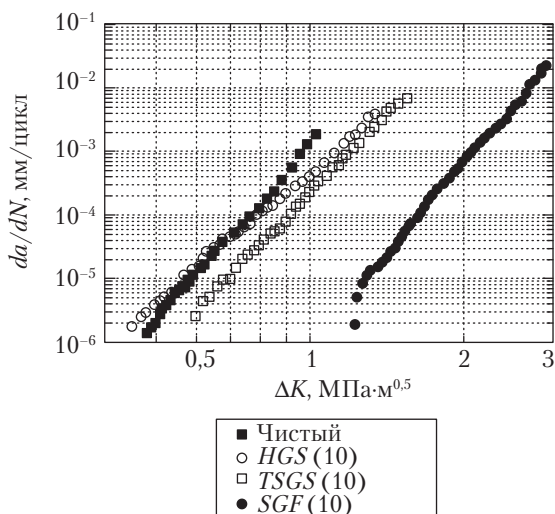


Рис. 27.12. Поведение РУТ в эпоксидных смолах с различными наполнителями. Из [59]

1. Упрочненные каучуком смеси, содержащие полые стеклянные шарики. Диспергирование различных количеств каучука и полых стеклянных шариков в пластичной полимерной матрице также улучшает сопротивление РУТ в смесях. Наполненные стеклом, упрочненные каучуком смеси этих типов исследовались Адзими с сотр. [65], изучавшими эффект введения полых стеклянных шариков в упрочненную каучуком эпоксидную смолу. Их работа показала, что реакция РУТ оказалась максимальной для состава 7,5/2,5 *CTBN-HGS* (рис. 27.13). Предполагено, что в основе взаимного усиления было взаимодействие между полым стеклянным наполнителем в вершине трещины и пластической зоной, стимулированное частицами каучука. Присутствие полых стеклянных шариков также вызывает ветвление и растяжение в пластической зоне (рис. 27.14).

2. Упрочненные каучуком смеси, содержащие сплошные стеклянные шарики. Смешение различных количеств каучука и сплошных стеклянных шариков в пластичной полимерной матрице также может улучшить сопротивление РУТ в смесях. Адзими с сотр. [66] изучали влияние введения сплошных стеклянных шариков в упрочненную каучуком эпоксидную смолу и обнаружили, что максимальная реакция РУТ имеет место при составе 7,5/2,5 *CTBN-SGS*. Этот результат близок к результату введения полых стеклянных шариков (рис. 27.15).

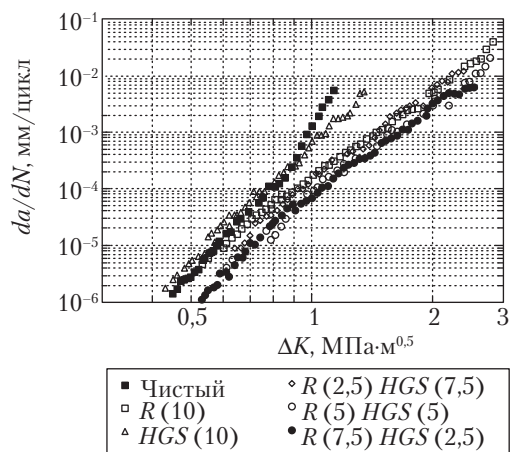


Рис. 27.13. Реакция РУТ в гибридных композитах *HGS/CTBN*. Обратите внимание на то, что состав, содержащий 2,5 %об. *HGS* и 7,5 %об. каучука *CTBN* более устойчив к усталостной нагрузке, чем смеси с 10 %об. *CTBN* или 10 %об. *HGS* [65]

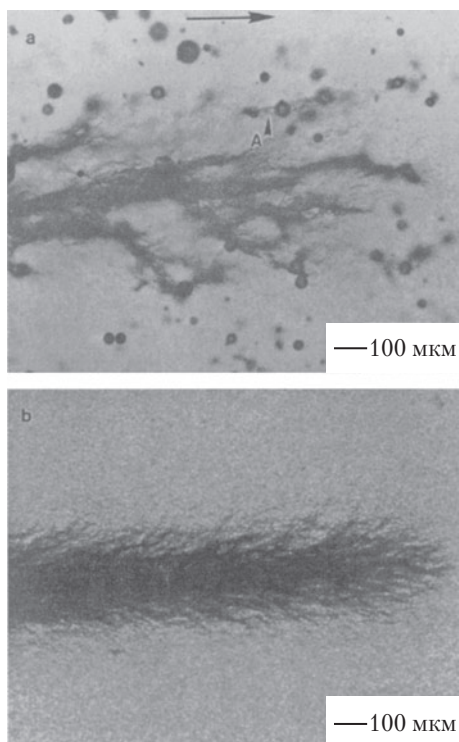


Рис. 27.14. Механизм растяжения пластической зоны и ветвления в эпоксидной смоле, содержащей 2,5 %об. *HGS* и 7,5 %об. каучука *CTBN* [65]

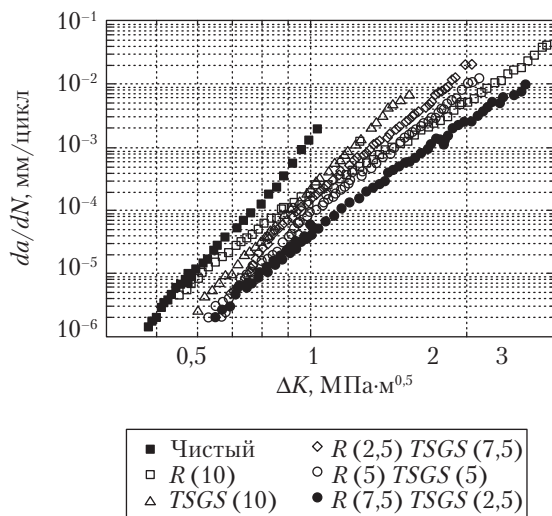


Рис. 27.15. Гибридные композиты, содержащие каучук *CTBN* и обработанные сплошные стеклянные шарики (*TSGS*) могут проявлять взаимное усиливающее влияние на усталостные свойства [66]

Как и в случае смесей, содержащих полые стеклянные шарики, причина взаимного усиления, по-видимому, связана со взаимодействием между жестким наполнителем в вершине трещины и пластической зоной благодаря присутствию частиц каучука. Стеклянные шарики вызывают ветвление и растяжение в пластической зоне, то есть механизм очень близок к механизму упрочнения эпоксидных смол, модифицированных комплексом *HGS-CTBN*. Подобные взаимодействия не возникают при высоких концентрациях стеклянных шариков, которые задерживают рост пластической зоны.

3. Упрочненные каучуком смеси, содержащие сплошные стеклянные волокна. Введение сплошных стеклянных волокон (*SGF*) и каучуковых частиц также может улучшить сопротивление РУТ в смесях [59], но поведение таких смесей существенно отличается от поведения смесей, содержащих шариковые наполнители. Реакция РУТ зависит в большей степени от конкуренции механизмов упрочнения, чем от благоприятного взаимодействия между этими механизмами, поэтому наблюдается отсутствие взаимного усиления (рис. 27.16). Сплошные стеклянные волокна более эффективны при перекрывании следа трещины, чем шариковые наполнители. Одной из возможных причин отсутствия взаимного усиления является способность каучукового модификатора экранировать взаимодействие волокно–матрица, сдерживая тем самым механизм проскальзывания волокон. Соответственно, исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии демонстрируют торможение проскальзывания и разрыв волокон при добавлении каучука (рис. 27.17).

IV. Заключительные замечания

Применение механики разрушения для расчета усталостной прочности предполагает, что трещиноватые структурные компоненты способны выдерживать высокую степень роста стабильной трещины до наступления разрушения. В целом гомополимеры обладают ограниченным пределом роста стабильных усталостных трещин. Однако их предел роста может быть увеличен введением каучуковых частиц и/или органических наполнителей в полимерную матрицу. Частицы каучука обеспечивают несобственный механизм воздействия вершины трещины, включая кавитацию частиц каучука и сопутствующую пластичность матрицы. Такой механизм в активной зоне замедляет скорость роста трещины, а также увеличивает критическую интенсивность напряжения для нестабильного разрушения, увеличивая тем самым усталостный ресурс. Размер частиц каучука и морфология смеси влияют, как было показано, на эффективность этого несобственного механизма упрочнения. Напротив, неорганические наполнители, такие как стеклянные волокна, могут сами создавать несобственный механизм упрочнения, включающий перекрывание следа трещины. Такие связанные со следом трещины механизмы увеличивают критический коэффициент интенсивности нагружения и порог распространения усталостных трещин. Вновь чистым результатом являются улучшенные усталостные свойства. В некоторых случаях смешение частиц каучука и неорганических наполнителей может давать взаимно усиливающие эффекты упрочнения. Однако взаимодействия между несобственными механизмами упрочнения, такими как экранирование пластической зоны и волоконное перекрывание, пока плохо поняты и требуют дальнейшего изучения.

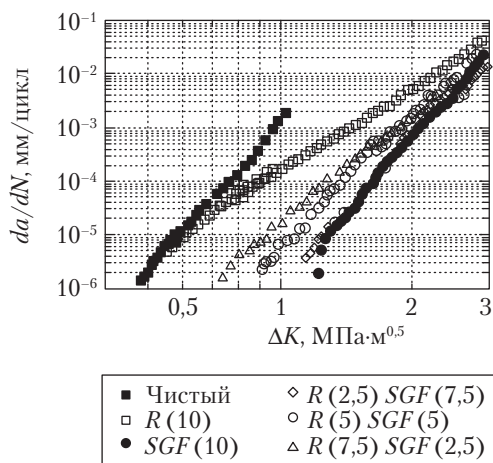


Рис. 27.16. Добавление 2,5 %об. коротких стеклянных волокон значительно улучшает сопротивление распространению усталостных трещин при низких скоростях роста трещины [59]

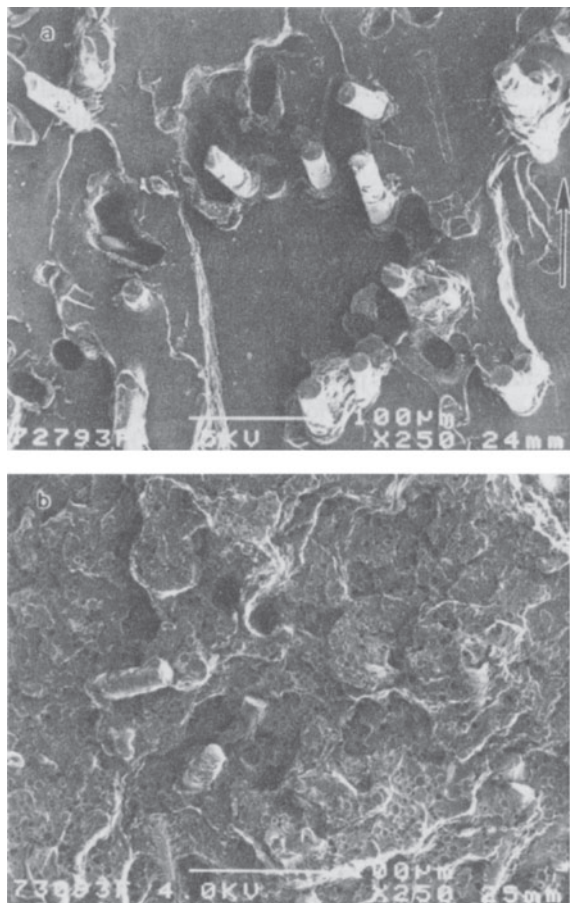


Рис. 27.17. Микрофотографии СЭМ поверхностей разрушения демонстрируют больше сломанных волокон в смесях, содержащих каучуковые частицы. Из [59]

Скорость роста трещины может зависеть от множества внешних параметров, в том числе от изменения среднего напряжения, изменения амплитуды напряжений, от присутствия надреза. Увеличение среднего напряжения часто вызывает увеличение скорости роста трещины, но в некоторых полимерах наблюдается вместо этого снижение скорости. Применение перегрузки может вести к улучшению сопротивления РУТ, что объясняется закрыванием трещины из-за неровностей, образующихся в цикле перегрузки. Наличие надреза может вести к перекрыванию полей напряжений и увеличению скорости роста трещины. Хотя были предложены микромеханизмы для объяснения влияний внешних переменных на скорость роста трещины, эти механизмы не вполне исчерпывающие.

Таким образом, механика разрушения обеспечивает инженерный подход к предсказанию сроков жизни строительных компонентов в условиях циклической нагруз-

ки. Пороговый режим, режим закона Париса и режим быстрого разрушения могут быть улучшены применением волокон и/или частиц каучука. Введение неорганических волокон улучшает пороговые характеристики благодаря действию механизма перекрывания волокнами. Введение частиц каучука замедляет рост трещин в режиме закона Париса за счет механизма пластической зоны. Оба эти микромеханизма повышают критический коэффициент интенсивности нагружения для разрушения, улучшая свойства объекта в режиме быстрого разрушения.

V. Литература

1. E.H. Andrews, «Fatigue in Polymers», in *Testing of Polymers*, W. Brown (ed.), Wiley, New York, 1969, p. 237.
2. P. Beardmore and S. Rabinowitz, *Treat. Mat. Sci. and Tech.*, 6, 267 (1975).
3. J.A. Sauer and G.C. Richardson, *Int. J. Fract.*, 16, 499 (1980).
4. R.W. Hertzberg, M.D. Skibo, and J.A. Manson, «Fatigue Fracture Micromechanisms in Engineering Plastics», in *Fatigue Mechanisms*, ASTM STP 675, Philadelphia, 1979, p. 471.
5. R.W. Hertzberg and J.A. Manson, *Fatigue of Engineering Plastics*, Academic Press, New York, 1980.
6. R.W. Hertzberg and J.A. Manson, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, 1986, p. 378.
7. H.H. Kausch and J.G. Williams, «Fracture», in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, 1986, p. 341.
8. J.A. Sauer and M. Hara, «Effects of Molecular Weights on Crazing and Fatigue of Polymers», in *Advances in Polymer Science* 91/92, H.H. Kausch (ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1990, p. 71.
9. M.L. Williams, *J. Appl. Mech.*, 24, 109 (1957).
10. G.C. Sih, *Handbook of Stress Intensity Factors*, Lehigh University Press, Bethlehem, 1973.
11. R.O. Ritchie, «Extrinsic Toughening Mechanism in Solid», in *Mechanical Behaviour of Materials: Proceedings of the 5th International Conference*, M.G. Yan, S.H. Zhang, and Z.M. Zheng (eds.), Pergamon, Oxford, 1988, p. 5.
12. B. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, 2nd Ed., Cambridge Solid State Sciences Series, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
13. A.G. Evans, Z.B. Ahmad, D.G. Gilbert, and P.W.R. Beaumont, *Acta Metall.*, 34, 79 (1986).
14. C.B. Bucknall and W.W. Stevens, «Toughened Plastics», in *Toughening of Plastics*, Plastics and Rubber Institute, London, 1978, p. 24.
15. S. Suresh, *Fatigue of Materials*, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
16. R.W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 4th Ed., Wiley, New York, 1996.
17. T.L. Anderson, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Ann Arbor, MI, 1995.
18. A.S. Argon, «Sources of Toughness in Polymers», *Proceedings of 7th International Conference on Advances in Fracture Research*, K. Samala, K. Ravi-Chander, D.M.R. Taplin, and P. Rama Rao (eds.), Pergamon Press, New York, 1989.

19. A.J. Kinloch and F.J. Guild, «A Rational Analytical Theory of Fatigue», in *Toughened Plastics II. Novel Approaches in Science and Engineering*, Advances in Chemistry Series 252, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, p. 1.
20. P.C. Paris, M.P. Gomez, and W.P. Anderson, *Trend in Engin.*, 13, 9 (1961).
21. R.O. Ritchie, Weikay Yu, and R.J. Bucci, *Eng. Fract. Mech.*, 32, 361 (1989).
22. H.R. Azimi, R.A. Pearson, and R.W. Hertzberg, *J. Mater. Sci.* (1996).
23. R.W. Lang, J.A. Manson, R.W. Hertzberg, and R. Schirrer, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 833 (1984).
24. S.A. Sutton, *Eng. Fract. Mech.*, 6, 587 (1974).
25. B. Mukherjee and D.J. Burns, *Mech. Eng. Sci.*, 11, 433 (1971).
26. T.R. Clark, R.W. Hertzberg, and N. Nohammadi, «Fatigue Mechanisms in Polymers at Throuthold Effects of MW and Mealy Sheet», in *8th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, Plastics and Rubber Institute, London, 1991, p. 31/1.
27. C.B. Bucknall and P. Dumbleton, *Poly. Eng. Sci.*, 27, 110 (1987).
28. Y.-Q. Zhou, and N. Brown, *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, 30, 477 (1992).
29. Y.W. Mai and J.G. Williams, *J. Mat. Sci.*, 14, 1933 (1979).
30. L. Pruitt, «Cyclic Damage Aheat of Fatigue Cracks in Amorphous Solids: Theory, Experiments and Implication», Ph.D. Thesis, Providence, RI, Brown University, 1993.
31. A.K. Vasudevan and K. Sadananda, *Met. Mat. Trans. A*, 28, 1221 (1995).
32. S. Arad, J.C. Radon, and L.E. Culver, *J. Mech. Eng. Sci.*, 13, 75 (1971).
33. E.J. Kramer and L.L. Berger, «Fundamental Processes of Crack Grouth and Fracture», in *Advances in Polymer Science 91/92*, H.H. Kausch (ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1990, p. 1.
34. A.S. Argon and R.E. Cohen, in *Advances in Polymer Science 91/92*, H.H. Kausch (ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1990, p. 300.
35. J.A. Manson, R.W. Hertzberg, and P.E. Bretz, «Normalization of Fatigue Cracks Propagations Behavior in Polymers», in *Advances in Fracture Research*, D. Francois (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1981, p. 443.
36. L. Pruitt and S. Suresh, *Polymer*, 35, 3221 (1994).
37. L. Pruitt and D. Rondinone, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1300 (1996).
38. M.T. Takemori, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 937 (1982).
39. N.J. Mills and N. Walker, *Polymer*, 17, 335, (1976).
40. E.J. Moskala, «Fatigue Crack Propagation in Toughened Polycarbomide Copolymer Blends», in *8th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*, Plastics and Rubber Institute, London, 1991, p. 51/1.
41. S.M. Cadwell, R.A. Merrill, C.M. Sloman, and F.L. Yost, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 19 (1940).
42. A.A. Griffith, «The Phenomenon of Rupture and Flow in Solids», in *Philosophical Transactions of the Royal Society*, A221, London, 1921, p. 163.
43. G.R. Irwin, «Plastic Zone Near a Crack and Fracture Tougheness», in *Proceedings of the 7th Sagamore Ordinance Materials Conference IV*, Syracuse University, New York, 1960, p. 63.
44. M. Takemori, «Copetition Between Cracking and Shear Flow During Fatigue», in *Advances in Polymer Science 91/92*, H.H. Kausch (ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1990, p. 263.
45. W. Elber, *Eng. Fract. Mech.*, 2, 37 (1970).

46. S. Suresh, *Eng. Fract. Mech.*, 18, 577 (1983).
47. L. Pruitt and S. Suresh, *Phil. Mag. A*, 67, 1219 (1993).
48. J.R. Rice, «Mechanics of Crack Tip Determination and Extension by Fatigue», in *Fatigue Crack Propagation*, ASTM STP 415, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1967, p. 247.
49. F.J. Pitoniak, A.F. Grandt, L.T. Montulli, and P.F. Packman, *Eng. Fract. Mech.*, 6, 663 (1974).
50. R. Murakami, S. Noguchi, K. Akizono, and W.G. Ferguson, *J. Fract. Eng. Mater. Struct.*, 6, 461 (1987).
51. D.H. Banasiak, A.F. Grandt, and L.T. Montulli, *J. App. Polym. Sci.*, 21, 1297 (1977).
52. J.E. Allison, «Measurement of Crack Tip Stress Distracturers by X-ray Diffraction», in *Fracture Mechanics*, ASTM STP 677, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1979, p. 550.
53. S. Taira and K. Tanaka, «Local Residual Stress Near Fatigue Crack Tip», *Trans. of the Iron and Steel Inst. of Japan*, 19, 411 (1979).
54. L. Pruitt, R. Herman, and S. Suresh, *J. Mat. Sci.*, 27, 1608 (1992).
55. H. Tada, P.C. Paris, and G.R. Irwin, *Stress Analysis of Cracks Handbook*, Del Research Corporation, Hellertown, PA, 1973.
56. J.M. Barson and S.T. Rolfe, *Fracture and Fatigue Control in Structures*, 2nd Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1987.
57. S. Suresh and R.O. Ritchie, *Int. Met. Rev.*, 29, 445 (1984).
58. I.F. Hwang, J.A. Manson and R.W. Hertzberg, *Polym. Sci. Eng.*, 29, 1477 (1989).
59. H.R. Azimi, «Toughend Epoxy Polymers Fatigue Crash Properties Mechanism», Ph.D. Dissertation, Lehigh University, Bethlehem, PA, 1994.
60. H.R. Azimi, R.A. Pearson, and R.W. Hertzberg, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, 1460 (1994).
61. H.R. Azimi, R.A. Pearson, and R.W. Hertzberg, *J. Mater. Sci.*, 31, 3777 (1996).
62. I. Karger-Kocsis and K. Friedrich, *Colloid. Polym. Sci.*, 270, 549 (1992).
63. R. Bagheri and R.A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, 31, 3945 (1996).
64. I.Y. Qian, R.A. Pearson, V.L. Dimonie, O.L. Shaffer, and M.S. El-Aasser, *Polymer*, 38, 21 (1997).
65. H.R. Azimi, R.A. Pearson, and R.W. Hertzberg, *Polym. Eng. & Sci.*, 36, 2352 (1996).
66. H.R. Azimi, R.A. Pearson, and R.W. Hertzberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 449 (1995).
67. R. Murakami, S. Noguchi, K. Akizono, and W.G. Ferguson, *J. Fract. Eng. Mat. Struct.*, 6, 461 (1987).

28. Прохождение и отражение света в многофазной среде

Роберто Александер-Кац

I. Введение

Большая часть технологически привлекательных полимеров являются многофазными неоднородными материалами. Оптической неоднородностью называют различие показателей преломления в различных областях материала. Различие между однородным и неоднородным материалом зависит от масштаба измерений. Если говорить об оптических свойствах, то измерительным инструментом является свет, и поэтому используется соответствующая шкала длин волн света. Высокодисперсный многофазный материал может быть однородным с механической точки зрения, но непрозрачным или мутным для глаза, что отражает его неоднородность в масштабе длины волны падающего света. Неровность поверхности также может быть источником мутности, если эта неровность имеет масштаб длин волн. Поэтому в прозрачных материалах (то есть оптически однородных) показатели преломления различных доменов совпадают или размер доменов мал по сравнению с длиной волны света.

Кроме химического состава, другим источником неоднородности является собственная переработка; неоднородная деформация в произведенном изделии ведет к возникновению зон с различными механическими и оптическими свойствами. В случае многофазных материалов локальные напряжения вызывают появление различных морфологий внутри изделия и, в частности, поверхностная неровность очень чувствительна к условиям обработки. Эта взаимосвязь между условиями изготовления и поверхностной неровностью подробно изучалась для случаев, например, экструдирования трубчатой пленки [1–3], где ограничивающим фактором для получения оптически прозрачной пленки является, в первую очередь, неровность поверхности. Растягивающее течение, присутствующее почти во всех технологических операциях, особенно интенсивно, например, ближе к поверхности экструдата

или на продвигающемся фронте в процессе литья под давлением [4]. Это поле интенсивного течения вызывает миграцию частиц наполнителя или других фаз к поверхности, что создает поверхностную неровность [5, 6]. В изделиях, получаемых литьем под давлением, присутствие наполнителей и других фаз может сочетаться с влиянием других параметров, таких как скорость заполнения формы, и оказывать сильное влияние на блеск детали [7].

Мы ограничим наше рассмотрение искажениями изображения при прохождении света через материал или при отражении от него вследствие неоднородной природы материалов. Существует два важных аспекта, относящихся к внешнему виду; один из них связан с пропусканием или отражением цвета, а другой — с разрешением и контрастом изображения, видимого сквозь образец. Первый из этих аспектов связан с распределением длин волн прошедшего или отраженного объектом света, а также со свойствами поглощения и рассеяния среды. Второй аспект относится к распределению направлений распространения света, задаваемых образцом, и связан, главным образом, с его рассеивающими свойствами, хотя присутствие поглощающей среды может также оказывать воздействие на угловое распределение рассеянного света. В этой главе мы рассмотрим только второй аспект, то есть рассмотрим поглощение света только в связи с обсуждением прозрачности, блеска и лессирующей способности (светопроницаемости). Читатель, интересующейся научно-технологическими проблемами цвета, может обратиться к книгам, посвященным этим вопросам [8, 9].

В этой главе рассматриваются основные положения теории рассеяния света в случайно-неоднородной среде и их взаимосвязь с основными параметрами, которые обычно измеряются при оценке прозрачности, блеска и светопроницаемости. Однако мы не будем обсуждать методы измерения этих параметров, поскольку они подробно рассмотрены в работе Уилмута [10]. Мы сосредоточимся только на измеряемых величинах. Особое внимание будет уделено взаимосвязи между микроструктурой и оптическими свойствами, так как этот вопрос становится критическим при контроле внешнего вида промышленных изделий.

Во втором разделе мы введем некоторые базовые представления о взаимодействии света со случайно-неоднородной средой и определим фундаментальные длины волн, ответственные за явление рассеяния в мутных средах или на неровностях поверхности; в третьем разделе более подробно проанализируем взаимосвязь между микроструктурой и параметрами, измеряемыми при оценке прозрачности блеска и светопроницаемости.

II. Основные положения

Когда мы наблюдаем объект сквозь полимерный образец, прохождение через него света сопровождается рядом процессов. Если образец имеет идеально гладкие входную и выходную поверхности, а его объем идеально однороден и флуктуации показателя преломления отсутствуют, то закон, управляющий отражением и преломлением света, определяется через уравнения Френеля [11]. Любой луч света,

пересекающий такую среду, будет испытывать фазовые изменения, которые в отсутствие дифракционных эффектов определяются законами отражения или преломления, и сформированное изображение будет зависеть от показателя преломления среды и ее геометрической формы. Для упрощения рассмотрения мы везде в этой главе будем иметь дело с простой геометрией полимерных образцов, то есть с бесконечной пластиной с параллельными входной и выходной поверхностями. Также примем, что дифракцией на границах можно пренебречь.

Имеется два источника возникновения диффузного света, когда мы освещаем светопроницаемый пластик. Один из них лежит в объеме, где при прохождении пучка света через неоднородную среду имеет место процесс множественного рассеяния, а другой связан с рассеянием света на неровностях поверхности. Падающий луч частично рассеивается во всех направлениях, и только часть света проходит или отражается в направлениях, обусловленных законами отражения и преломления. Мы будем называть эту долю прошедшего или отраженного света «когерентной компонентой» ввиду ее предсказуемой и постоянной фазы относительно падающего пучка. Поле рассеяния, создаваемое неровностями поверхности или множественными актами рассеяния в объеме, обычно называется диффузной или некогерентной компонентой ввиду широкого угла распространения и отсутствия фазовой связи с полем падающего луча.

Рассмотрим коллимированный падающий пучок, направленный перпендикулярно входной поверхности. В этом случае неотклоненный прошедший или зеркально отраженный свет относится к когерентной компоненте. Когерентное поле падающего света частично превращается за счет рассеяния в диффузное поле или поглощается и превращается в тепло.

Чтобы понять, как микроструктура многофазного полимерного образца влияет на его внешний вид, важно построить определенные концепции, которые свяжут пропускание или отражение с внутренней структурой материала. С этой целью мы разделим наше обсуждение на две части. Сначала мы примем во внимание только неоднородную природу объема, предполагая, что поверхности гладкие, а затем обратимся к проблеме внешнего вида, учитывая рассеяние от неровной поверхности.

Для визуализации взаимодействия света с оптически случайно-неоднородной средой можно допустить, что фотоны диффузно распространяются по случайным направлениям. Как мы увидим, эта модель хорошо устанавливается как на теоретический, так и на экспериментальный фундаменты, если число актов взаимодействия велико [12–23]. Средняя длина свободного пробега Λ равна (по аналогии с подходом в кинетической теории газов) $l/(NC_{ext})$, где N — число неоднородностей (например, частиц) на единицу объема, а C_{ext} — сечение экстинкции неоднородности (например, домена, частицы и т. д.), которое является мерой полной потери света в падающем пучке вследствие рассеяния и поглощения отдельной неоднородностью. C_{ext} можно записать как сумму вкладов рассеяния и поглощения:

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}, \quad (28.1)$$

где C_{sca} и C_{abs} — сечения рассеяния и поглощения.

Вероятность того, что фотон будет рассеян или поглощен на своем пути через слой dl , равна dl/Λ . С другой стороны, мы примем, что коллимированный пучок интенсивностью I при пересечении слоя dl теряет в интенсивности пропускания dI ; поэтому вероятность того, что фотон будет рассеян или поглощен составляет dI/I . Следовательно

$$\frac{dI}{I} = -\frac{dl}{\Lambda}. \quad (28.2)$$

Отсюда на глубине l конечная интенсивность неотклоненного пучка будет

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{l}{\Lambda}\right), \quad (28.3)$$

где I_0 — интенсивность падающего света.

После подстановки величины $\Lambda = (NC_{\text{ext}})^{-1}$ в уравнении (28.3) мы приходим к хорошо известному закону Ламберта-Бееера для когерентного пропускания. Он показывает, что вероятность того, что фотон не отклонится от своего пути сквозь материал на расстоянии l равна $\exp(-l/\Lambda)$. Λ дает расстояние, на котором мы потеряем $1/e$ от падающей когерентной компоненты. Это соотношение предполагает, что пластик должен быть тоньше, чем Λ , чтобы сформировалось изображение с высоким разрешением. Поэтому все явления рассеяния, ограничивающие идеальную прозрачность, например, мутность или отсутствие четкости, обусловлены, в основном, актами одиночного рассеяния. Мутность связана с потерей контраста, тогда как четкость отражает способность образца пропускать тонкие детали [24]. Λ зависит от размера неоднородностей, от их показателя преломления и объемной доли.

На рис. 28.1 показана величина Λ , рассчитанная по теории Ми [25–27], в зависимости от размера частиц для сферических включений при трех показателях преломления. Первый показатель относится к частицам каучука, второй — к пузырькам воздуха, а третий — к TiO_2 , который является сильно рассеивающим свет веществом. Все эти частицы находятся в полистирольной матрице с объемной долей Φ 10%. Чтобы сделать поправку на концентрационные эффекты, мы применим процедуру Гейта [22] и примем, что показатель преломления среды — это показатель преломления композитного материала ПС плюс частицы, причем воспользуемся правилом объемного смешения фракций. Для частиц TiO_2 Λ резко падает с размером частиц до своего минимального значения при диаметре частиц D , равном приблизительно $0,6\lambda$. В случае более крупных частиц Λ стремится к асимптотическому значению, близкому $\Lambda \approx 3D$. При приближении показателя преломления диспергированной фазы к показателю преломления матрицы уменьшение Λ с размером частиц становится не столь резким. Например, для пузырьков воздуха в ПС минимум Λ находится при $D \approx \lambda$, и он примерно в четыре раза больше, чем соответствующее минимальное значение Λ для TiO_2 . Для частиц ПБ в ПС минимальное значение Λ соответствует диаметру частиц примерно 3,5 мкм, что уже находится в зоне асимптотики для TiO_2 , где $\Lambda \approx 3D$. При этой концентрации дли-

на свободного пробега для малых частиц ПБ, скажем 0,2 мкм, составляет порядка 145 мкм, а пленка толщиной менее этого значения должна выглядеть достаточно прозрачной, поскольку большая часть падающего пучка останется неотклоненной. С другой стороны, для TiO_2 с таким же размером частиц Λ равна лишь 0,52 мкм; поэтому в пленке толщиной 145 мкм будет в среднем около 280 актов рассеяния и свет, в конечном счете, будет диффузным. Фактически, прошедший свет теряет память о зависимости от угла падения падающего света примерно после 20 последовательных актов рассеяния [12–14].

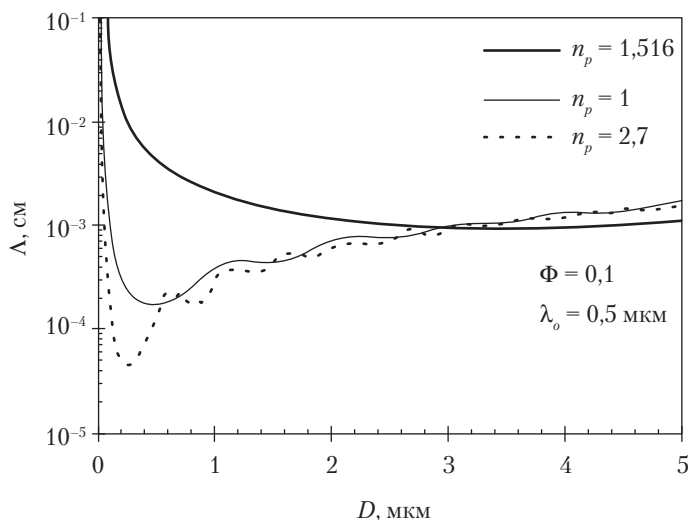


Рис. 28.1. Рассчитанная средняя длина пробега для сферических частиц с различными показателями преломления в зависимости от объемной доли; $\Phi = 0,1$

Если фазы не согласованы по показателю преломления, то число актов рассеяния в многофазных материалах достаточно велико для обычной толщины изделий из пластиков. Если это так, то, как говорилось выше, прохождение света через многофазную рассеивающую среду является диффузным процессом.

Если частицы или домены одного порядка или их размер превышает длину волны света, то рассеяние будет анизотропным, что иллюстрируется рис. 28.2, где показан рисунок рассеяния света на частицах ПБ в среде ПС. Поскольку рис. 28.2 приведен для радиусов частиц 0,25 мкм и 0,5 мкм и для длины волны (в вакууме) $\lambda_0 = 0,5$ мкм, отношения между интенсивностями рассеяния вперед и назад составляют 1,122 и 20,592 соответственно.

Анизотропия рассеяния вводит корреляцию между направлениями до и после рассеяния. Расширенное представление этой корреляции — так называемое среднее расстояние свободного переноса Λ_{eff} — эквивалентно персистентной длине в теории полимерных конформаций. То есть по мере того, как фотон движется через мно-

гократно рассеивающую среду, он перемещается шагами со средней длиной Λ , что схематически показано на рис. 28.3. Λ_{eff} – средняя сумма проекций начального направления. Если рассеяние происходит на неоднородностях цилиндрической симметрии, то набор путей фотонов будет эквивалентен конформациям для свободно вращающейся цепи. В этом случае для большого числа шагов Λ_{eff} можно приближенно представить в асимптотическом виде:

$$\Lambda_{eff} = \Lambda(1 + \overline{\cos\theta} + \overline{\cos\theta^2} + \dots) = \frac{\Lambda}{1 - \overline{\cos\theta}}, \quad (28.4)$$

где $\overline{\Lambda(\cos\theta)^j}$ – средняя проекция j -го шага на начальное направление распространения.

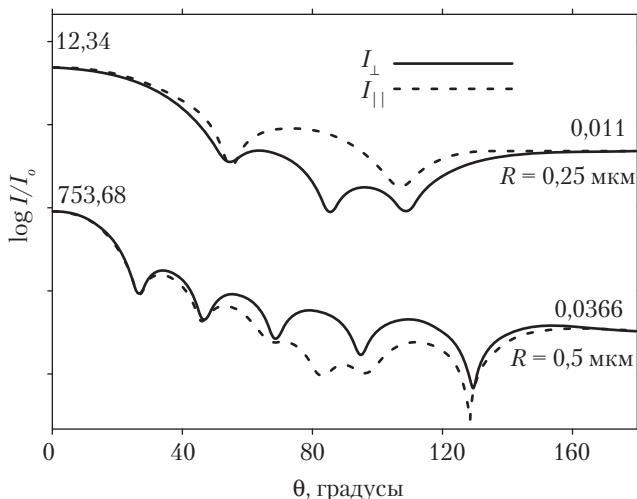


Рис. 28.2. Рисунок рассеяния света, рассчитанный по теории Ми для частиц ПБ ($n = 1,52$) радиуса 0,25 мкм 0,5 мкм в матрице ПС ($n = 1,59$) при длине волны падающего света (в вакууме) $\lambda_o = 0,5$ мкм. I_{\perp} и I_{\parallel} – интенсивности рассеяния для падающего света, поляризованного перпендикулярно и параллельно плоскости падения соответственно

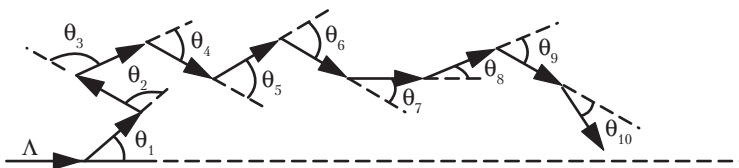


Рис. 28.3. Схематическая диаграмма пути фотона в многократно рассеивающей среде

После расстояния, равного Λ_{eff} направления до и после рассеяния становятся некоррелированными. Поэтому в случае анизотропного рассеяния траектории фотонов приобретают статистические свойства случайного блуждания, при котором элементарный шаг перенормирован на Λ_{eff} .

Для малых частиц, то есть таких, для которых $R \ll \lambda$, (R — радиус частицы), $C_{ext} \approx R^6$, причем $N \approx R^{-3}$, поэтому $NC_{ext} \approx R^3$. Однако для частиц малого радиуса рассеяние изотропно, поэтому величина $(1 - \overline{\cos \theta})$ близка к единице. Это означает, что начальный наклон зависимости $\lg \Lambda_{eff}$ от $\lg R$ должен быть равен примерно -3 . Для более крупных частиц $(1 - \overline{\cos \theta})^{-1}$ начинает расти, и когда $R \gg \lambda$, она осциллирует вокруг постоянного плато (рис. 28.4). Также C_{ext} осциллирует вокруг $2\pi R^2$ при $R \gg \lambda$. Поэтому в данном пределе Λ_{eff} должна расти линейно с ростом R . Это асимптотическое поведение показано на рис. 28.5, где построена зависимость Λ_{eff} от размера частиц для сферических рассеивателей, о которых шла речь выше (рис. 28.1), при одной и той же объемной доле $\Phi = 0,1$. В интервале вокруг $R \approx \lambda$ имеется конкуренция между эффективностью рассеяния и анизотропией рассеяния.

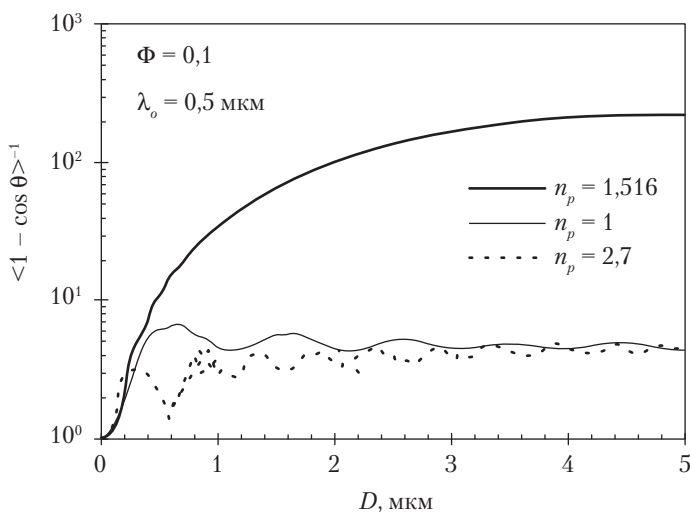


Рис. 28.4. Расчетная зависимость $(1 - \overline{\cos \theta})^{-1}$ от R по теории Ми для сфер с показателями преломления n_p 1,516, 1 и 2,7 при объемной доле $\Phi = 0,1$ и длине волны (в вакууме) $\lambda_o = 0,5$ мкм

При $R \ll \lambda$ Λ_{eff} велика, потому что сечения рассеяния очень малы. А это подразумевает, что значительная часть падающего света остается неотклоненной и материал почти полностью прозрачен. Напротив, при $R \gg \lambda$ сечение рассеяния весьма велико, но большая часть рассеянного света идет в прямом направлении и Λ_{eff} также может стать большой. Таким образом, в последнем случае материал будет пропускать значительную долю падающего света, хотя разрешение изображения будет ограничено. Наконец, при $R \approx \lambda/2$ сечение рассеяния достаточно велико, а анизо-

тропия рассеяния умеренная и Λ_{eff} минимальная, что ведет к заметному уменьшению пропускания. Это означает, что при рассмотрении рассеяния в объеме имеются два важных параметра: Λ и Λ_{eff} . Первый из них определяет долю падающего пучка, которая рассеивается когерентно и таким образом определяет прозрачность. Второй определяет, насколько материал рассеивающий. Все остальные параметры, такие как размер и морфология неоднородностей, показатели преломления и т. д. влияют на вклад рассеяния в пропускание через Λ и Λ_{eff} . Когда среда поглощает или когда имеются поглощающие частицы пигмента, важную роль играет поглощение. Как мы увидим далее, простые теории, которые применялись в исследованиях прохождения диффузного света в оптически неоднородном материале, например, теория двух потоков Кубелки–Мунка [28, 29], включают эмпирические параметры, которые можно выразить через Λ и Λ_{eff} и поглощающие свойства среды.

До этого места мы обсуждали влияние на пропускание только объемного рассеяния. Однако, как уже говорилось выше, потери в пропускании возникают также из-за неровностей поверхности. Во многих многофазных пластиках, таких как полиэтиленовые пленки, полученные экструзией с раздувом, вклад поверхности в рассеивание доминирует над вкладом от рассеяния в объеме. С другой стороны, неровность поверхности непрозрачных полимерных материалов определяет такие свойства, как блеск. Если поверхность гладкая, то свет рассеивается преимущественно в зеркальном направлении, что схематически показано на рис. 28.6, *a*. При увеличении площади освещения дифракционными эффектами можно пренебречь и свет будет рассеиваться только в зеркальном направлении. Поле зеркально отраженного света называется когерентным полем. Если поверхность неровная, то часть падающего пучка будет рассеиваться во всех направлениях, уменьшая при этом зеркальную компоненту, что схематически показано на рис. 28.6, *b*. Наконец, при очень грубой поверхности весь коллимированный падающий поток становится после отражения диффузным.

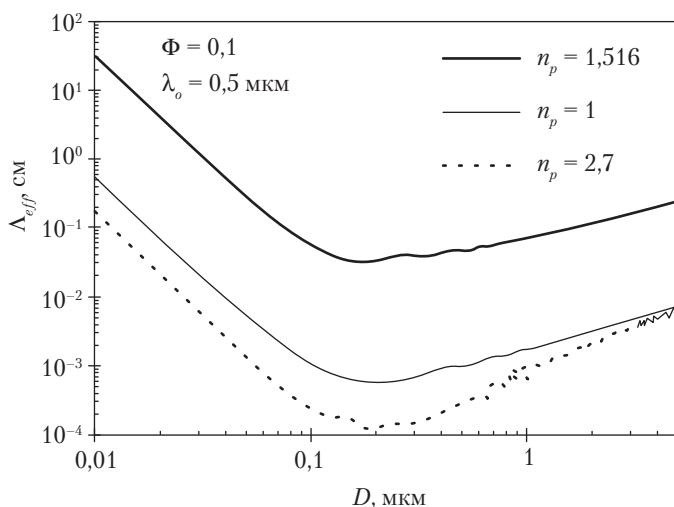


Рис. 28.5. Расчетная зависимость Λ_{eff} от R для тех же параметров, что на рис. 28.4

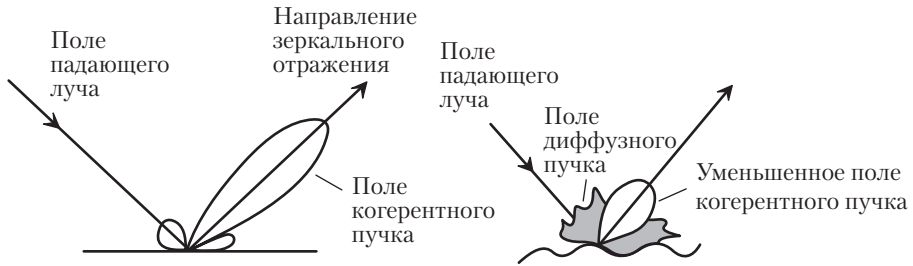


Рис. 28.6. Схематическое представление когерентных и диффузных полей рассеяния

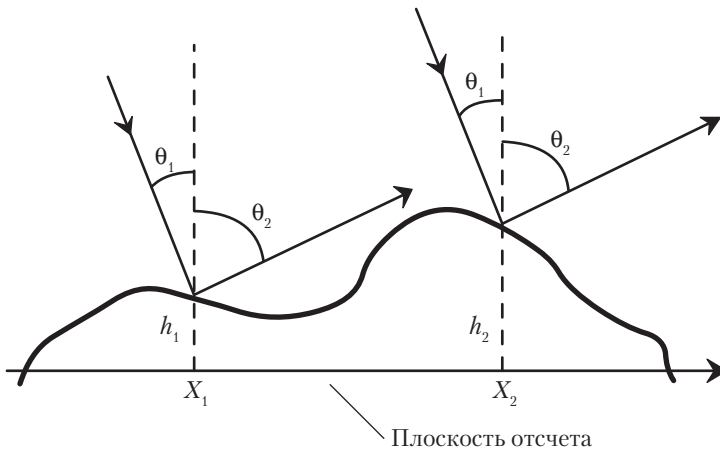


Рис. 28.7. Схематическое представление различия оптических путей для двух лучей

Диффузная компонента, отраженная от грубой поверхности (или прошедшая через нее), создает интерференцию вследствие изменения фазы при отражении света от поверхности. Чтобы проиллюстрировать это положение, рассмотрим падение двух параллельных пучков под углом θ_1 относительно нормали к поверхности (рис. 28.7). Их разность фаз [30, 31]:

$$\Delta\phi = k[(h_1 - h_2)(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) + (x_1 - x_2)(\sin \theta_1 - \sin \theta_2)], \quad (28.5)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — абсолютная величина волнового вектора; h и x — высоты и горизонтальные положения рельефа (рис. 28.7); θ_2 — угол рассеяния.

В направлении зеркального отражения ($\theta_1 = \theta_2$) разность фаз зависит только от разности высот, то есть

$$\Delta\phi = 4\pi \cos \theta_1 \Delta h / \lambda. \quad (28.6)$$

Теперь изобразим поле рассеяния как результат интерференции между различными вторичными волнами, отходящими от поверхности рассеяния. Для идеально

гладкой поверхности различие фаз возникает исключительно благодаря различию в положениях вдоль поверхности ($x_1 \neq x_2$). Однако в направлении зеркального отражения $\Delta\phi = 0$, и все эти волны позитивно интерферируют, увеличивая силу поля зеркального рассеяния. В предположении бесконечной площади освещенного поля для любого другого направления имеет место гасящая интерференция, поскольку $x_1 - x_2 \gg \lambda/2$. Если поверхность неровная, то разность фаз в направлении зеркального отражения рассчитывается по уравнению (28.6), и вдоль этого направления имеется некоторая гасящая интерференция, которая уменьшает амплитуду поля когерентного рассеяния. При гауссовом распределении высот отношение между интенсивностью когерентно отраженного света и интенсивностью света, отраженного от гладкой поверхности того же самого материала, составит [32]:

$$\frac{R_{coh}}{R_f} = \left(e^{-(\Delta\phi)} \right)^2 = e^{-g_s}, \quad (28.7)$$

где $g_s = (4\pi\sigma \cos \theta_i / \lambda)^2$; R_f — отражение от гладкой поверхности, определяемое по формулам Френеля [11]; σ — среднееквадратичное значение высоты, определяемое как

$$\sigma = \sqrt{\overline{h^2}}, \quad (28.8)$$

где за плоскость отсчета принята плоскость $\bar{h} = 0$,

Для углов рассеяния, отличных от зеркального, фаза изменяется случайным образом от 0 до 2π , и между падающей и рассеянной волнами фазовые соотношения отсутствуют. Изменение фазы определяется профилем поверхности, и рассеяние света в незеркальном направлении зависит от распределения высот и боковой корреляции между высотами; последнюю представляет автокорреляционная функция высот:

$$C(r) = \frac{\overline{h(r)h(0)}}{\sigma^2}, \quad (28.9)$$

которая является нормированной автоковариантной функцией. Как мы будем говорить ниже, по-видимому, большая часть поверхностей имеет корреляционную функцию высот, убывающую по экспоненте $C(r) = \exp(-r/L_c)$ [33–35], где L_c — длина корреляции, определяемая как боковое расстояние, на котором корреляционная функция между высотами убывает в e раз. Можно сказать, что в большинстве случаев корреляционная длина дает меру среднего распространения «выступов и впадин» на неровной поверхности.

Чтобы проиллюстрировать эвристическое определение, на рис. 28.8, *a* показаны две математически генерированные случайные поверхности с экспоненциальной корреляционной функцией и одинаковой гауссовой функцией распределением высот (то есть одинаковым σ), но с различными длинами корреляции. Очевидно, что при увеличении L_c протяженность неровностей также возрастает. Это показывает, что L_c сильно влияет на угловое распределение света, рассеянного вокруг зеркального направления.

На рис. 28.8, *b* построен профиль рассеяния диффузной компоненты вокруг направления зеркального отражения для двух поверхностей, показанных на рис. 28.8, *a*. При увеличении L_c/λ диффузный профиль концентрируется вокруг зеркального направления и, следовательно, L_c , как и σ , влияет на разрешение изображения и замутненность.

Такое же рассмотрение можно провести относительно прохождения света через неровную поверхность, за исключением того, что разность фаз при пропускании намного меньше, чем при отражении, и поэтому доля когерентного света в пропускании намного больше, чем в отражении.

С чисто эвристической точки зрения σ/L_c в определенном смысле представляет своего рода средний наклон неровностей поверхности: чем более пологи эти неровности, тем больше света они «отражают» в больших углах, и при увеличении гладкости свет рассеивается ближе к зеркальному направлению, что схематически показано на рис. 28.9.

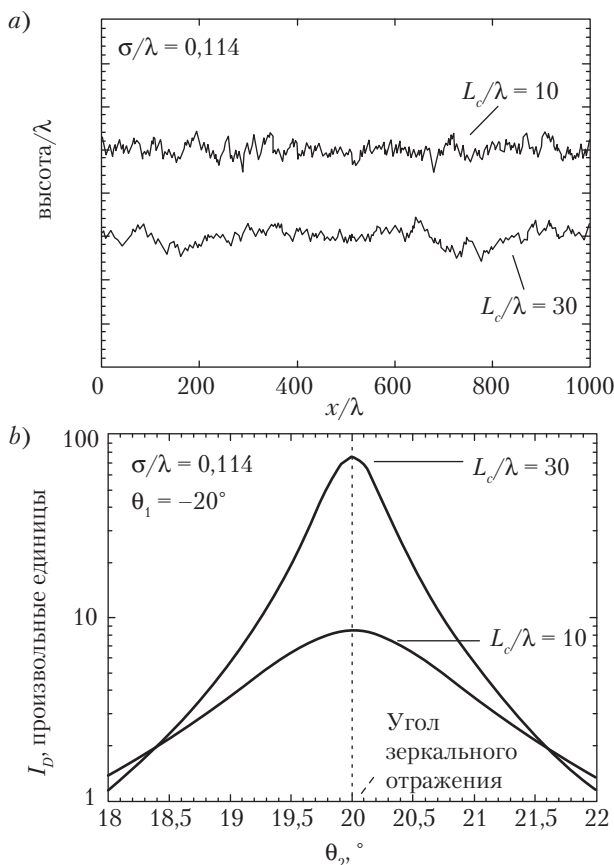


Рис. 28.8. *a*) — Математически генерированный профиль поверхности для гауссова распределения высот $\sigma/\lambda = 0.114$ для двух величин L_c/λ ; *b*) — соответствующий профиль диффузного рассеяния, рассчитанный по скалярной теории Кирхгофа [84]

Как и при рассеянии в случайно-неоднородной среде, основные свойства света, рассеянного на неровной поверхности, определяются двумя параметрами: σ/λ и L_c/λ . Первый параметр определяет, насколько «сильно» поверхность рассеивает, а второй параметр влияет на степень анизотропии света, рассеянного в одном направлении, так как Δ и Δ_{eff} влияют на пропускание в случайно-неоднородной среде. При обсуждении проблемы блеска мы увидим, что эта корреляция играет важную роль.

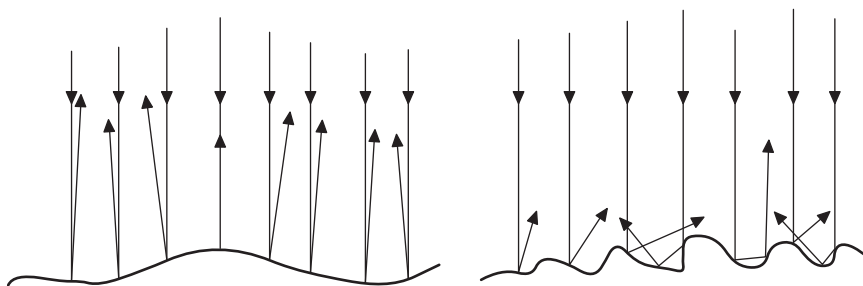


Рис. 28.9. Схематическое представление различия между светом, рассеянным при слабых наклонах, и светом, рассеянным при резких наклонах

III. Модели прозрачности, блеска и светопроницаемости

В этом разделе мы рассмотрим теории и модели, используемые для связи микроструктуры с основными атрибутами внешнего вида. Некоторые из этих вопросов уже обсуждались в литературе, и в таких случаях мы будем адресовать читателя к соответствующему обзору. Однако в целях полноты изложения мы дадим краткое изложение этих проблем, подробно рассматриваемых в других источниках. Это, в частности, относится к прозрачности, о которой можно найти блестящие обзоры, как, например, обзор Уилмута [10], или более узкоспециализированные обзоры, например, обзор Уайта и Какмака [3] по пленкам, производимым экструзией с раздувом. Кроме того, оптика кристаллических полимеров, развитая в 1960-х и 1970-х гг., описана в обзоре Одена [36]; тем не менее мы будем ссылаться на некоторые классические работы в этой области в той степени, насколько обсуждение влияния морфологии на внешний вид этого потребует.

В то же время, хотя существенное влияние неровности поверхности на оптические свойства полимеров было признано много лет назад, теория рассеяния света неровной поверхностью не отражена в литературе по полимерам и поэтому мы особенно выделяем этот аспект. В этом разделе мы обсудим модель блеска, основанную на хорошо известной скалярной аппроксимации Кирхгофа рассеяния света на неровной поверхности и приведем расширенную интерпретацию этих идей в отношении проблемы пропускания света образцом с неровными поверхностями.

Наконец, мы рассмотрим теорию пропускания и отражения светопропускающими пластиками и расскажем об основных моделях, используемых для предсказания пропускания и отражения мутной средой.

А. Прозрачность

Прозрачность — это тема, которая, возможно, привлекает к себе наибольшее внимание в литературе по пластикам, посвященным внешнему виду. Идеальная прозрачность многофазных материалов обычно ограничивается замутненностью или пониженной четкостью, которые возникают, прежде всего, из-за неточного совпадения показателей преломления фаз полимеров (или других фаз, присутствующих в материале) и вследствие неровной поверхности. Мутностью называют потерю контраста при наблюдении за предметами через образец. Это означает, что источник света виден через мутный образец как менее интенсивный источник, окруженный подсвеченным фоном, поскольку мутный образец рассеивает во всех направлениях.

Стандартная количественная оценка замутненности дается «мутностью» [37], которая определяется как доля прошедшего света, отклонившегося от прямого распространения более чем на $2,5^\circ$. Это означает, что мутностью измеряется скорее рассеяние вперед, чем рассеяние назад. Как говорилось выше, чтобы достичь прозрачности, толщина образца должна быть меньше, чем длина свободного пробега фотона, подразумевая, что любое малое отступление от идеальной прозрачности связано с событиями однократного рассеяния. Очень большие по сравнению с длиной волны света частицы рассеивают, главным образом, в малых углах в направлении вперед в основном в пределах $2,5^\circ$ от направления падения и, следовательно, мало влияют на мутность [38]. Напротив, очень малые по сравнению с λ частицы рассеивают одинаково во всех направлениях, но их сечения рассеяния очень малы (например, для сфер радиусом $R \ll \lambda$, $C_{sca} \approx R^6$) и поэтому их вклад в мутность также не слишком велик. Размер, более всего влияющий на мутность, зависит от показателя преломления и связан с балансом между анизотропией и интенсивностью рассеяния.

Изображение точечного источника, наблюдаемого через образец с оптически неоднородностями, крупными по сравнению с длиной волны, выглядит окруженным ярким гало, а не равномерно освещенным фоном. Это гало ограничивает разрешение изображения объекта, наблюдаемого через полимерный образец, и, соответственно, его четкость. Это означает, что количественная мера четкости включает вклад света, рассеянного под очень малыми углами. Имеется несколько методов количественной оценки четкости, которые подробно описаны Уилмутом [10]. Однако наиболее часто применяемый метод в этой области и входящий в стандарт *ASTM* [39] — это измерение прямого пропускания, определяемого как доля падающего света, прошедшего без отклонения. Однако в этом методе имеется неопределенность, связанная с тем, что рассеяние в малых углах, а также поглощение среды дают вклад в затухание прямо распространяющегося светового пучка.

Подобным образом мутность, возникающая из-за неровной поверхности, связана не только со среднеквадратичной высотой σ , но также со средним наклоном изломов топографии, о чем говорилось выше. Таким образом, σ вместе с длиной корреляции высот определяет силу рассеяния и направленность рассеянного света; поэтому мутность и разрешение изображения зависит от того, имеем ли мы дело с «резкой» или «сглаженной» шероховатостью. В настоящее время для поверхностей с высоким блеском имеются эквивалентные характеристики, такие как мутность отражения и ясность изображения [40]. При угле зеркального отражения 30° первая характеристика измеряет свет, рассеянный под углом 2° (мутность отражения в узком угле) и 5° (мутность отражения в широком угле) от направления зеркального отражения, тогда как вторая измеряет рассеяние в угле $0,3^\circ$ от угла зеркального отражения.

С целью проиллюстрировать влияние размера и показателя преломления оптических неоднородностей на мутность и прямое пропускание рассмотрим плоскопараллельную пластину с гладкими поверхностями толщиной l , содержащую случайно распределенные микродомены. Материал матрицы имеет показатель преломления n_m и плотность N оптических неоднородностей с показателем преломления n_p . Поскольку мы хотим исследовать малые отклонения от прозрачности, средняя длина свободного пробега должна удовлетворять условию $\Delta \gg l$ и, следовательно, $NC_{ext}l \ll l$. Таким образом, в рамках этого обсуждения мы выбираем N , l или C_{ext} достаточно малыми, чтобы условие $\Delta \gg l$ всегда выполнялось.

Основываясь на хорошо развитой теории рассеяния света на одиночных частицах [25–27], Уилмут выразил параметры пропускания, используемые при описании прозрачности, в терминах амплитуд рассеяния оптических неоднородностей. В предположении действительного и изотропного показателя преломления, гладких поверхностей пластины и единственного отражения на входной и выходной стенках, он получил для пучка неполяризованного света

$$\text{Прямое пропускание} = \frac{F_t}{F_o} = \frac{16n_m^2 \exp(-NC_{ext}l)}{(n_m + 1)^4}, \quad (28.10)$$

где F_t — неотклоненный прошедший поток; F_o — падающий поток.

Уравнение (28.10) — это закон Ламберта-Бееера с поправкой на фактор $[4n_m / (n_m + 1)^2]^2$, связанный с потерями на отражение на двух поверхностях пластины. По определению

$$\text{Мутность} = \frac{(F_{s,2.5})^{90}}{F_t + (F_s)^{90}}, \quad (28.11)$$

где $(F_s)_{\alpha_1}^{\alpha_2}$ — рассеянный поток между углами α_1 и α_2 , который определяется по формуле

$$(F_s)_{\alpha_1}^{\alpha_2} = \frac{4n_m F_o (C^*)_{\alpha_1}^{\alpha_2}}{(n_m + 1)^2 C_{ext}} [1 - \exp(-NC_{ext}l)], \quad (28.12)$$

где $(C^*)_{\alpha_1}^{\alpha_2}$ может быть записано как

$$(C^*)_{\alpha_1}^{\alpha_2} = \frac{\lambda^2}{4\pi} \int_{\sin^{-1}(\sin \alpha_1/n_3)}^{\sin^{-1}(\sin \alpha_2/n_3)} [|S_1(\theta)|^2 T_{\perp}(\theta) + |S_2(\theta)|^2 T_{\parallel}(\theta)] \sin \theta d\theta. \quad (28.13)$$

где S_1 и S_2 — амплитуды рассеянного света при поляризации электрического вектора перпендикулярно и параллельно плоскости рассеяния (то есть плоскости, определяемой направлениями падения и рассеяния) соответственно. T_{\perp} и T_{\parallel} — пропускания Френеля для света, полированного перпендикулярно и параллельно плоскости рассеяния [11]. В пределе $l/\Delta \ll 1$ выражение для мутности упрощается до следующего:

$$\text{Мутность} \approx \frac{(n_m + 1)^2}{4n_m} (C^*)_{2.5}^{90} M. \quad (28.14)$$

$(C^*)_{\alpha_1}^{\alpha_2}$ зависит от структуры рассеивающих доменов. Для сфер и цилиндров имеются точные аналитические выражения, выведенные в теории Ми [25–27]. Когда показатель преломления доменов почти совпадает с показателем преломления матрицы, применимо приближение аномальной дифракции [25–27], что упрощает оценку $(C^*)_{\alpha_1}^{\alpha_2}$. Кроме того, если сдвиги фаз из-за присутствия частиц малы, то приближение Релэ–Ганса–Дебая [25–27] упрощает вычисления еще больше. Для несферических и нецилиндрических частиц, как регулярных, так и нерегулярных, было разработано несколько методов возмущений [41, 42], в том числе метод Перселла–Пеннипэйкера [43] и метод T -матрицы [44, 45]. Позже при изучении оптических свойств кластерных агрегатов применялась фрактальная концепция [46–48].

На рис. 28.10 показан основной эффект размера и показателя преломления на мутность и прямое пропускание для сферических частиц, при расчете $(C^*)_{\alpha_1}^{\alpha_2}$ по теории Ми. Как говорилось выше, мутность уменьшается в присутствии больших и очень малых относительно λ частиц, тогда как поведение прямого пропускания точно обратное. Чем ближе показатель преломления частиц к показателю преломления матрицы, тем больше размер частиц, который дает максимум мутности. Как показано на рис. 28.10, максимальная мутность для частиц ПБ в ПС получается при $D \approx 2,6$ мкм, тогда как при TiO_2 в той же самой матрице максимум располагается при $D \approx 0,24$ мкм.

Согласно теории для однородных частиц или доменов, по мере приближения показателя преломления доменов к показателю преломления матрицы, мутность стремится к нулю, а прямое пропускание к 100%. Однако в многокомпонентных смесях рассеивающие домены не обязательно однородны. В большинстве случаев, кроме внутренней структуры рассеивающих доменов, имеется «совмещающий» межфазный слой. В этих обстоятельствах можно лишь сблизить показатели преломления, чтобы уменьшить рассеяние, но не свести его к нулю. Однако для уменьшения рассеяния не существует однозначного пути. Например, можно уменьшить сечение рассеяния частиц, что приведет к увеличению прямого пропускания, или сблизить показатели преломления, что уменьшит мутность. Тем не менее эффективный показатель преломления частиц, который обеспечивает минимальную мутность, не совпадает с таковым, обеспечивающим прямое пропускание [49]. Теоретически, для

частиц ПММА–ПС типа ядро–оболочка в среде с совпадающим показателем преломления, различие в составе между максимальным прямым пропусканием и минимальной мутностью может составлять 2% или более в зависимости от длины волны света [49]. Фактически автор показал, что это может иметь место даже в случае малых частиц [49], и что причиной этого является то, что вблизи прозрачности даже очень маленькие частицы композита могут давать сильно анизотропный рисунок рассеяния [50]. Любопытный вывод состоит в том, что управление морфологией частицы может привести к очень небольшой мутности, эквивалентной мутности при близком совпадении показателей преломления однородных частиц одинакового размера [49].

Если домены анизотропны по природе, как это имеет место для сферолитов, анизотропных стержней и т. д., то диэлектрические свойства доменов представляются диэлектрическим тензором, а не скаляром. Стейн с сотр. [51–54] и другие исследователи [55] расширили теорию в рамках приближения Релэ–Ганса–Дебая, чтобы включить в нее учет анизотропных свойств сферолитов и стержней, и их работа заложила фундамент для большинства последующих исследований рассеяния света в связи с морфологией кристаллических материалов. Эти авторы ввели такие морфологические характеристики, как отсечение [56–58], неполный рост [59], внутренний беспорядок [60–63], деформация [64] и эффекты интерференции между рассеивающими частицами [65–68]. С другой стороны, Митен [69] распространил приближение аномальной дифракции на падающий поляризованный свет и анизотропию рассеивающих элементов. Эта область подробно рассмотрена в обзоре Одена [36].

До сих пор мы обсуждали рассеяние в объеме; однако во многих применениях неровность поверхности является доминирующим источником рассеяния, ограничивающего прозрачность. Это касается, например ПЭ и ПП раздувных пленок. Раздувная пленка из ПЭ, по-видимому, является наиболее изученным объектом в этом отношении.

После классического исследования Хака и Клегга [2] влияния условий экструдирования на мутность раздувных пленок из ПЭНП, появилось множество работ, в которых предпринимались попытки установить научную основу для многих подходов, предложенных Хаком и Клеггом. Штелинг с сотр. [70] экспериментально показали, что главным источником мутности является неровность поверхности. Их визуальная интерпретация данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и оптических микрофотографий поверхностей раздувных пленок ПЭНП в сочетании с данными малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) позволила им связать увеличение поверхностной шероховатости с увеличением мутности. Позже Ашизава с сотр. [71] подтвердили наблюдения Штелинга с сотр., используя профилометр и давая количественную оценку шероховатости через среднеквадратичную среднюю высоту σ . Однако Штелинг с сотр. оценивали мутность, пользуясь упомянутым выше стандартом *ASTM*, тогда как Ашизава с сотр. отслеживали прямое пропускание для определения прозрачности пленки. Штелинг с сотр. основное внимание уделили влиянию на мутность молекулярно-вещного распределения, микроструктуры цепей, упругости расплава и механической обработки, пытаясь

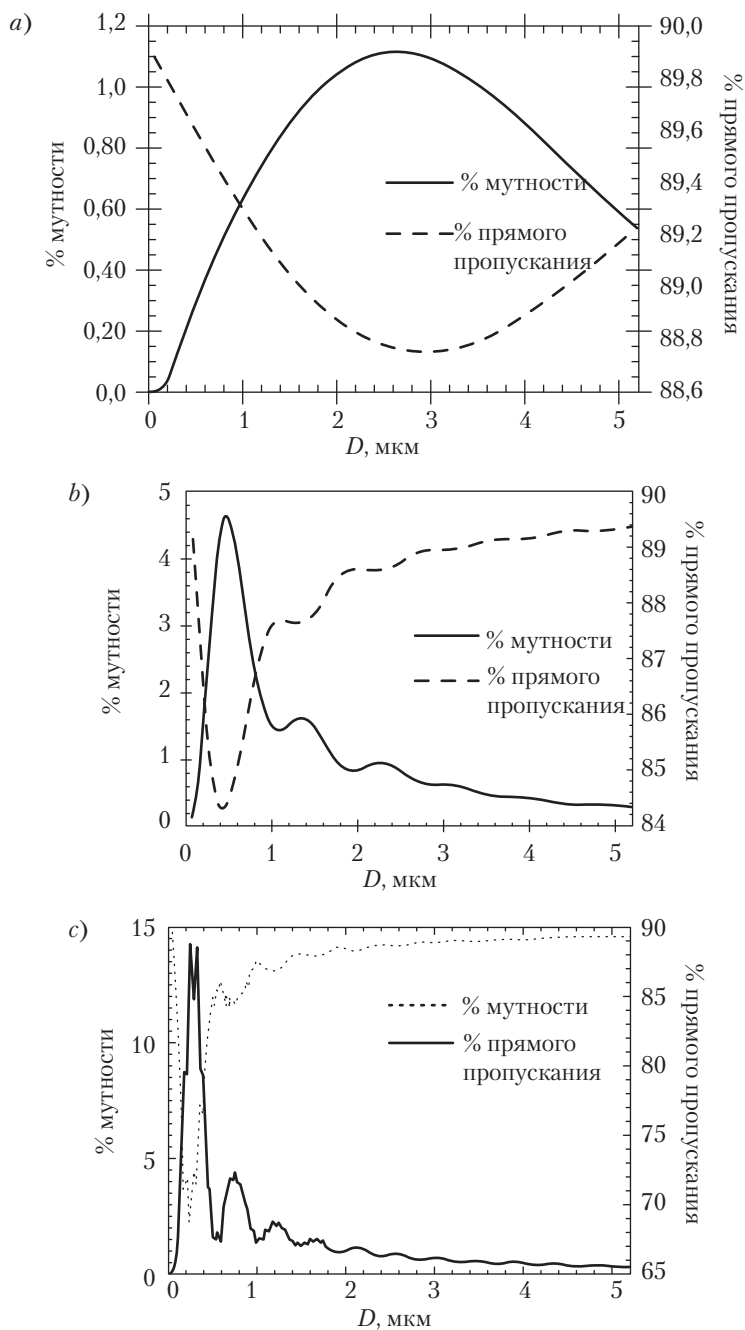


Рис. 28.10. Мутность и прямое пропускание в зависимости от диаметра при $n_m = 1,59$, $\Phi = 10^{-4}$, $l = 0,1$ см и $\lambda_o = 589$ нм; а) — $n_p = 1,51$; б) — $n_p = 1$ и (с) $n_p = 2,7$

установить как вовлеченные в эффект механизмы, так и источник мутности («экструзионная мутность» и «кристаллизационная мутность»); они построили непротиворечивую картину, наиболее адекватную в то время. Ашизава с сотр. [71] подробно изучали взаимосвязь между параметрами производства рукавной пленки экструзией с раздувом и прямым светопропусканием; они нашли корреляцию между прямым светопропусканием поверхности и σ . Также они обнаружили, что в рамках изученных ими режимов производства таковые мало влияли на ориентацию кристаллитов.

Подобное исследование ПП было проведено Беда и Спрюелем [72]. Они обнаружили, что главной причиной мутности трубчатых пленок было рассеяние на поверхности, и они нашли корреляцию между прямым пропусканием поверхности и неровностью поверхности. Уайт с сотр. [73] также пришли к подобному заключению. Обе исследовательские группы установили, что шероховатость поверхности связана с процессом кристаллизации. Подробное количественное исследование развития ориентации в экструдированных рукавных полиэтиленовых пленках можно найти в работе Чоя с сотр. [74]. Развитие ориентации в экструдированной рукавной полиэтиленовой пленке было изучено Шимомурой с сотр. [75]. Уайт с сотр. [73] сопоставляли шероховатость и вклад поверхности в пропускание на ряде рукавных пленок и показали, что, в первом приближении, неровность поверхности коррелирует с процентом кристалличности, получаемом в данном процессе.

Первые исследования морфологии ориентированных полиэтиленовых пленок относятся к 1950-м гг., когда появились классические работы Холмса, Палмера, Миллера и Бунна [76] и Келлера [77]; с тех пор эта область заняла важное место в физике полимеров. Уайт и Какмак [3] рассмотрели эту тему применительно к экструзии рукавных пленок. Недавно Смит с сотр. [78] изучали мутность и поверхностную морфологию с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) на полиэтиленовых пленках, полученных экструзией с раздувом при различных условиях. Изображения АСМ показали присутствие поверхностных структур, напоминающих скрученные ламели, преимущественно уложенные поперечно направлению вытяжки. Этот результат был подтвержден моделью Келлера и Мэчина [79], объясняющей развитие кристаллической ориентации при одноосном растяжении, а также последующими работами других авторов. В отношении мутности Смит с сотр. пришли к тем же выводам, что и Штелинг с сотр. и Ашизава с сотр., а именно, что мутность возникает, главным образом, вследствие неровности поверхности, и что последняя обусловлена кристалличностью поверхности.

С другой стороны, Сунг с сотр. [80] изучали структуру и свойства поверхностей ориентированных полимеров на трех сериях одноосно ориентированных пленок ПП, ПЭТ и ПС. Они охарактеризовали относительную кристалличность поверхности, ориентацию поверхности, топологию и неровность поверхности и измерили дихроизм, используя методы ИК–Фурье НПВО спектроскопии, микроскопии и профилометрии. Относительная кристалличность поверхности ПП умеренно возрастала с увеличением степени вытяжки. Для поверхностей вытянутых пленок ПЭТ молекулярная ориентация *транс*-конформеров этиленгликольных единиц, определенная по полосе 975 см^{-1} , оказалась наибольшей. Сунг с сотр. отслеживали от-

носительное количество *транс*-конформеров на поверхности, которое возрастало с вытяжкой, что указывает на то, что относительная кристалличность также слегка увеличивалась. В одноосно вытянутом ПП поверхность становилась более неровной по мере увеличения степени вытяжки; при этом возникала анизотропия с пиками и провалами, ориентированными вдоль направления вытяжки. Напротив, в одноосно вытянутых ПЭТ и ПС Сунг с сотр. обнаружили гладкие поверхности. Уайт с сотр. [73] также нашли, что пленки ПС, полученные экструзией рукава, имеют гладкую поверхность.

Хотя теория рассеяния света на неровной поверхности является хорошо разработанной областью [30, 31], в полимерной литературе она не находит применения, несмотря на ее полезность для общего понимания конечных оптических свойств пленок и пластиков. В указанной литературе статистическая природа поверхности чаще всего описывается единственным параметром — среднеквадратичной величиной рельефа σ или другой средней величиной рельефа. Однако как мы объясняли в предыдущем разделе, σ управляет интенсивностью рассеяния, то есть тем, насколько когерентный пучок станет диффузным, но не может однозначно определить угловое распределение диффузной компоненты. Последнее зависит также от L_c . Мутность, фактически, зависит от углового распределения рассеянного света. Как и когерентное отражение, прямое пропускание через поверхность с гауссовым распределением высот рельефа имеет такую же функциональную зависимость от σ — а именно, $\log(DT) \approx -\sigma^2$ — за исключением того, что коэффициент пропорциональности в случае пропускания меньше, чем в случае отражения [81]. Это означает, что экспериментальные данные по вкладу поверхности в затухание прямого рассеяния в пленках с гауссовым распределением высот должны отвечать этому закону.

Информация о корреляционных функциях поверхности полимеров отсутствует, несмотря на растущий интерес к исследованиям полимеров с помощью АСМ [82]. Среди нескольких статей, в которых приводились корреляционные функции поверхностей полимеров, упомянем работу Мендеса с сотр. [33] по полиакрилонитрилбутадиестиролу (АБС) и работу Леттиери с сотр. [34] о глянцевом покрытии на бумаге. В обоих случаях для расчета разрешенного по углу рассеяния света использовалось скалярное распределение Кирхгофа и гауссово распределение высот. Мендес с сотр. [33] показали, что для различных условий обработки экспоненциальная корреляционная функция высот точно описывает разрешенное по углу рассеяние вблизи угла зеркального отражения. Для глянцевой бумаги Леттиери с сотр. [34] нашли, что квазиэкспоненциальная корреляционная функция наилучшим образом описывает данные по разрешенному по углу рассеянию света. В более общем контексте, Беннет и Матсон [35] указывали, что для широкого разнообразия поверхностей корреляционная функция высот рельефа близка, как правило, к экспоненциальной. Это означает, что простая скалярная теория Кирхгофа с квазиэкспоненциальной корреляционной функцией, по-видимому, является разумной моделью для объяснения особенностей поверхностного рассеяния во многих сложных системах промышленного применения. В следующем подразделе выводится теория блеска с особым вниманием к корреляции высот рельефа.

Б. Скалярная теория блеска Кирхгофа

Зеркальный блеск — это, согласно стандарту *ASTM D523-89* [83], относительный коэффициент отражения света образца в зеркальном направлении, который определен как отношение светового потока, отраженного от образца, к световому потоку, отраженному от стандартной поверхности при одинаковых геометрических условиях. При измерении зеркального блеска в качестве стандартной поверхности используется полированное стекло. Относительное зеркальное отражение в телесном угле Ω_1 можно записать как

$$\rho(\Omega) = \frac{1}{P_N} \int_{\Omega_1}^{\Omega_1 + \Omega_D} \left(\frac{dP}{d\Omega} \right) d\Omega, \quad (28.15)$$

где $dP/d\Omega$ — мощность, рассеянная поверхностью в телесном угле; Ω_D — телесный угол, определяемый оптикой приемного детектора; нижний индекс 1 относится к зеркальному направлению; P_N — полная мощность, рассеянная гладкой поверхностью и принимаемая одной и той же собирающей системой регистрации при зеркальном угле θ_1 , то есть

$$P_N = \int_{\Omega_1}^{\Omega_1 + \Omega_D} \left(\frac{dP_o}{d\Omega} \right) d\Omega, \quad (28.16)$$

где $dP_o/d\Omega$ — мощность, рассеянная в телесном угле гладкой поверхностью.

Стандартные глоссметры используют большие приемные апертуры ($\approx 2^\circ - 4^\circ$) и освещают большую площадь образца ($\approx 1 - 2 \text{ см}^2$). Из обсуждения, проведенного в разделе II, очевидно, что кроме когерентного отраженного пучка, в приемную оптику детектора поступает диффузный свет. Поэтому вклад некогерентной компоненты в блеск зависит от корреляционной длины и σ . Для того чтобы рассчитать вклады когерентной и некогерентной компонент в $dP/d\Omega$, Александер-Кац и Баррера (*Barrera*) [84] применили скалярную теорию Кирхгофа [30, 31].

Теория Кирхгофа является наиболее часто используемым приближением при изучении рассеяния света от неровных поверхностей; название происходит от теории Кирхгофа дифракции света на апертуре. Приближение Кирхгофа предполагает, что поле в любой конкретной точке поверхности будет таким же, как поле, отраженное бесконечной плоскостью, касательной к поверхности в этой точке. Это приближение является точным, когда $L_c > \lambda$ и $L_c \gg \sigma$ и угол падения (относительно нормали к поверхности) не слишком велик. Подробное обсуждение точности приближения Кирхгофа можно найти в разделах 4.2 и 4.3 книги Огилви [31]. Эти условия хорошо удовлетворяются для изделий из АБС, полученных литьем под давлением [33] и покрытий на бумаге [34], о которых упоминалось выше, и, возможно, для многих других применений полимеров, хотя, как указывалось ранее, существует очень ограниченное число публикаций, касающихся корреляционных функций поверхностей полимеров.

Здесь принимается, что падающий пучок монохроматический, и что рассеяние на поверхности не является поперечно поляризованным, как в случае двух приме-

ров, рассмотренных выше, что позволяет использовать скалярную теорию Кирхгофа. В рамках этого приближения когерентный вклад в относительный коэффициент зеркального отражения $\rho_s^{(c)}$ для гауссового распределения высот задается соотношением

$$\rho_s^{(c)} = \frac{|r|^2}{|r_o|^2} \exp(-g), \quad (28.17)$$

где $|r|^2$ и $|r_o|^2$ — коэффициенты отражения в зеркальном направлении гладкой поверхности образца и стандартной поверхности, определяемые формулами Френеля; $g = k^2 \sigma^2 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)^2$, где $k = 2\pi/\lambda$ — величина волнового вектора падающего пучка, θ — среднеквадратичная высота шероховатости; θ_1 и θ_2 — углы падения и рассеяния (рис. 28.7). В диапазоне углов, воспринимаемом детектором, g можно приближенно определить как $g \approx g_s = (2k\sigma \cos \theta_1)^2$ и поэтому формула для $\rho_s^{(c)}$ упрощается до выражения Беннетта и Портье [32]

$$\rho_s^{(c)} \cong \frac{|r|^2}{|r_o|^2} \exp(-g_s), \quad (28.18)$$

которое идентично уравнению (28.7), если коэффициент отражения от гладкой поверхности образца такой же, как от стандартной поверхности сравнения полированного стекла.

Для диапазона углов приемной апертуры, типичной для глоссметров, Александер-Кац и Баррера [84] показали, что для случая изотропной, стационарной поверхности с гауссовым распределением высот диффузный вклад в относительный коэффициент зеркального отражения $\rho_s^{(d)}$ может быть приближенно записан как

$$\rho_s^{(d)} = \frac{2}{\pi} \frac{|r|^2}{|r_o|^2} e^{-g_s} \int_0^{Y_D} \int_0^{Y_D \cos \theta_1} \left[\int_0^\infty J_0(\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} x) (e^{g_s C(x)} - 1) x dx \right] d\alpha d\beta. \quad (28.19)$$

В этом уравнении $Y_D = kL_c |(\delta\theta)_D|$; L_c — длина корреляции; $(\delta\theta)_D$ — полуугол приемной системы детектора; J_0 — функция Бесселя нулевого порядка; $C(x)$ — автокорреляционная функция.

Здесь следует указать, что нормировка, примененная в этом выражении, отвечает широкоапертурному детектору; то есть $\Omega_D \gg \lambda^2/A_M$, где A_M — освещенная область. Это означает, что детектор видит всю дифракционную картину зеркального рассеяния. Поэтому нормировка, использованная в уравнении (28.19), отличается от нормировки, использованной Бекманом [30].

Можно видеть, что для данного угла падения некогерентный вклад в блеск зависит только от двух параметров: g_s и Y_D . Это подразумевает, что $\rho_s^{(d)}$ изменяется с L_c таким же образом, как с приемным углом детектора. Уравнение (28.19) справедливо для всех корреляционных функций с одной характеристической длиной. Блеск G можно записать как

$$G = \rho_s^{(c)} + \rho_s^{(d)}. \quad (28.20)$$

Для экспоненциальной корреляционной функции $C(R) = \exp(-R/L_c)$ выражение для G имеет вид [84]:

При $\theta_1 > 0$:

$$G_{(\text{exp})} = \frac{|r|^2}{|r_o|^2} \exp(-g_s) \left\{ 1 + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{g_s^n}{n!} \right] \arctan \left\{ \frac{Y_D^2 \cos \theta_1}{n \sqrt{n^2 + Y_D^2 (1 + \cos^2 \theta_1)}} \right\} \right\} \quad (28.21)$$

При нормальном падении:

$$G_{(\text{exp})}(\theta_1 = 0) = \frac{|r|^2}{|r_o|^2} \exp(-g_s) \left\{ \exp(g_s) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_s^n}{(n-1)!(n^2 + Y_D^2)^{1/2}} \right\}. \quad (28.22)$$

На рис. 28.11 приведен график зависимости блеска от Y_D для различных значений σ/λ в случае экспоненциальной корреляционной функции. Как и ожидалось, для очень маленьких значений σ/λ блеск должен быть очень нечувствителен к Y_D , поскольку когерентная компонента доминирует, а вклад некогерентной компоненты составляет небольшой процент от всего зеркально рассеянного света. В этом пределе уравнения (28.21) и (28.22) сводятся к выражению Беннетта и Портье [32] (уравнение (28.18)). Также видно, что для очень больших σ/λ блеск вновь нечувствителен к изменению Y_D . Однако причина этой нечувствительности заключается в том, что для столь высоких величин g_s (≈ 22), свет рассеивается диффузно почти независимо от угла внутри углового диапазона, заданного приемной системой детектора. Хотя в этом пределе $G \approx (Y_D)^2$, константа пропорциональности все еще очень мала.

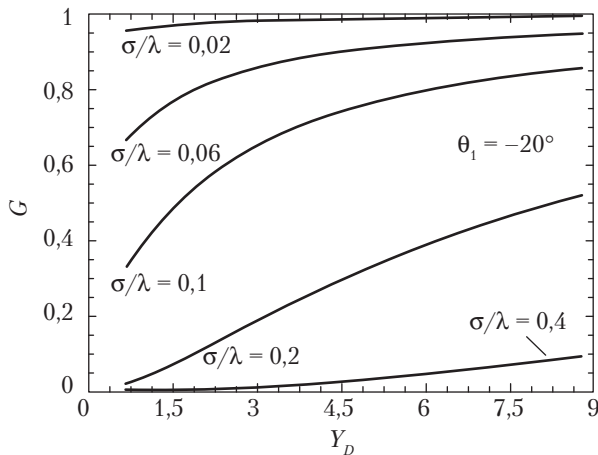


Рис. 28.11. Зависимость блеска от Y_D при угле падения 20° для экспоненциальной корреляционной функции при различных значениях σ/λ . $(\delta\theta)_D = 1^\circ$ [84]

Таблица 28.1. Вклад диффузного поля в блеск при некоторых значениях σ/λ и L_c/λ^a

σ/λ	L_c/λ	$G, \times 100$	$G_i/G, \%$
0,06	40	89,9	32,9
0,1	40	73,8	66,6
0,1	10	41,3	40,4

 $^a \theta_i = 20^\circ, (\delta\theta)_D = 0,017 \text{ рад.}$

Во многих применениях поверхности не являются ни очень блестящими, ни полностью матовыми, но они имеют хороший блеск при умеренных величинах g_s (≈ 1). Именно в этом промежуточном диапазоне блеск имеет максимальную чувствительность к Y_D . При умеренных значениях σ/λ по мере возрастания L_c/λ диффузное рассеяние стремится сконцентрироваться внутри приемного угла детектора, в результате чего (рис. 28.8, *b*) блеск увеличивается за счет вклада некогерентно рассеянного поля. В табл. 28.1 показаны доли блеска от диффузной компоненты для некоторых значений параметров.

Как можно видеть, некогерентная доля блеска может быть весьма велика в случае умеренно глянцевых поверхностей или даже для сильно блестящих поверхностей, если L_c/λ велико. Относительная доля некогерентного вклада может быть усилена увеличением приемной апертуры, так как детектор будет регистрировать большую долю диффузного поля. Наконец, для умеренно глянцевых поверхностей блеск при обычных измерениях может оказаться сильно некогерентным по природе.

Александр-Кац и Баррера [84] также обсуждали случай квазиэкспоненциальной корреляционной функции и гауссовой функции. Два типа рассмотренных квазиэкспоненциальных корреляционных функций имели вид $C(R) = \exp(-|R/L_c|^a)$

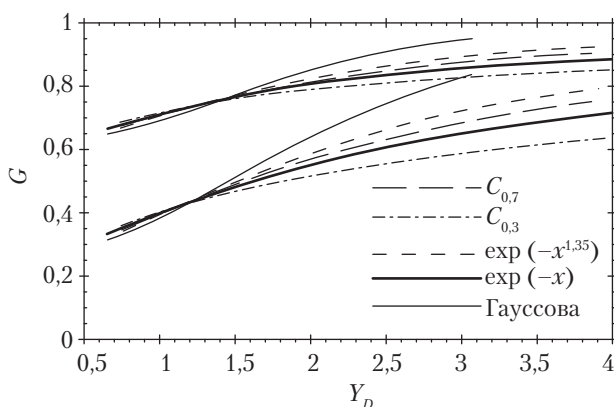


Рис. 28.12. Блеск в зависимости от Y_D при угле падения 20° для различных корреляционных функций при двух значениях σ/λ . $(\delta\theta)_D = 1^\circ$ [84]

и

$$C_{(v)}(R) = \frac{(p_v R/L_c)^v}{2^{v-1} \Gamma(v)} K_{(v)}(p_v R/L_c), \quad (28.23)$$

где K_v — модифицированная функция Бесселя порядка v ; Γ — гамма-функция; p_v — скаляр, величина которого такова, что $R = L_c$, $C_v(L_c) = e^{-1}$.

Функция первого типа была использована Летиери с сотр. [34] для описания своих данных по рассеянию с угловым разрешением, а функцию второго типа предложили Хендерс с сотр. [85] в рамках модели рассеивающей поверхности с флуктуирующим краем. На рис. 28.12 показано влияние различных корреляционных функций на функциональную зависимость блеска от Y_D и σ . Тот факт, что все функции пересекаются почти в одной и той же точке, позволяет предложить простой способ измерения длины корреляции из измерений блеска, даже если мы не знаем корреляционную функцию поверхности.

Теорию Кирхгофа можно распространить на пропускание через неровные поверхности. Уэлфорд [81] рассматривал случай пропускания через фазовый экран — то есть экран, который вводил случайную фазу в проходящую волну — в качестве модели неровного экрана. Этот подход можно перенести на прохождение света через тонкие шероховатые пленки, о чем говорилось выше.

В последние десятилетия предпринимались значительные усилия для контроля и предсказания морфологии многофазных сред (см. главу 15) и влияния переработки на морфологию (см. главу 16). Однако, хотя неровность поверхности играет главную роль в оптических свойствах пленок, и несмотря на то, что было выполнено большое число работ на пленках ПП и ПЭ по установлению связей между структурой материала, параметрами переработки и неровностью поверхности, автору неизвестны работы, в которых бы на теоретической основе предсказывалась статистическая природа неровности поверхности таких пленок в терминах параметров материала и процесса. На эту тему, если говорить о пластике, можно найти лишь ограниченное число ссылок [5, 6, 86–90], в которых описаны попытки моделирования образования неровностей на границах раздела в присутствии наполнителей.

В. Светопроницаемость

Пользуясь терминами, описывающими пропускание света, светопроницаемый материал — это нечто среднее между непрозрачным материалом, то есть вообще не пропускающим свет, и прозрачным материалом. В высокопрозрачном материале когерентная компонента полностью доминирует над диффузной компонентой, тогда как в светопроницаемом материале превалирует диффузное поле, и объекты, наблюдаемые через него, видны плохо или совсем не видны. Степень видимости зависит от соотношения между когерентной и диффузной компонентами пропускания. В некоторых применениях важно добиться максимального прохождения света и одновременно сделать неразличимыми объекты позади экрана

или же максимально увеличить свет, отраженный назад, чтобы экран выглядел как можно более ярким.

Среди обычно измеряемых параметров — полное пропускание и полное отражение, то есть прошедшая и отраженная доли падающего света. Другой часто используемый параметр — контрастное отношение, определяемое как $C = R_o / (R)_{R_b}$, где R_o — коэффициент отражения в отсутствие фона или с абсолютно поглощающим фоном, а $(R)_{R_b}$ — коэффициент отражения при помещении образца против фона с коэффициентом отражения R_b . В пределе, когда коэффициент отражения фона равен единице, контрастное отношение стремится к идеальному контрастному отношению.

Описания применения теории рассеяния к светопрозрачности редко встречаются в литературе по пластикам, несмотря на тот факт, что большинство технических пластиков относятся к светопрозрачным материалам. Однако методы испытаний и аппаратура, используемая для оценки вышеперечисленных и других параметров, связанных с цветовой технологией, основаны на теориях потоков. Напротив, красочная и бумажная промышленности длительное время использовали при разработке своей продукции теории переноса излучения и достигли прогресса в этой области как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения. Первая теория переноса [91] имеет происхождение в астрофизике, и она по-прежнему остается первым источником теоретических и экспериментальных исследований в этой области [92]. По этой причине ныне имеются теории с хорошим экспериментальным фундаментом, которые были использованы в других областях.

Существует два подхода к исследованиям взаимодействия электромагнитного поля со случайно-неоднородной средой. Один из них можно назвать аналитическим, а другой — транспортной теорией, более известной как теория радиационного переноса (*radiative transfer theory*). Первая из них, исходя из базовых уравнений электромагнетизма свойств рассеяния и поглощения частиц, строит дифференциальные или интегральные уравнения для статистических свойств полей. В рамках этого подхода можно включить эффекты многократного рассеяния, дифракции и интерференции. Однако на практике имеется очень мало задач, которые можно решить в рамках такого подхода. Теория переноса, если подойти с другой стороны, более феноменологическая, и она касается только переноса энергии через среду, наполненную рассеивающими доменами. Хотя она включает в рассмотрение рассеяние и поглощение одиночных рассеивающих центров, дифракционные эффекты не учитываются. Интенсивность рассматривается как аддитивный параметр; поэтому корреляция полей остается вне рассмотрения. Если свободная длина пробега рассеяния Λ превышает длину волны λ , и толщина образца больше, чем длина свободного переноса Λ_{eff} то уравнение переноса можно аппроксимировать диффузным уравнением [15].

Некоторые из наиболее часто используемых упрощений теории переноса — это теории n -потоков. Наиболее известная теория в этом классе — теория Кубелки–Мунка двух потоков [28, 29] для диффузного освещения, которая эквивалентна более раннему подходу Шустера [91] к исследованию прохождения радиации через туманную атмосферу. Суть в том, что Кубелка и Мунк разделили свет, проходящий через образец (или любую другую многократно рассеивающую

среду), на два потока, текущих в противоположных направлениях относительно друг друга и взаимодействующих по линейным дифференциальным уравнениям. Позже Кубелка [29] вывел полезные выражения для коэффициентов отражения и пропускания при различных экспериментальных ситуациях через параметры теории.

Чтобы учесть коллимированное освещение, необходимо было ввести в дополнение к противоположно диффундирующим потокам еще два потока для коллимированных прямого и обратного направлений. Коллимированные потоки непрерывно конвертируются в обратный и прямой диффузные потоки; это приводит к четырем линейным дифференциальным уравнениям [15, 93]. Базовые уравнения баланса следующие:

$$\frac{dF_{c+}}{dz} = -(k^* + S_1^* + S_2^*)F_{c+}; \quad (28.24)$$

$$\frac{dF_{c-}}{dz} = (k^* + S_1^* + S_2^*)F_{c-}; \quad (28.25)$$

$$\frac{dF_{d+}}{dz} = S_1^*F_{c+} - (K + S)F_{d+} + SF_{d-} + S_2^*F_{c-} \quad (28.26)$$

и

$$\frac{dF_{d-}}{dz} = -S_2^*F_{c+} - SF_{d+} + (K + S)F_{d-} - S_1^*F_{c-}, \quad (28.27)$$

где F_{c+} и F_{c-} — прямой и обратный коллимированные потоки; F_{d+} и F_{d-} — прямой и обратный диффузные потоки; S — параметр взаимодействия рассеяния между диффузными прямым и обратным потоками, который представляет долю потерь на рассеяние на единицу длины диффузного потока за счет противоположного потока; K — доля потерь F_{d+} или F_{d-} на единицу длины вследствие поглощения; S_1^* и S_2^* — доли потерь на рассеяние на единицу длины коллимированного пучка при рассеянии вперед и назад; k^* — вклад в коэффициент экстинкции от поглощения. Кроме того,

$$S_1^* + S_2^* = s, \quad (28.28)$$

где s — вклад рассеяния в коэффициент экстинкции.

В дополнение к этим коэффициентам граничные условия вводят диффузный и когерентный коэффициенты рассеяния фона, а также внешней и внутренней поверхностей пластины. Мы будем обозначать коэффициент когерентного отражения, а также коэффициенты диффузного внутреннего и внешнего отражения от границ пластины как r_c , r_d^i и r_d^e соответственно. Кроме того, мы обозначим r_c^b и r_d^b коэффициенты когерентного и диффузного рассеяния фона, а τ_c и τ_d — соответствующие коэффициенты когерентного и диффузного пропускания фона. Теперь можно выразить коэффициенты когерентного пропускания τ_{cc} и когерентного отражения R_{cc} через потоки:

$$\tau_{cc} = \frac{(1-r_c)(1-r_c^b)\tau_c}{1-r_c r_c^b} \frac{F_c + (I)}{F_c^o + F_d^o} \quad (28.29)$$

и

$$R_{cc} = \frac{r_c F_c^o + (1-r_c)F_c^-(0)}{F_c^o + F_d^o}, \quad (28.30)$$

где F_c^o и F_d^o — падающие когерентный и диффузный потоки. Полное диффузное пропускание τ_{dt} и полное диффузное отражение R_{dt} можно записать как

$$\tau_{dt} = \frac{(1-r_d^b)(1-r_d^i)\tau_d}{1-r_d^e r_d^b} \frac{F_d + (I)}{F_c^o + F_d^o} \quad (28.31)$$

и

$$R_{dt} = \frac{r_d^e F_d^o + (1-r_d^i)F_d^-(0)}{F_c^o + F_d^o}, \quad (28.32)$$

Применив теорию радиационного переноса, Ишимару (см. главу 10 в [15]) показал, что четыре параметра взаимодействия S , K , S_1^* и S_2^* являются постоянными только в случае изотропии некогерентных полей. При этом, как показал Ишимару, эти параметры можно выразить через дифференциальное поперечное сечение рассеяния σ_s и сечение поглощения рассеивающих элементов. Для внутренней структуры гранулярного типа принято считать, что гранулы (то есть частицы, домены и т. д.) являются рассеивающими элементами, σ_s — их дифференциальное сечение рассеяния. Во многих случаях σ_s можно приближенно определить по формуле Хенин–Гринштейна [94]

$$\sigma_s(\mu) = \frac{C_{sca} W_o}{4\pi} (1 - \bar{\mu}^2)[1 + \bar{\mu}^2 - 2\bar{\mu}\mu]^{-3/2}, \quad (28.33)$$

где $m = \cos \theta$; $\bar{\mu} = \overline{\cos \theta}$ (θ — угол рассеяния); $W_o = C_{sca}/C_{ext}$ — альбедо; по определению, $\overline{\cos \theta} = (1 - \Lambda/\Lambda_{eff})$. Поэтому в непоглощающей системе все константы взаимодействия можно выразить через Λ и Λ_{eff} на что указывалось в разделе II.

Маджет и Ричардс [93], следуя работе Чандрасехара [92], применили метод дискретных ординат для расчета радиационного переноса и создали общий каркас для многопоточковых теорий. Вместо вывода из многопоточкового анализа структуры констант взаимодействия двухпоточковой модели авторы искали оптимальные величины S и K в двухпоточковой теории, которые могли бы дать идентичные результаты при многопоточковом расчете. Во всех проанализированных случаях оптическая глубина (толщина пластины/ Λ) была 50, показывающая, что авторы исследовали только случаи, в которых потоки могли считаться изотропными, и для которых справедливо диффузное приближение. Они получили, что хорошим приближением

для S и K , которое точно воспроизводит результаты многопоточковой теории, будет (в наших обозначениях):

$$S = \frac{3}{4} \Lambda_{eff}^{-1} \quad (28.34)$$

и

$$K = 2k^*. \quad (28.35)$$

Бринкворт [16–19] и Гэйт [20–23] пришли к близким выводам другим независимым путем. Авторы применили концепцию диффузии фотонов для исследования транспорта некогерентного поля через диффузную среду. Авторы использовали допущение о том, что фотоны диффундируют сквозь материал по закону Фика при постоянных условиях, и что источник света имеет постоянную мощность. В случае изотропного рассеяния коэффициент диффузии D задается как в кинетической теории газов, то есть как $D = c\Lambda/3$, где c — скорость света, а Λ — средняя длина пробега фотона в диффузной среде. Теория была обобщена на случай анизотропного рассеяния заменой Λ на Λ_{eff} . Главное допущение Бринкворта и Гэйта заключалось в том, что фотоны движутся по случайным путям с большим числом шагов, так что их статистические свойства хорошо представляются уравнением диффузии. Это приближение верно для $\Lambda/\lambda \gg 1$ и расстояний, превышающих Λ_{eff} . Бринкворт [17] обобщил уравнение (28.34) на случай слабого поглощения материала ($k^*/s < 0,01$) в виде $S = 3/4\Lambda_{eff}^{-1} - k^*$. Очень полезное описание ранней теории диффузии фотонов и ее экспериментальной проверки читатель может найти в главе 6 книги Митена [95]. Подробное обсуждение этого приближения в контексте общей теории переноса имеется в книге Ишимару (см. [15] в главе 9).

Майо с сотр. [96, 97] получили полезные общие аналитические выражения для коэффициентов полного когерентного и диффузного пропускания и отражения на основе параметров теории и оптических свойств фона. Однако параметры S и K записываются с помощью двух дополнительных параметров ϵ и ζ_d , чтобы включить неизотропные, некогерентные пучки, а именно: $S = \epsilon(1 - \zeta_d)s$ и $K = \epsilon k^*$. Здесь ϵ определяет длину среднего пути, пройденного диффузным пучком относительно пути, пройденного коллимированным пучком, а ζ_d — это отношение рассеяния вперед по отношению к полному рассеянию. Все параметры теории, за исключением ϵ и ζ_d , можно получить из расчетов однократного рассеяния. Однако ϵ и ζ_d известны только в предельных случаях изотропного и полностью анизотропного рассеяния. В пределе изотропного рассеяния $\epsilon = 2$, а $\zeta_d = 1/2 = \zeta_c$, где ζ_c — отношение рассеяния вперед по отношению к полному рассеянию коллимированного (когерентного) пучка. При анизотропии полного рассеяния, когда свет полностью рассеивается в продолжение в направлении входа, $\epsilon = 1$ и $\zeta_d = \zeta_c$. В других случаях ϵ и ζ_d недоступны из вычислений однократного рассеяния.

Никласон [98] сравнил результаты Майо с сотр. с результатами точных расчетов многократного рассеяния, протабулированных Ван-де-Хулстом [99]. Для изотропного рассеяния автор нашел согласие между данными Майо с сотр. при $\epsilon = 2$ и $\zeta_d = \zeta_c$ и результатами точных расчетов многократного рассеяния. Также было для случая

умеренно анизотропного рассеяния. При высокой анизотропии рассеяния потребовалась некоторая подгонка для совпадения с данными Ван-де-Хулста. Однако для непоглощающей среды результат четырехпоточкового расчета при $\epsilon = 2$ и $\zeta_d = \zeta_c$ оказался очень близким к графикам зависимости пропускания от оптической глубины Ван-де-Хулста даже при сильной анизотропии рассеяния и малых оптических глубинах (например, 0,6). Для сильно поглощающей среды ($k^* > 1,5 s$) и выраженной анизотропии рассеяния выбор $\epsilon = 1$ и $\zeta_d = \zeta_c$ дает лучшее совпадение с данными Ван-де-Хулста. Поэтому для непоглощающих или сильно поглощающих материалов при известных коэффициентах пропускания и отражения фона и входной и выходной поверхностей образца подход Майо с сотр. [96, 97] может быть сведен к расчетам однократного рассеяния. Автор этой главы и его сотрудники применяли этот подход для исследования роли когерентного и некогерентного полей на узорах, образующихся после УФ-деструкции в наполненном и ненаполненном политетрафторэтилене (ПТФЭ) [100, 101].

Здесь важно подчеркнуть, что хотя параметры взаимодействия можно выразить через свойства рассеяния одиночных оптических неоднородностей, влияние окружающей композитной среды на оптические свойства одиночных центров рассеяния обычно принимается в расчет, применяя приближение эффективного поля в предположении, что показатель преломления среды, окружающей частицу, такой же, как у композитной среды. Например, Гэйт [22] в своем экспериментальном исследовании с частицами ПС-латекса, проведенном с целью проверить справедливость теории диффузии, задавал для среды эффективный показатель преломления композитной системы вода–частицы латекса, рассчитанный по правилу смешения объемных долей. Затем это было использовано для вычисления C_{sca} и $\cos \theta$, чтобы сравнить теорию диффузии с экспериментальными данными. С другой стороны, Ишимару с сотр. [14] в своей экспериментальной проверке теории диффузии измеряли эквивалентный коэффициент диффузии и использовали эту величину в теоретических расчетах поля диффузии, что эквивалентно процедуре Гэйта, хотя в этом случае правило смешения задавалось экспериментально. Эта процедура предполагает, что Λ и Λ_{eff} имеют нелинейную концентрационную зависимость. Фицвотер и Хук, III, [102] использовали другой подход для учета концентрационных эффектов при высоких концентрациях на основе концепции зависимого рассеяния, предполагающей экранирующий эффект окружающих частиц.

Как правило, все другие параметры теории могут быть рассчитаны или измерены, за исключением коэффициента внутреннего диффузного отражения, для которого необходимо знать угловое распределение диффузного света и поэтому здесь необходима многопоточковая теория. Даже если некогерентный поток изотропен, изотропия нарушается вблизи границ пластины (см. главу 9 в [15]). В последние годы вновь повысился интерес к теориям диффузии фотонов, связанный с развитием диффузионной волновой спектроскопии (ДВС) [103–108]. Одним из направлений исследований было влияние внутреннего отражения на границах неупорядоченной среды на многократно рассеянный свет. Чтобы точнее учесть поведение вблизи границ, в теориях диффузии фотонов выбираются граничные условия, которые однозначно задают диффузную плотность фотонов для данной геометрии

и характера источника, чтобы компенсировать несовершенство диффузного приближения [109, 110]. Выбранное граничное условие таково, что плотность фотонов становится нулевой на расстоянии $z_e \Lambda_{eff}$ от образца. z_e – феноменологический параметр, называемый отношение экстраполяционных длин, который по соображениям совместимости определяется как

$$z_e = \frac{2}{3} \frac{1 + R_2}{1 - R_1}, \quad (28.36)$$

где R – моменты полного отражения $R(\mu)$ фотона, ударяющего в границу под углом $\cos^{-1}(\mu)$, и определенные как

$$R_n = \int_0^1 (n+1) \mu^n R(\mu) d(\mu). \quad (28.37)$$

На основе диффузного приближения и используя указанные выше граничные условия, Вера и Дуриан [110] недавно показали, что вероятность $P(\mu_e)$ того, что фотон пройдет между углами $\cos^{-1}(\mu_e)$ и $\cos^{-1}(\mu_e + d\mu_e)$ от наружной нормали, дается выражением

$$\frac{P(\mu_e)}{\mu_e} = \frac{3}{2} \left(\frac{n_e}{n_i} \right)^2 (z_e + \mu_i) [1 - R(\mu_i)], \quad (28.38)$$

где $R(\mu_i)$ – коэффициент полного отражения для фотона, падающего на границу под углом $\cos^{-1}(\mu_i)$ от внутренней нормали. Это показывает, что угловое распределение прошедшего света зависит исключительно от коэффициента внутреннего отражения, что дает метод для его определения. Вера и Дуриан [110] сравнили свое выражение с его дальнейшими обобщениями для поляризационной зависимости как с компьютерным моделированием случайного блуждания, так и экспериментами на стеклокерамическом припое, коллоидных суспензиях и пенах. Они смогли подтвердить, что в условиях, при которых справедливо диффузное приближение, поляризационные эффекты возникают исключительно из-за отражений фотона от границы, и что угловая зависимость пропускания слабо нарушается анизотропией рассеяния. В случае коллоидных суспензий (частицы ПС-латекса) внешняя и внутренняя границы и их соответствующие показатели преломления задаются так, что изменяя эти величины, авторы смогли проверить уравнение (28.38). Экспериментальные данные оказались в очень хорошем соответствии с теорией. В стеклокерамическом припое граница грубая и неточная, но экспериментальные данные хорошо воспроизвели теоретическую μ -зависимость. Подгонкой параметров уравнения (28.38) к экспериментальным данным удалось оценить коэффициент отражения. Наконец, в случае пены на водной основе теория также, в основном, отвечала полученным данным.

Другой метод измерения коэффициента внутреннего отражения границ основан на связи временной автокорреляционной функции с внутренним отражением.

Жу с сотр. [109] получили простые выражения для угловых автокорреляционных функций вращающегося образца и показали, что эти функции зависят от толщины образца, поглощения и внутреннего отражения, что позволяет определить коэффициент внутреннего отражения.

Развитие ДВС в последнее десятилетие открыло новый взгляд на понимание взаимодействия света со случайно-неоднородной средой. ДВС дает информацию о динамике мутных сред, и она применялась для исследования многих многократно-рассеивающих систем, включая коллоидные суспензии [107, 111], эмульсии [112], пены [113] и пористые материалы [107]. Совсем недавно Штарк и Лубенски [114] построили общую схему исследования пропускания света в анизотропной случайно-неоднородной среде — то есть среды с диэлектрической анизотропией. В частности, они подробно обсуждают диффузию света в нематические жидкие кристаллы и обобщение применения ДВС для изучения случайно-неоднородной анизотропной среды. ДВС измеряет флуктуации проходящего света через нормированную автокорреляционную функцию электрического поля как в обычном динамическом рассеянии света (ДРС). Однако из-за того, что флуктуации интенсивности возникают вследствие фазовых сдвигов от многих актов рассеяния, временная шкала измерений в ДВС гораздо меньше, чем в ДРС.

Из проведенного обсуждения ясно, что теория рассеяния света случайно-неоднородной средой достигла степени зрелости и обеспечивает полезную информацию о строении и динамике сложных систем. Несмотря на это, автор не нашел ни одной ссылки на использование этого направления в области полимерных смесей со сложной морфологией.

IV. Выводы

В этой главе мы обсудили, как структура материала влияет на распределение направлений распространения света, прошедшего через образец или отраженного образцом. Для некоторых поглощающих материалов было показано, что две базовые длины определяют транспорт света в случайно-неоднородной среде. В объеме этими длинами являются свободная длина пробега фотона и средняя длина переноса. Первая из них определяет долю падающего пучка, которая проходит когерентно, и поэтому управляет пропусканием, а вторая определяет, насколько материал диффузный. Было показано, что для почти прозрачного образца основные параметры, влияющие на внешний вид, такие как мутность и прямое пропускание, могут быть связаны с оптическими свойствами однократно-рассеивающих элементов. Для светопроницаемых материалов показано, как основные параметры четырех-поточковой теории (и, следовательно, общее пропускание и отражение) могут быть при расчете рассеяния ограничены использованием эффективных одиночных элементов (частиц, доменов и т. д.). Когда рассеяние возникает вследствие шероховатости поверхности, среднеквадратичная высота рельефа и корреляционная длина высот определяет интенсивность и направленность диффузного поля. Теория блеска изложена с использованием этих параметров и, в частности, было подчеркнуто

влияние на блеск корреляций высот рельефа поверхности. Указывается, что имеется недостаточно экспериментальной информации о статистической природе полимерных поверхностей, а также, за исключением нескольких случаев, отсутствуют теоретические основы, связывающие поверхностную неровность с параметрами материала и переработки. Наконец, связь между прошедшим и отраженным светом и средней длиной переноса открывает нам новые методы для изучения строения многофазного материала с использованием Λ_{eff} в качестве зонда структуры среды. Новые методы, такие как ДВС и другие приемы, основанные на многократном рассеянии света, могут, в принципе, предоставить полезную информацию о строении и динамике многофазных полимерных материалов.

V. Литература

1. P.L. Clegg and N.D. Huck, *Plastics*, 26, 114 (1961).
2. N.D. Huck and P.L. Clegg, *SPE Trans*, 1, 121 (1961).
3. J.L. White and M. Cakmak, *Advances in Polymer Technology*, 8(1), 27 (1988).
4. Z. Tadmor and C.G. Gogos, *Principles of Polymer Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
5. R.L. Hoffman, "Bump Generation by rigid spheres in an extensional flow field near a liquid-fluid interface," in *Advances in Rheology, 2. Fluids, Proceedings of the IX International Congress on Rheology*, B. Mena, A. Garcia Rejon and C. Rangel Nefaille (eds.), UNAM. Mexico D.F., 565 (1984).
6. R.L. Hoffman, *J. Rheol.*, 29, 579 (1985).
7. L. Fritch, *Plast. Eng.*, 35(5), 68 (1979).
8. F.W. Billmeyer and M. Saltzmann, *Principles of Color Technology*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.
9. R.S. Hunter, *The Measurement of Appearance*, Wiley-Interscience, New York, 1975.
10. F.M. Willmouth, «Transparency, Translucency and Gloss», in *Optical Properties of Polymers*, Meeten, G.H. (ed.) Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986, p. 265– 333.
11. E. Hecht, *Optics*, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1987.
12. C. Smart, R. Jacobsen, M. Kerker, J.P. Kratochvil, and E.J. Matijevic, *J. Opt. Soc. Am.*, 55, 947 (1965).
13. D.H. Woodward, *J. Opt. Soc. Am.*, 54, 1325 (1964).
14. A. Ishimaru, Y. Kuga, R.L.-T. Cheung, and K. Shimidzu, *J. Opt. Soc. Am.*, 73, 131 (1983).
15. A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, Vols 1 and 2, Academic Press, New York, 1978.
16. B.J. Brinkworth, *Br. J. Appl. Phys.*, 15, 733 (1964).
17. B.J. Brinkworth, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 4, 1105 (1971).
18. B.J. Brinkworth, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 5, 476 (1972).
19. B.J. Brinkworth, *Appl. Optics*, 11, 1434 (1972).
20. L.F. Gate, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 4, 1049 (1971).
21. L.F. Gate, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 5, 837 (1972).
22. L.F. Gate, *J. Opt. Soc. Am.*, 68, 312 (1973).

23. L.F. Gate, *Appl. Optics*, 13, 236 (1974).
24. For an excellent discussion on this subject see [10].
25. H.C. Van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957.
26. M. Kerker, *Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic, New York, 1969.
27. C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
28. P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 12, 593 (1931).
29. P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, 38, 448 (1948).
30. P. Beckmann and A. Spizzichino, *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*, Pergamon, Oxford, 1963.
31. J.A. Ogilvy, *Theory of Wave Scattering from Random Rough Surfaces*, Adam Hilger, Bristol, UK, 1991.
32. H.E. Bennett and J.O. Porteus, *J. Opt. Soc. Am.*, 51, 123 (1961).
33. E.R. Mendez, R.G. Barrera, and R. Alexander-Katz, *Physica A*, 207, 137 (1994).
34. T.R. Lettieri, E. Marx, Jun-Feng Song, and T.V. Vorburger, *Appl. Opt.*, 30, 4439 (1991).
35. J.M. Bennett and L. Mattsson, *Introduction to Surface Roughness and Scattering*, Optical Society of America, Washington, DC, (1989). See especially p. 52.
36. J.M. Haudin, «Optical Studies of Polymer Morphology», in *Optical Properties of Polymers*, G.H. Meeten (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986, p. 167–264.
37. Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics, ASTM Standard D1003, 1961.
38. R.J. Tabar, C.T. Murray, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym., Phys. Ed.*, 21, 831 (1983).
39. Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting, ASTM Standard D 1746, 1970.
40. Standard Test Methods for Measurement of Gloss of High-Gloss Surfaces by Goniophotometry, ASTM Standard E 430-91, 1991.
41. C. Yeh, *Phys. Rev.*, 135A, 1193 (1964).
42. V.A. Erma, *Phys. Rev.*, 179, 1238 (1969).
43. E.M. Purcell and C.R. Pennypacker, *Astrophys. J.*, 186, 705 (1973).
44. S. Strom, *Am. J. Phys.*, 43, 1060 (1975).
45. C. Yeh and K.K. Mei, «On the Scattering from Arbitrary Shaped Inhomogeneous Particles — Exact Solutions», in *Light Scattering by Irregularly Shaped Particles*, D. Schuerman (ed.), Plenum, New York, 1980, p. 201–206.
46. Z. Chen, P. Sheng, D.A. Weitz, H.M. Lindsay, M.Y. Lin, and P. Meakin, *Phys. Rev. B.*, 37, 5232 (1988).
47. M.Y. Lin, H.M. Lindsay, D.A. Weitz, R.C. Ball, R. Klein, and P. Meakin, *Nature*, 339, 360 (1989).
48. M.Y. Lin, H.M. Lindsay, D.A. Weitz, R.C. Ball, R. Klein, and P. Meakin, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 423, 71 (1989).
49. R. Alexander-Katz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 31, 663 (1993).
50. R. Alexander-Katz, *Phys. Rev. A*, 42(11), 6816 (1990).
51. R.S. Stein and M.B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, 31, 1873 (1960).
52. S. Clough, J. Van Aartsen, and R.S. Stein, *J. Appl. Phys.*, 36, 3072 (1965).

53. S. Clough, R.S. Stein, and C. Picot, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9, 1147 (1971).
54. D.Y. Yoon and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 735 (1974).
55. R.J. Samuels, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 1417 (1974).
56. R.S. Stein and C. Picot, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 2127 (1970).
57. R.E. Prud'homme and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 11, 1683 (1973).
58. R.J. Tabar, A. Wasiak, S.D. Hong, T. Yusa, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 49 (1981).
59. C. Picot, R.S. Stein, M. Montegi, and H. Kawai, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 2115 (1970).
60. A.E.M. Keijzers, J.J. Van Aartsen, and W. Prins, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3107 (1968).
61. R.S. Stein and W. Chu, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 1137 (1970).
62. T. Hashimoto and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9, 1747 (1971).
63. D.Y. Yoon and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 12, 763 (1974).
64. R.J. Samuels, *J. Polym. Sci., Part C*, 13, 37 (1966).
65. T. Hashimoto, S. Ebisu, and H. Kawai, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 59 (1981).
66. R.S. Stein and C. Picot, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 1955 (1970).
67. R.E. Prud'homme and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 11, 1357 (1973).
68. T. Hashimoto, A. Todo, and H. Kawai, *Polym. J. (Japan)*, 10, 521 (1978).
69. G.H. Meeten, *Optica Acta*, 29, 759 (1982).
70. F.C. Stehling, C.S. Speed, and L. Westerman, *Macromolecules*, 14, 698 (1981).
71. H. Ashizawa, J.E. Spruiell, and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1035 (1984).
72. J. Bheda and J.E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 736 (1986).
73. J.L. White, Y. Matsukura, H.J. Kang, and H. Yamane, *Int. Polym. Proc.*, 1, 83 (1987).
74. K.J. Choi, J.E. Spruiell, and J.L. White, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 27 (1982).
75. Y. Shimomura, J.E. Spruiell, and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2663 (1982).
76. D.R. Holmes, R.P. Palmer, R.G. Miller, and C.W. Bunn, *Nature*, 171, 1104 (1953).
77. A. Keller, *Nature*, 174, 826 (1954).
78. P.F. Smith, I. Chun, G. Liu, D. Dimitrievich, J. Rabsurn, and G.J. Vancso, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2129 (1996).
79. A. Keller and M.J. Machin, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B1, 41 (1967).
80. N.H. Sung, H.Y. Lee, P. Yuan, and C.S.P. Sung, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 791 (1989).
81. W.T. Welford, *Opt. Quant. Elec.*, 9, 269 (1977).
82. S.N. Magonov and D.H. Reneker, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27, 175 (1997).
83. Standard Test Method for Specular Gloss, ASTM Standard D 523–589, 1989.
84. R. Alexander-Katz and R.G. Barrera, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 36, 1321 (1998).
85. B.J. Hoenders, E. Jakeman, H.P. Baltes, and B. Steinle, *Optica Acta*, 26, 1307 (1979).
86. R. Alexander-Katz, «Optical Properties of Polymers under Process», in *Polymers: From Polymerization to Properties*, J.-Y. Cavaille, M. Garcia-Ramirez and G. Vigier (eds.), Polytechnica, Paris, 1996, p. 291–298.
87. R. Lopez, R. Alexander-Katz, J.-Y. Caville, and J. Castro «Efectos de la Rigidez de las Particulas en el Brillo de un ABS: Determinacion de las Propiedades Mecanicas de la Fase Dispersa», in *Avances en Ingenieria Quimica*, AMIDIQ, Mexico, 1994, p. 151.
88. M.B. Khan and C. Keener, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1290 (1996).
89. M.B. Khan, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 34, 989 (1995).
90. M.B. Khan, B.J. Briscoe, and S.M. Richardson, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 33, 295 (1994).

91. A. Schuster, *Astrophys. J.*, 21, 1 (1905).
92. S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Oxford University Press, London and New York, 1950, republished by Dover Publications, Inc., New York, 1960.
93. P.S. Mudgett and L.W. Richards, *Appl. Opt.*, 10, 1485 (1971).
94. L. Henyey and J. Greenstein, *Astrophys. J.*, 93, 70 (1941).
95. G.H. Meeten, «Polymer Latex Optics», in *Optical Properties of Polymers*, G.H. Meeten (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986, p. 335–392.
96. B. Maheu, J.N. Letoulouzan, and G. Gouesbet, *Appl. Opt.*, 23, 3353 (1984).
97. B. Maheu and G. Gouesbet, *Appl. Opt.*, 25, 1122 (1986).
98. G.A. Niklasson, *Appl. Opt.*, 26, 4034 (1987).
99. H.C. Van de Hulst, *Multiple Scattering. Tables, Formulas and Applications*, Vol. 1 and 2, Academic, New York, 1980.
100. L. Ferry, G. Vigier, R. Alexander-Katz, and C. Garapon, *J. Polymer Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 36, 2057 (1998).
101. R. Alexander-Katz, L. Ferry, and G. Vigier, *J. Polymer Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 36, 2069 (1998).
102. S. Fitzwater and J.W. Hook III, *J. Coat. Technol.*, 57, 39 (1985).
103. A.A. Golubenntsev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 86, 47 (1984). [*Sov. Phys. JETP*, 59, 26 (1984).]
104. G. Maret and P.E. Wolf, *Z. Phys. B*, 65, 409 (1987).
105. D.J. Pine, D.A. Weitz, P.M. Chaikin, and E. Herbolzheimer, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 1134 (1988).
106. M.J. Stephen, *Phys. Rev. B*, 37, 1 (1988).
107. D.J. Pine, D.A. Weitz, G. Maret, P.E. Wolf, E. Herbolzheimer, and P.M. Chaikin, «Dynamical Correlations of Multiply Scattered Light», in *Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media*, Vol. 8 of *Directions in Condensed Matter Physics*, P. Sheng (ed.), World Scientific, Singapore, 1990, p. 312–372.
108. D.A. Weitz and D.J. Pine, «Diffusing-Wave Spectroscopy», in *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, W. Brown (ed.), Clarendon, Oxford, 1993, p. 652.
109. J.X. Zhu, D.J. Pine, and D.A. Weitz, *Phys. Rev. A*, 44, 3948 (1991).
110. M.U. Vera and D.J. Durian, *Phys. Rev. E*, 53, 3215 (1996).
111. X.L. Wu, D.J. Pine, J.S. Huang, P.M. Chaikin, and D.A. Weitz, *J. Opt. Soc. Am. B*, 7, 15 (1990).
112. H. Gang, A.H. Krall, and D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 3435 (1995).
113. D.J. Durian, D.A. Weitz, and D.J. Pine, *Science*, 252, 686 (1991).
114. H. Stark and T.C. Lubensky, *Phys. Rev. E*, 55, 514 (1997).

29. Термомеханические свойства полимерных смесей

Дж. Дж. Скоббо, мл.

I. Введение

Одним из ключевых аспектов функциональности материала является его способность выдерживать нагрузки при высоких температурах. В системах термопластичных полимеров способность нести нагрузку снижается с увеличением температуры и может еще больше ухудшаться выше температуры стеклования и температуры плавления. Один из путей улучшения технических свойств полимеров при повышенной температуре — смешение полимеров.

Конечное применение диктует целевые технические свойства разрабатываемой для промышленного применения смеси. В этой главе обсуждается стратегия смешения, которую можно использовать при разработке смесевых полимерных систем, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах, при которых обычные термопласты неприменимы. Для иллюстрации свойств аморфно-аморфных и аморфно-кристаллических смесей приведены различные примеры.

Одним из наиболее значительных технологических достижений в области полимерных смесей стала реакционная компатибилизация. В этой главе несколько смесей рассматриваются в качестве модельных систем, иллюстрирующих базовые представления об аморфно-кристаллических смесях и влиянии, которое компатибилизация оказывает на высокотемпературное поведение модуля. Особое место уделено роли морфологии в определении высокотемпературных свойств.

В центре внимания этой главы находятся зависимости типа модуль–температура и модуль–температура–время. Поэтому экспериментальная основа предмета обсуждения построена на взаимосвязи общих свойств, относящихся к техническим характеристикам, например, температура допустимой деформации (ТДД) и поведение «модуль–температура» по данным динамического механического анализа (ДМА).

Фундаментальной движущей силой развития и коммерциализации полимерных смесей является требование разработки материалов с сочетанием свойств, возможных только в полимерах, без затрат времени и средств, связанных с открытием новых молекул.

Большинство применений полимерных смесей было связано с заменой традиционных материалов, например, металлов. Чтобы оказаться полезными для этих применений, полимерные смеси должны были обладать многими функциональными свойствами металлов, такими как ударная вязкость, жесткость и способность выдерживать высокие температуры и воздействие агрессивных сред.

В этой главе речь пойдет о двух из перечисленных критериев работоспособности, а именно о жесткости и о высокотемпературной стойкости. Кажущаяся жесткость объекта складывается из двух составляющих. Одна из них — собственное свойство материала, характеризующее модулем. Вторая — геометрический вклад в жесткость, характеризующий моментом инерции. Однако при обращении к термостойкости ситуация выглядит гораздо более неоднозначной по сравнению с проблемой жесткости. «Способность выдерживать высокие температуры» может относиться к коротким экспозициям при высокой температуре, как, например, при инфракрасной пайке электронных разъемов. Такая экспозиция длится секунды. Также может иметь место длительная экспозиция, например, в печах для сушки краски, обычно используемых в автомобильной промышленности; она длится от 0,5 до 1 ч. Множество других применений также требуют способности долго выдерживать высокую температуру.

Имеется много способов оценки полимерных смесей в отношении их способности выдерживать высокие температуры. Среди них есть методы, основанные на использовании свойств, в значительной мере управляющих температурами переходов, такими как температура допустимой деформации, а также свойств, управляющих окислительной и химической стабильностью, таких как относительный термический показатель, температура длительной эксплуатации и т. д. В этой главе рассматриваются свойства последнего типа. Целью главы является построение основы для управления свойствами полимеров путем варьирования вкладов компонентов смеси для воздействия на модуль и температуры переходов.

II. Теплостойкость (температура допустимой деформации)

Теплостойкость (ТДД), которую часто называют температурой отклонения под нагрузкой [1], — это температура, при которой происходит произвольная деформация литой детали (или листа), подвергнутой произвольному нагружению. При этом измерении стержень с прямоугольным сечением испытывается как брус, свободно помещенный на две опоры, а нагрузка прилагается в середине. Нагрузка обеспечивает максимальное напряжение на волокне 0,46 МПа (66 фунт/кв. дюйм) или 1,82 МПа (264 фунт/кв. дюйм). Для получения адекватного температурного контроля стержень помещается в ванну с теплопередающей субстанцией (например,

в масляную ванну). Для типовых стержней размером 12,5×12,5 мм (0,5×0,5 дюйма) сила прилагается перпендикулярно направлению литьевого давления.

Процедура включает погружение в ванну типового стержня с надлежащей геометрией. Затем прилагается нагрузка к середине стержня. Циферблатный микрометр, который измеряет прогиб стержня, устанавливается на нуль. Температура повышается со скоростью 2 °С/мин, а точка, при которой стержень прогнется на 0,25 мм (0,01 дюйма) регистрируется как температура допустимой деформации под нагрузкой или температура деформации при нагреве.

III. Динамический механический анализ

Динамический механический анализ (ДМА) — это метод измерения жесткости и механических потерь (то есть потерь на внутреннее трение и термическую диссипацию) циклически деформируемого материала как функции температуры [2]. Сочетание свойств жесткости и механического затухания является отражением уникальной вязкоупругой природы полимеров. Одной из наиболее разработанных областей ДМА является исследование термических переходов молекулярного уровня в полимерных материалах. Чаще всего это температура перехода в стеклообразное состояние T_g . Ниже этой температуры аморфный полимер является стеклом и тепловой энергии недостаточно, чтобы вызвать вращение и трансляцию молекулярных сегментов. Выше температуры перехода может иметь место микроброуновское движение молекулярных сегментов и полимер становится каучукоподобным, то есть может легко течь.

При испытании методом ДМА образец подвергается малым циклическим деформациям. Ввиду динамического характера испытания реакция образца состоит из двух составляющих. Первая, динамический модуль упругости, обозначаемый как E' , — это часть реакции в фазе. Она представляет чисто упругий компонент поведения материала, ту вязкоупругую часть реакции, которая подобна поведению упругой пружины или гукковского материала, при котором он запасает энергию при деформации и может всю ее вернуть после освобождения от деформации. Подобным образом внефазный компонент поведения материала «вне фазы» называется модулем потерь, обозначаемым как E'' . Он представляет потерю энергии вследствие вязкой диссипации или внутреннего трения между молекулами, то есть часть вязкоупругой реакции, при которой энергия рассеивается как вязкая жидкость. Отношение модуля потерь к динамическому модулю упругости называется тангенс угла механических потерь или $\tan \delta$. Подробнее о ДМА см. главу 10.

На рис. 29.1 представлен пример типичных данных испытания методом ДМА смеси аморфных полимеров. Использована полулогарифмическая шкала, поскольку в данном температурном диапазоне величина модуля изменяется на несколько порядков. По мере увеличения температуры, динамический модуль упругости E' постепенно уменьшается, отражая размягчение полимера. Одновременно вязкая диссипация, которая находит отражение в модуле потерь E'' , растет, пока не достигнет максимума при температуре стеклования, то есть имеется пик E'' .

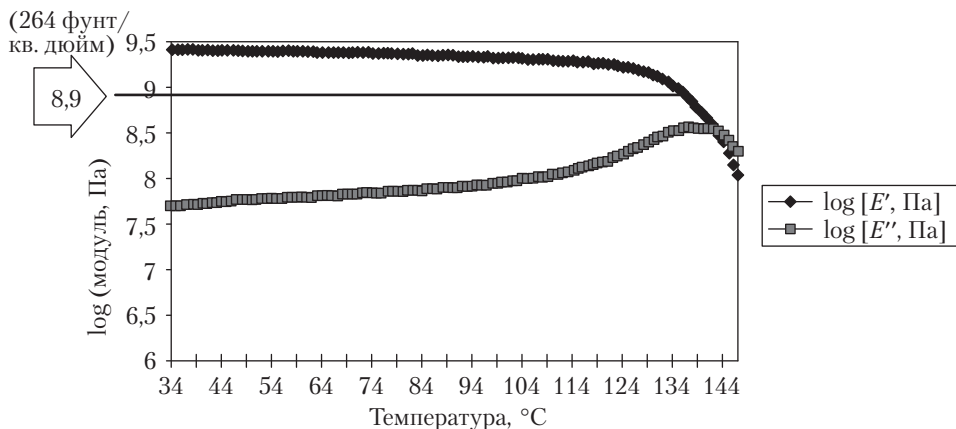


Рис. 29.1. Спектры динамических механических потерь взаиморастворимой смеси ПФО–ПС

Некоторое время назад Такемори [3] сообщал о взаимосвязи между модулем и ТДД. Отсюда следует, что ДМА может быть применен для измерения термического поведения так же, как теплостойкость [4, 5]. Например, уравнение для прогиба центра Δ , свободно лежащего на опорах бруска, будет следующим:

$$\Delta = FL^3/48EI, \quad (29.1)$$

где F — нагрузка (а именно, 1,82 МПа); L — расстояние между опорами; E — модуль; I — момент инерции бруска.

Это уравнение можно переписать как

$$\Delta = \sigma_{\max} L^2/6Ed, \quad (29.2)$$

где σ_{\max} — максимальное напряжение на наружном волокне; d — ширина бруска. Это уравнение может быть переписано относительно модуля E :

$$E = \sigma_{\max} L^2/6\Delta d, \quad (29.3)$$

В анализе Такемори эффекты ползучести и тепловое расширения рассматривались как несущественные, за исключением случаев очень высоких температур и длительного времени. Для случая испытания на ТДД можно заменить члены в уравнении (29.3) и решить его относительно E следующим образом. Максимальное напряжение 1,82 МПа (то есть 264 фунт/кв. дюйм), пролет бруска составляет примерно 125 мм. Прогиб равен сумме начального отклонения и отклонения при регистрации ТДД, то есть 0,25 мм. Начальный прогиб обычно 0,08 мм. Наконец, ширина или толщина бруска равна 12,5 мм. Отсюда E приблизительно равен 0,75 ГПа.

Поскольку ДМА обычно проводится в широком температурном диапазоне, то данные представляются в логарифмической шкале. В логарифмической шкале

(в единицах Па) ранее указанная величина модуля будет $\log E' = 8,9$. Подобным образом нагрузка в 0,45 МПа в логарифмической шкале будет 8,3.

Эти величины дают точку, в которой может быть определена ТДД, если данные по зависимости модуль–температура известны. Как говорилось выше, ДМА предоставляет эти данные, поскольку E' и E'' являются функциями температуры. E' является идеальной заменой E в уравнении (29.3), потому что вне целевого температурного интервала (примерно до температуры стеклования полимера), E' существенно превышает E'' . Кроме того, именно температура стеклования аморфного полимера ответственна за резкое падение модуля, что отражается на ТДД. Лишь немного выше T_g E'' начинает доминировать в вязкоупругом поведении.

IV. Аморфные смеси

А. Взаиморастворимые смеси

Парные смеси из гомополимеров с полной термодинамической совместимостью во всей области составов встречаются редко. Единственным исключением является система полифениленоксида с полистиролом (ПФО–ПС). На рис. 29.1 представлен график динамического механического поведения промышленной системы ПФО–ПС, первоначально дополненной компонентом ПС, при скорости увеличения температуры 2 °С/мин, чтобы смоделировать условия ТДД. Если провести горизонтальную линию на высоте приблизительно 8,9 по оси $\log E'$ (Па) (отвечающую ТДД при высокой нагрузке), то пересечение с кривой E' будет отвечать температуре допустимой деформации, считываемой непосредственно на оси x . В этом случае ТДД равно примерно 134 °С, что соответствует величине, полученной в тесте *ASTM* на теплостойкость [1]. Как видно на рис. 29.1, это температура стеклования смеси, которая определяет температуру допустимой деформации.

На рис. 29.2 эта концепция видна лучше на схематическом представлении ситуации, показанной на рис. 29.1. Поскольку полностью взаиморастворимая смесевая система, такая как полифениленоксид–полистирол (ПФО–ПС) может быть приготовлена с температурой стеклования между T_g ПС (около 100 °С) и T_g ПФО (около 210 °С), можно ожидать, что ТДД для этого диапазона составов будет лежать в области от чуть ниже 100 °С до чуть ниже 200 °С. Фактически, это свойство является ключевым дифференцирующим фактором, который определяет применения для смесей ПФО–ПС промышленных составов. Легко видеть на рис. 29.2, что повышение T_g взаиморастворимой смеси влечет рост ТДД.

Б. Смеси, наполненные волокнами

На рис. 29.3 приведен пример точно такой же базовой полимерной системы, что на рис. 29.1, но с присутствием в составе стеклянных волокон в качестве усиливающего элемента. Температура стеклования смеси близка к таковой для материала,

показанного на рис. 29.1, то есть слегка выше 134 °С. Главный козырь этого состава — упрочняющий эффект от наполнителя. Стеклообразные волокна применяют для повышения динамического модуля упругости E' при низких температурах.

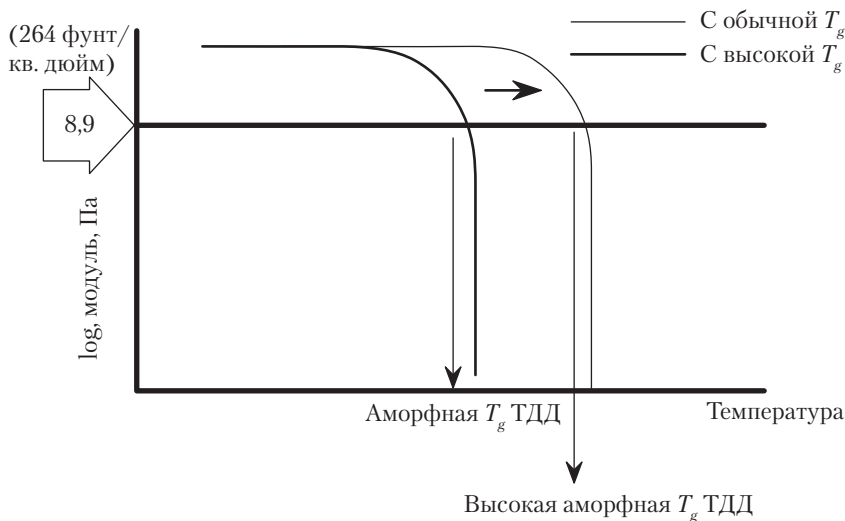


Рис. 29.2. Зависимость модуля от температуры для взаиморастворимых аморфных смесей

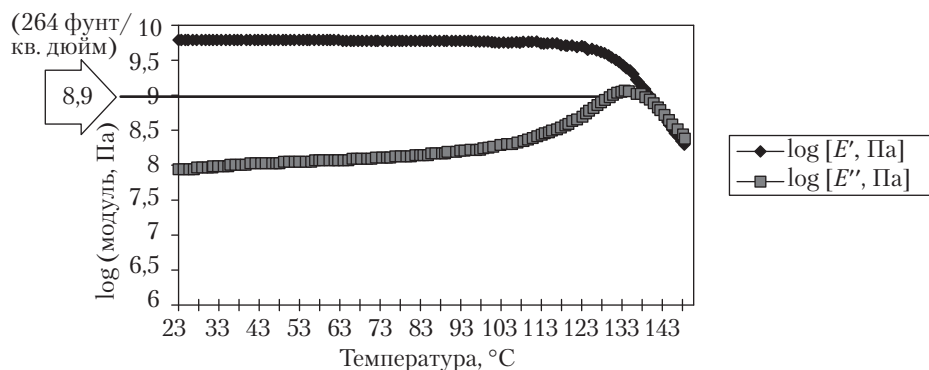


Рис. 29.3. Динамические механические спектры смеси ПФО–ПС с 30%-ным наполнением стеклом

Схематическое представление влияния наполнителей на поведение модуля в зависимости от температуры для взаиморастворимых смесей представлено на рис. 29.4. Обычно ненаполненные полимеры и смеси оцениваются при низкой нагрузке (напряжение наружного волокна = 0,45 МПа или 66 фунт/кв. дюйм). На-

полненные системы оцениваются при высокой нагрузке (напряжение наружного волокна = 1,8 МПа или 264 фунт/кв. дюйм). Это дает возможность большей дифференциации наполненных систем, которые имеют по своей природе более высокий модуль, чем их ненаполненные аналоги. Как видно на рис. 29.4, испытание при высокой нагрузке более избирательно при сравнении наполненной системы и ненаполненной базовой системы. Загрузка наполнителя, тип наполнителя, модуль полимера и температура стеклования полимера — все это влияет на ТДД. Выделим главным пунктом: при увеличении ТДД взаиморастворимой смеси можно получить гораздо больший выигрыш от значительного увеличения температуры стеклования одного или нескольких компонентов, чем от добавления наполнителя.

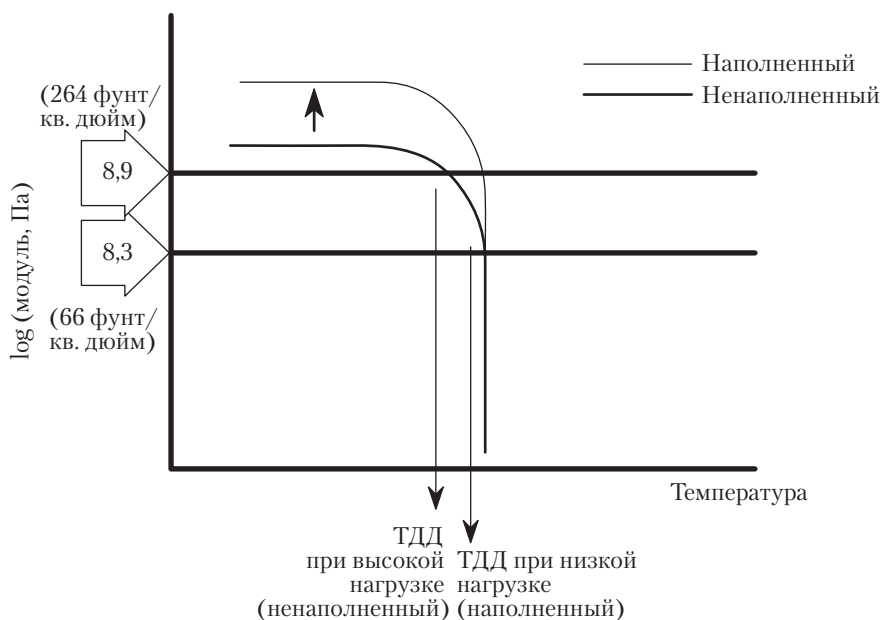


Рис. 29.4. Поведение модуля в зависимости от температуры для взаиморастворимой аморфной смеси, наполненной $x\%$ стекла

В. Частично взаиморастворимые смеси

Частично взаиморастворимые парные смеси проявляют две различные температуры стеклования. Однако две T_g могут сдвигаться навстречу друг другу, и этот сдвиг обусловлен количеством каждой фазы, растворенной в другой фазе, или перераспределением олигомеров или модифицирующих добавок. Если говорить о модуле и температуре, то существует несколько возможностей.

Например, рассмотрим случай смесей ПК–АБС. Фаза САН в полимере АБС имеет T_g около $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как ПК имеет T_g около $145\text{ }^{\circ}\text{C}$. В смесевых составах T_g САН смещена в сторону повышения, тогда как T_g ПК снижена. На рис. 29.5 представлена смесь ПК–АБС, в которой ПК (компонент 2) является главным компонентом, так что T_g ПК контролирует ТДД. Среди причин, по которым смешивают ПК и АБС, следует назвать их исключительную низкотемпературную ударную вязкость (взаимно усиливающее действие), низкую вязкость расплава для отливки тонких стенок с большим сдвигом (свойство САН) и высокотемпературную стойкость (свойство ПК). Если количество ПК в составе недостаточно высокое, то ПК не будет давать усиления, и ТДД смеси будет определяться T_g САН. Другими словами, ТДД, отвечающее порогу модуля, показанному горизонтальной линией на рис. 29.5, будет пересекать кривую зависимости модуля от температуры в точке T_g САН.

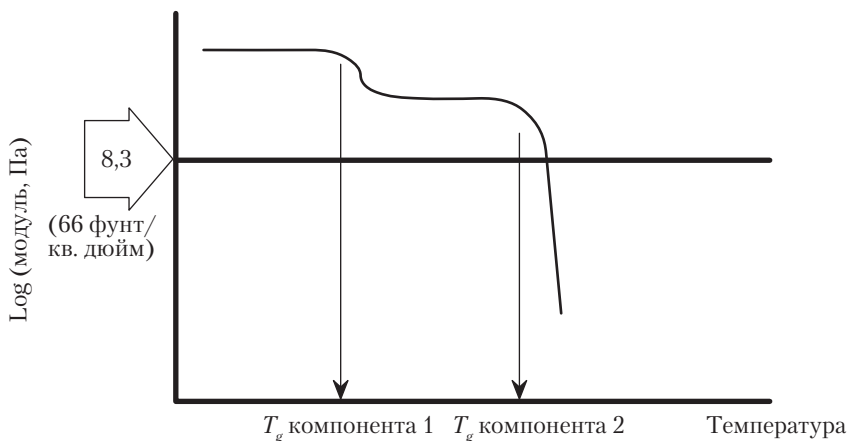


Рис. 29.5. Зависимость модуля от температуры для взаимонерастворимой или частично взаиморастворимой аморфной смеси

V. Аморфно-кристаллические смеси

A. Наполнители

Хотя точка плавления многих кристаллических полимеров превышает $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, обычно они имеют плохую характеристику модуль-температура из-за относительно низких температур стеклования. Например, нейлон 66 имеет точку плавления вблизи $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, но его температура стеклования лежит примерно на $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже, на $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подобным образом ПБТ имеет температуру плавления около $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, а T_g равна $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти величины температуры стеклования проигрывают в сравнении

с аморфными полимерами, такими как ПС ($T_g = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), САН ($T_g = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$), ПК ($T_g = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$) и ПФО ($T_g = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$). Часто именно относительно низкая T_g кристаллических термопластов ограничивает их использование, когда требуется способность нести нагрузку и сохранять форму при высоких температурах.

Мы уже упоминали, что стеклянные волокна действуют как усиливающие элементы в полимерах, повышая их модуль. Эта концепция применима также к кристаллическим термопластам, что схематически показано на рис. 29.6. При введении стеклянных волокон в кристаллические нейлоны и полиэфир ТДД резко возрастает. Однако стеклянные волокна увеличивают удельный вес и тем самым повышают вес и стоимость продукции в расчете на единицу объема. Они также ухудшают внешний вид поверхности и увеличивают износ матриц для литья и оборудования.

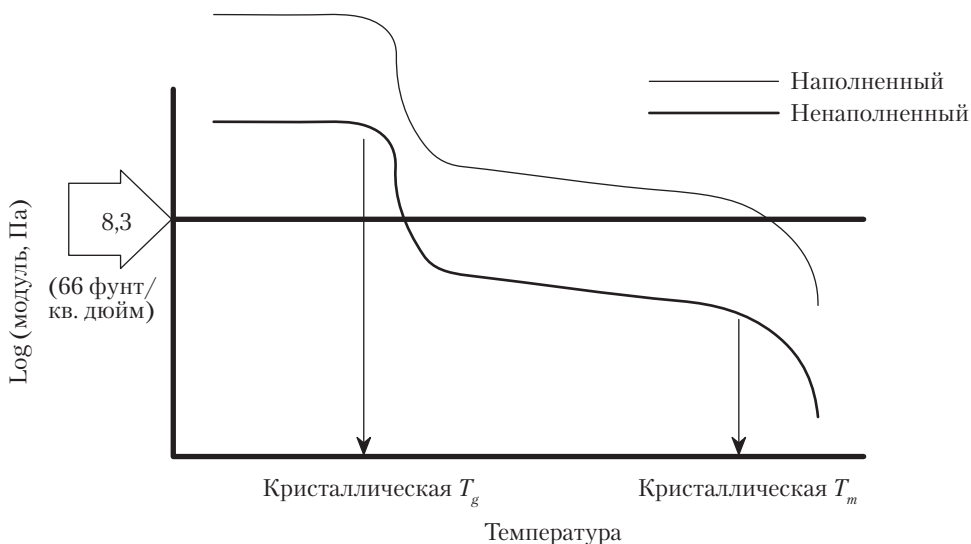


Рис. 29.6. Влияние наполнителя на поведение зависимости модуля от температуры для кристаллического полимера

Чтобы обойти эти трудности, полимеры смешивают друг с другом таким образом, что один из компонентов действовал как органический наполнитель, перерабатываемый в расплаве. Промышленное освоение смесей нейлон–ПФО [6] и полиэфир–ПК [7, 8] исходит из этой же концепции. Возьмем, для примера, нейлон–ПФО; обсуждение совместимости и компатибилизации мы рассмотрим позже. Если обратиться к типу поведения для ненаполненного нейлона, показанному на рис. 29.6, и совместить это поведение со схемой на рис. 29.5 (где ПК действует как элемент упрочнения для САН), то разумный выбор отношения нейлон–ПФО даст возможность получить смесь, в которой T_g ПФО будет контролировать температуру допустимой деформации. Эта ситуация схематически показана на рис. 29.7; экспериментальные кривые приведены на рис. 29.8. На обоих этих рисунках хорошо видно, что

фаза ПФО выступает в роли усиливающего компонента вплоть до T_g ПФО. Составы, подобные этому, были использованы в промышленности для изготовления наружных деталей автомобилей, которые подлежат покраске с последующей сушкой при высоких температурах; они требуют качества поверхности класса А [9–14]. Эта ситуация аналогична таковой для смесей полиэфир–ПК, в которой ПК обеспечивает высокий модуль до температуры T_g ПК.

В такие смеси также могут внедряться наполнители для ступенчатого подъема модуля, поскольку температура плавления нейлона контролирует ТДД. Этот подход позволяет применять меньшее количество наполнителя по сравнению с количеством наполнителя для простых составов нейлон–волокно. Схематически этот случай показан на рис. 29.9; экспериментальные данные для смеси ПФО–нейлон 66, наполненной 0, 10 и 30% стекла, приведены на рис. 29.10.

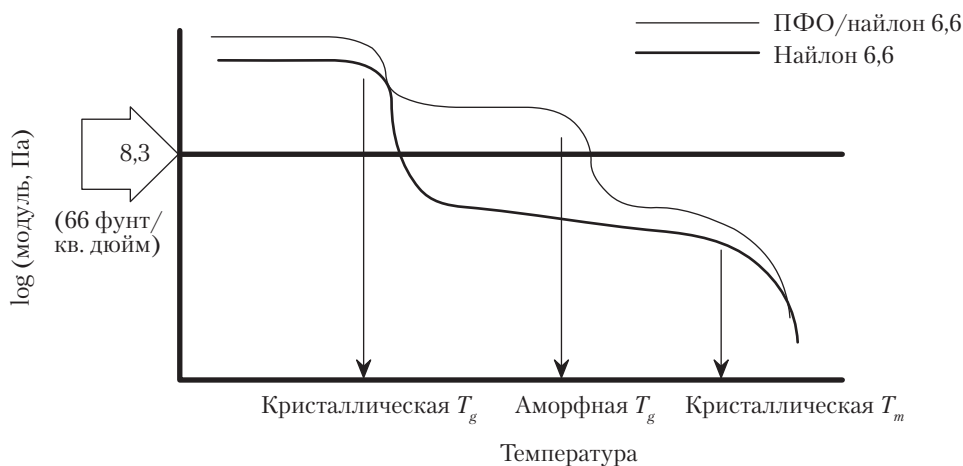


Рис. 29.7. Зависимость модуля от температуры для аморфно-кристаллической смеси

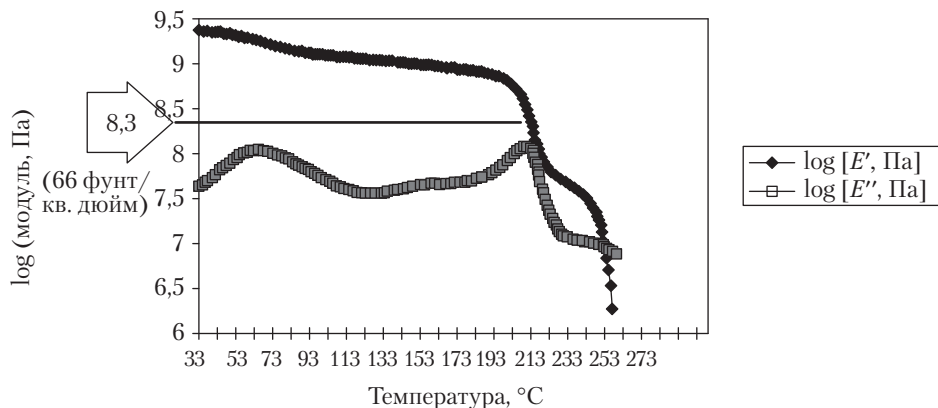


Рис. 29.8. Динамические механические спектры системы ПФО–нейлон 66

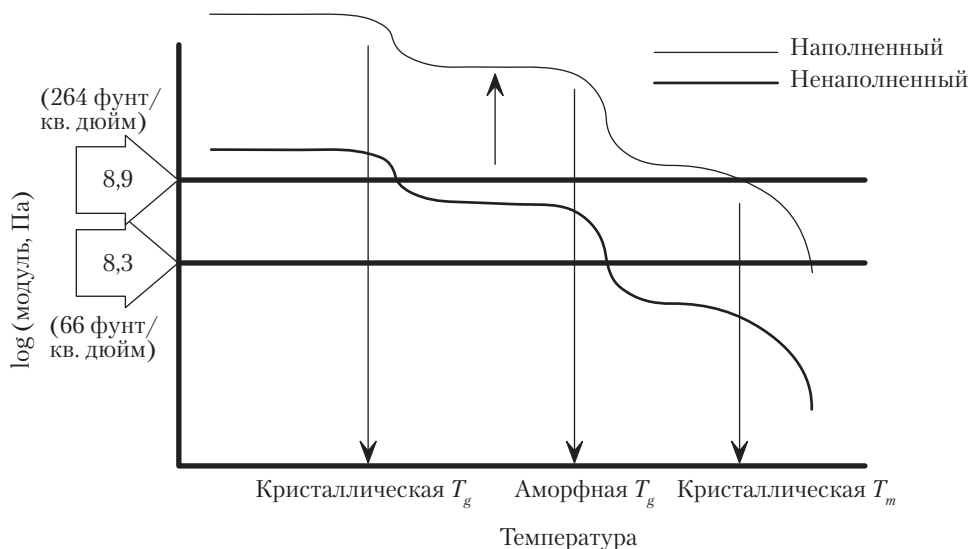


Рис. 29.9. Влияние наполнителя на поведение зависимости модуля от температуры для аморфно-кристаллической смеси

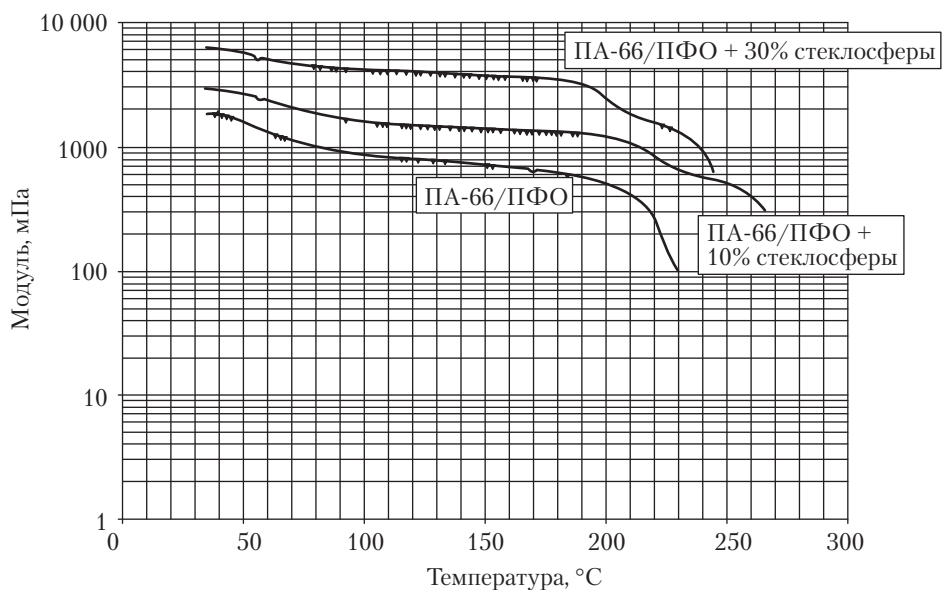


Рис. 29.10. Зависимость модуля от температуры для смеси ПФО–наилон 66, наполненной 0, 10 и 30% стекла

Б. Изменения в аморфной фазе

Концепция изменения температуры стеклования одного или двух компонентов бинарной взаиморастворимой смеси для изменения ТДД может быть применена к более сложным аморфно-кристаллическим смесям. То есть смешивая аморфный компонент с третьим полимером, который взаимно растворим с обоими полимерами, можно изменить T_g аморфной органической усиливающей фазы, изменяя, таким образом, ТДД системы. Чаще всего подходящая взаиморастворимая пара не находится для этой цели. Однако часто применяются пластифицирующие схемы, которыми создатель смеси может воспользоваться. Уменьшением T_g можно снизить ТДД. Этот эффект показан на рис. 29.11. Подобным образом можно вводить антипластификатор для достижения противоположного результата.

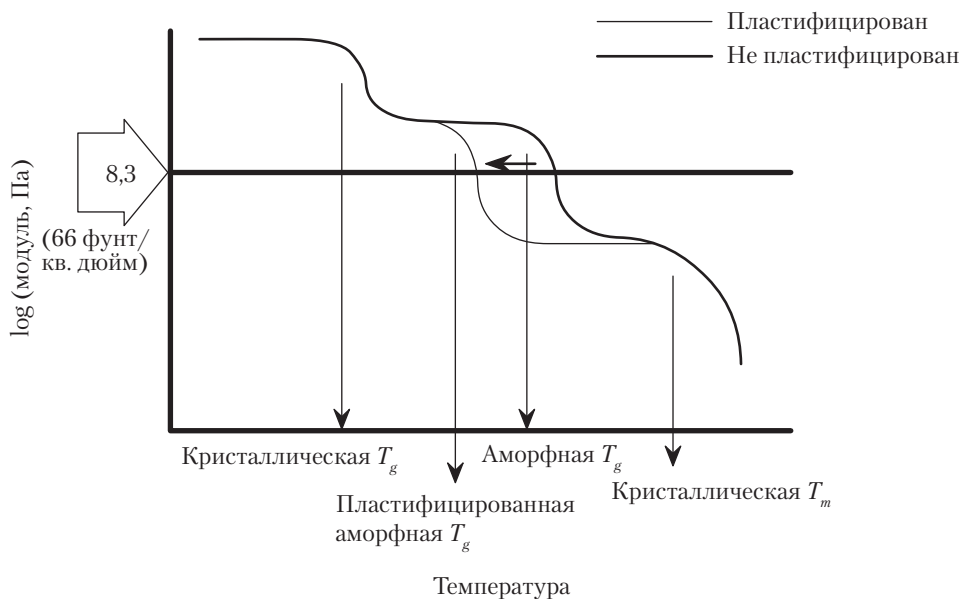


Рис. 29.11. Влияние низкой T_g аморфной фазы на поведение зависимости модуля от температуры для аморфно-кристаллической смеси

В. Изменения в кристаллической матрице

Предыдущие примеры были сфокусированы на манипуляциях с аморфным полимером для изменения поведения ТДД. Изменение кристаллической матрицы обеспечивает дополнительные степени свободы при конструировании. Например, кристаллическая фаза может быть «переорганизована» в соответствии с тре-

бованиями конечного применения. Если тепловое искажение, контролируемое T_g аморфной фазы, является самым критичным параметром, то, при прочих одинаковых условиях, фаза матрицы должна выбираться такой, чтобы ее T_m была, по крайней мере не ниже T_g аморфной фазы. Более высокая T_m ничего не дает для ТДД, но требует более высокой температуры переработки, чтобы полностью расплавить кристаллиты. Сравнение этих положений показано на рис. 29.12. Нейлон 6 имеет T_m слегка выше T_g ПФО, так что T_g ПФО и T_m нейлона 6 сливаются, обуславливая крутое падение модуля. Эта концепция может быть применена к смесям ПЭТ–ПФО путем замещения ПЭТ ($T_m = 255\text{ }^\circ\text{C}$) на ПБТ ($T_m = 220\text{ }^\circ\text{C}$), и к смесям ПЭТ–ПК, где замещение ПЭТ на ПБТ должно обеспечить плато модуля от точки выше T_g ПК до T_m ПБТ.

Очевидно, что можно взглянуть на вышеприведенный пример с противоположной точки зрения. Например, можно заменить кристаллический полимер, чтобы улучшить поведение «модуль–температура» относительно «базового случая». На рис. 29.13 показан пример такого подхода, в котором матрица ПЭТ была заменена полиэтиленнафталятом (ПЭН), увеличивающим модуль вблизи ТДД при высокой нагрузке без значительного влияния на поведение ТДД при низкой нагрузке [15].

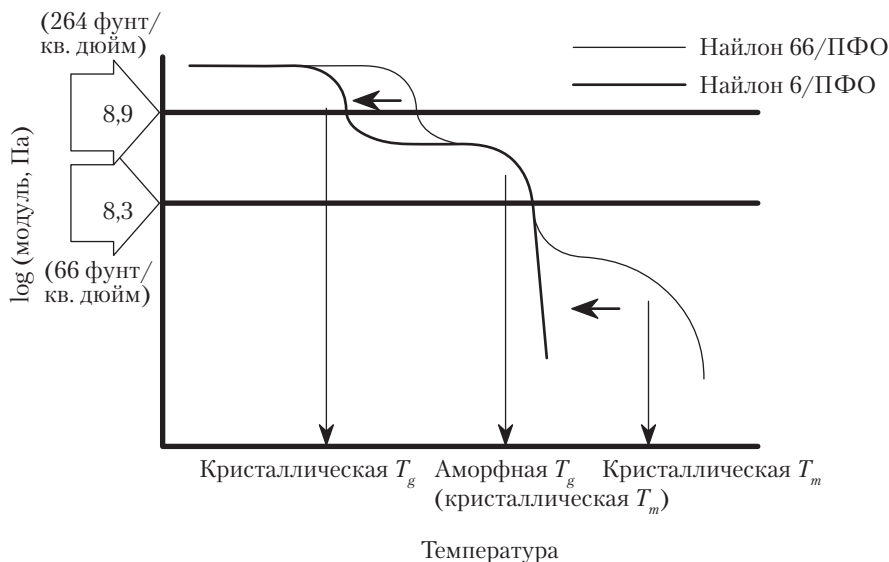


Рис. 29.12. Проявление более низкой T_g и более низкой T_m кристаллической фазы в поведении аморфно-кристаллической смеси

Можно приготовить смесь кристаллического и аморфного полимеров, в котором T_m аморфной фазы будет ниже, чем в аморфном материале. Смесей из полипропилена (ПП) с ПФО получили распространение в промышленности Японии.

В этом случае T_m ПП составляет примерно 165 °С. Исходя из физики описанных смесевых систем, следует ожидать зависимости «модуль–температура», показанной на рис. 29.14. Другими словами, фаза ПФО обеспечивает небольшое превышение над T_m ПП и фактически должна сделать смесь менее охотно образующей компаунд и отливку по отношению к смеси, в которой T_g аморфной фазы и T_m кристаллической фазы находились ближе. В этом случае, по-видимому, разумнее подобрать аморфный полимер с более низкой T_g и смешать его с третьим полимером или пластифицировать его.

Можно рассмотреть еще более сложный случай — систему трехкомпонентной смеси, включающей две аморфных фазы и одну кристаллическую фазу. Примером системы этого типа может служить смесь ПБТ–ПК–ПФО [16, 17]. Поведение зависимости «модуль–температура» этой смеси показано на рис. 29.15. При конкретном составе, соответствующем этому рисунку, ТДД контролируется T_g ПК. Как говорилось выше, отношения компонентов будут диктовать, какая фаза будет управлять ТДД. В случае примера, показанного на рис. 29.15, имеется несколько возможностей увеличения ТДД. Один из них состоит в увеличении T_g ПК, что и показано на рисунке. Другой способ — изменить отношение компонентов таким образом, чтобы T_g ПФО контролировала температуру перехода. По третьей схеме можно ввести в состав небольшое количество усиливающей добавки, чтобы сместить всю кривую вверх, и тогда контролировать ТДД будет фаза ПФО.

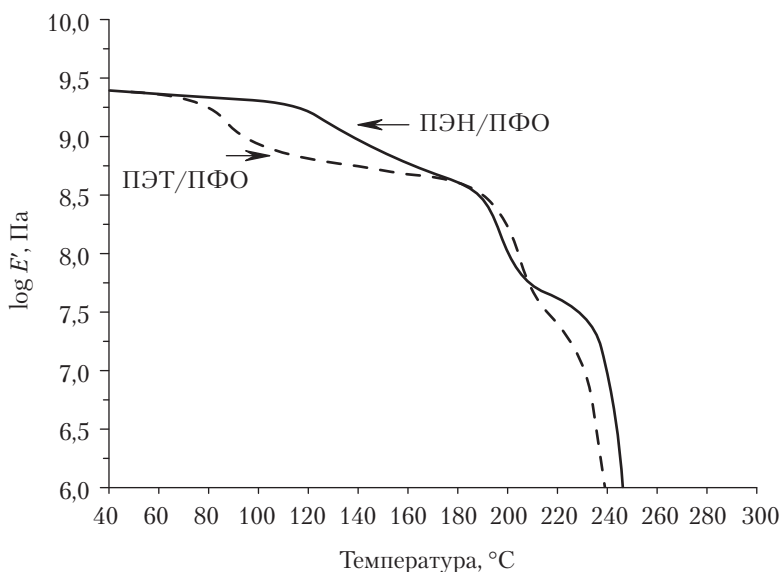


Рис. 29.13. Проявление более высокой T_g и более высокой T_m кристаллической фазы в поведении аморфно-кристаллической смеси

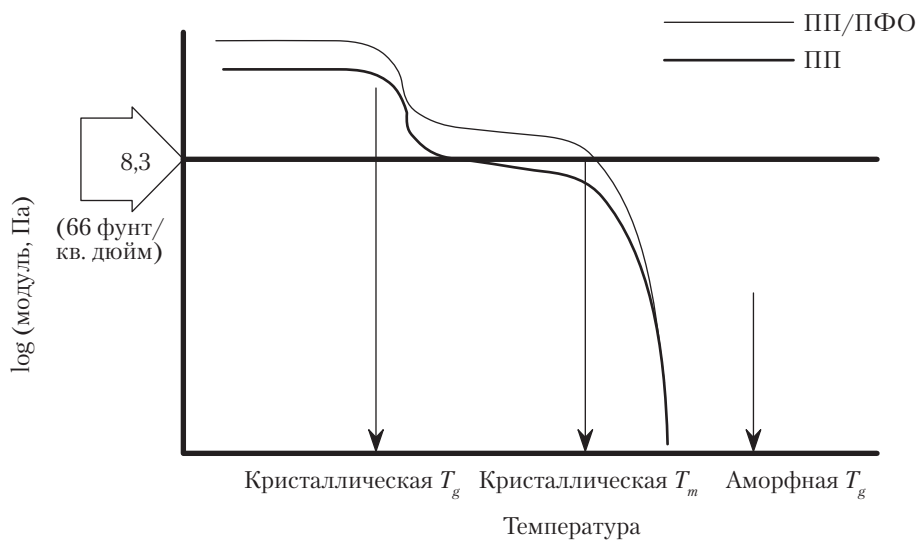


Рис. 29.14. Зависимость модуля от температуры для аморфно-кристаллической смеси, в которой T_m кристаллической фазы ниже, чем T_g аморфной фазы

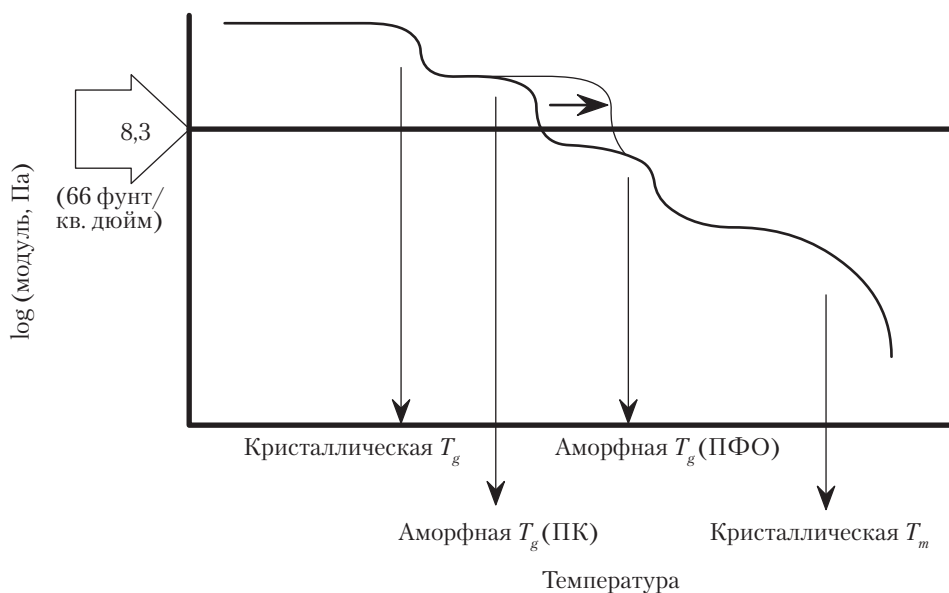


Рис. 29.15. Зависимость модуля от температуры для аморфно-кристаллической смеси с двумя различными аморфными фазами

Г. Компатибилизация

ДМА часто применяется для определения влияния компатибилизации на модуль упругости и модуль потерь взаимонерастворимых смесей [18]. Подробно эффект компатибилизации рассмотрен в главе 17, поэтому здесь мы обсудим только его отношение к поведению зависимости модуля от температуры.

Исследования влияния компатибилизации изучалось в контексте поведения модуля потерь, то есть сдвига пика температуры и уменьшения высоты пика, что имеет место при более высокой T_g [18]. Пример влияния компатибилизации на результат ДМА аморфно-кристаллических смесей приведен на рис. 29.16. Влияние компатибилизации на результат ДМА аморфно-аморфных смесей показан на рис. 29.17. На каждом из этих рисунков данные представлены через динамический модуль при сдвиге и модуль потерь (G' и G'' соответственно). Некомпатибилизированные смеси обозначены как «без сополимера», а компатибилизированные имеют обозначение «сополимер», чтобы указать на присутствие компатибилизирующего сополимера.

Высказывалось предположение, что уменьшение высоты пика связано с точками химического соединения между фазами (то есть точками прививки сополимера) [18]. Полагали, что эти связи ограничивают релаксацию и энергию диссипации при высоких T_g . Причиной того, что при низких T_g наблюдался слабый эффект, было присутствие стеклообразного материала с высокой T_g в межфазной области, что ограничивало молекулярное движение в большей степени, чем ограничения, возникающие в точках прививок сополимера. Однако в данной работе было небольшое различие между величинами T_g фаз с более высокой и более низкой T_g . (В этих исследованиях переходы в эластичную фазу не рассматривались.)

Было замечено, что совместимость усиливает температурную зависимость динамического модуля упругости между температурой стеклования T_g матрицы и непрерывными фазами [19]. Этот эффект хорошо виден на рис. 29.16 и 29.17. Компатибилизация уменьшает интенсивность пика потерь при более высоких температурах стеклования. Эта концепция приобретает особое звучание, если вернуться назад к рис. 29.8, на котором целевая область зависимости модуля от температуры для ТДД попадает точно в тот район, в котором сильнее всего заметно влияние компатибилизации.

Для объяснения этого поведения полезно еще раз обратиться к модели для модулей смеси. В модели Нильсена [20] единственный подгоночный параметр ϕ_{\max} служит для совмещения модулей отдельных фаз, коэффициентов Пуассона и геометрических параметров для предсказания модуля смеси E . Этот модуль задается как

$$E = E_m(1 + AB\phi_d)(1 - B\phi_d), \quad (29.4)$$

где

$$\phi = 1 + (1 - \phi_{\max})\phi_d/\phi_{\max}^2. \quad (29.5)$$

где A — функция геометрии диспергированной фазы (наполнителя) и коэффициента Пуассона матрицы; B — функция относительных модулей матрицы и наполнителя. ϕ_d — объемная доля фазы наполнителя; E_m — модуль матрицы.

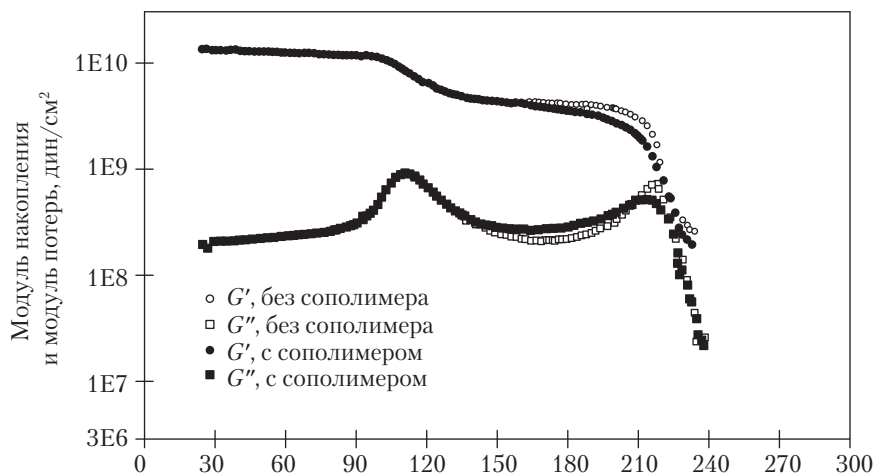


Рис. 29.16. Влияние компатибилизации на динамические механические спектры аморфно-кристаллической смеси ПФС и ПЭИ

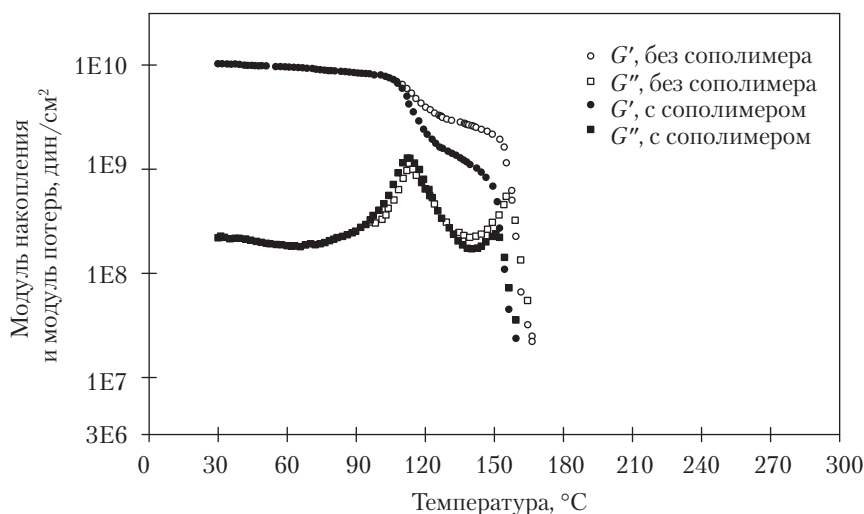


Рис. 29.17. Влияние компатибилизации на динамические механические спектры взаимонерастворимой аморфно-аморфной смеси

В этой модели все другие параметры являются постоянными; более высокая ϕ_{\max} ведет к более высокому модулю смеси. Здесь мы коснемся только феноменологического значения параметра. Этот параметр взаимодействия ϕ_{\max} пропорционален $\{(R + \Delta R)/R\}^3$, где R — радиус частиц диспергированной фазы (ко-

которые полагаются сферическими) а ΔR – толщина иммобилизованного слоя матрицы, окружающего диспергированную фазу. В данном контексте можно рассматривать этот слой как межфазный.

Обращаясь к нашим предыдущим рассуждениям, можно видеть, что некомпатибилизированные системы имеют большие модули, чем компатибилизированные системы. Если ϕ_{\max} рассматривается как единственный подгоночный параметр, тогда компатибилизированная система должна иметь меньшую величину ϕ_{\max} , чем некомпатибилизированная система. Поскольку величина $1/\phi_{\max}$ пропорциональна $\{(R + \Delta R)/R\}^3$, более мелкие частицы будут иметь меньшую величину ϕ_{\max} . Обычно компатибилизированные смеси имеют очень сильно уменьшенные размеры частиц диспергированной фазы. Поэтому отношение ϕ_{\max} для компатибилизированных смесей к ϕ_{\max} некомпатибилизированных систем должно быть (при постоянном ΔR) очень большим.

Поскольку величина ϕ_{\max} обычно лежит между 0,5 и 1,0, невозможно привести экспериментальные данные к требованиям модели. Подразумевается, что ΔR становится толще по мере того, как частицы становятся мельче. Следует ожидать, что компатибилизированные системы должны иметь больше межфазного материала с градиентом состава типа описанного в модели Гельфанда [21] (см. главу 3). Рис. 29.18 представляет идеализированную диаграмму фазовой морфологии и межфазного смешения для некомпатибилизированных и компатибилизированных смесей. Более подробное обсуждение аспектов морфологии смесей содержится в главах 9, 15 и 16.

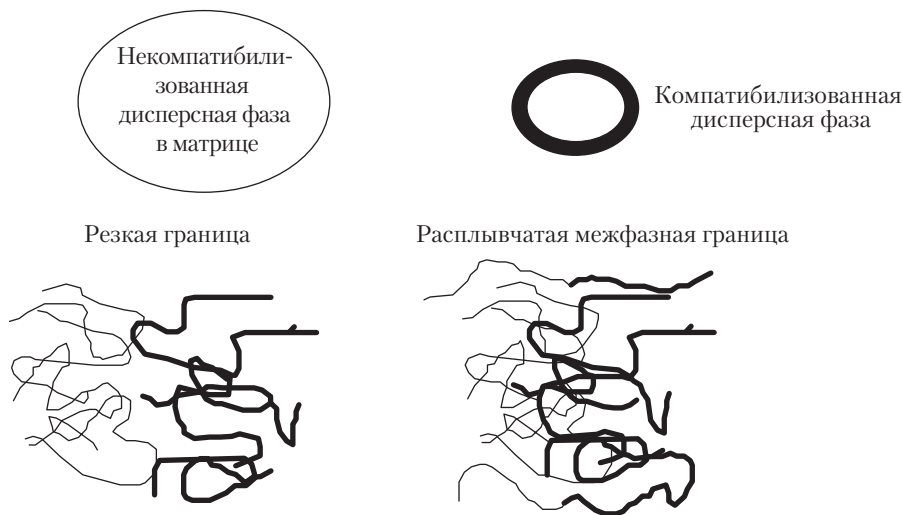


Рис. 29.18. Схематическая диаграмма межфазных областей в некомпатибилизированных и компатибилизированных смесях

Возвращаясь к поведению зависимости «модуль–температура», можно утверждать, что сильная зависимость от температуры модуля является следствием более толстой межфазной области компатибилизированной смеси. Для системы ПФС–

ПЭИ, показанной на рис. 29.16, определенные отношения двух первичных компонентов смеси могут привести к поведению, показанному на рис. 29.19.

Это поведение зависимости модуля от температуры, по-видимому, является более характерным примером влияния морфологического огрубления. На рис. 29.20 показано подобное поведение динамического модуля системы ПК–САН как функции морфологии [22]. Видна тенденция усиления температурной зависимости динамического модуля упругости при более тонкой морфологии.

Общепринято, что компатибилизация улучшает многие физические свойства смесей относительно их некомпатибилизированных аналогов. Однако сильная зависимость модуля от температуры может отрицательно сказаться на тепловом деформационном поведении.

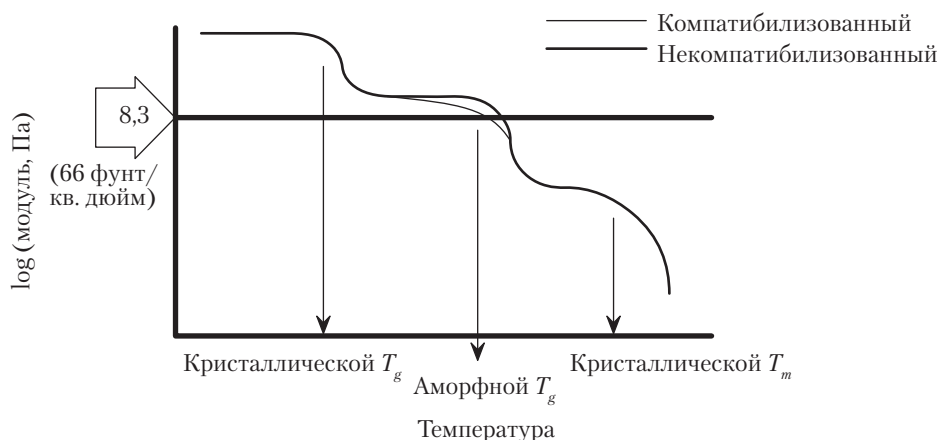


Рис. 29.19. Зависимость модуля от температуры, демонстрирующая влияние компатибилизации на аморфно-кристаллическую смесь

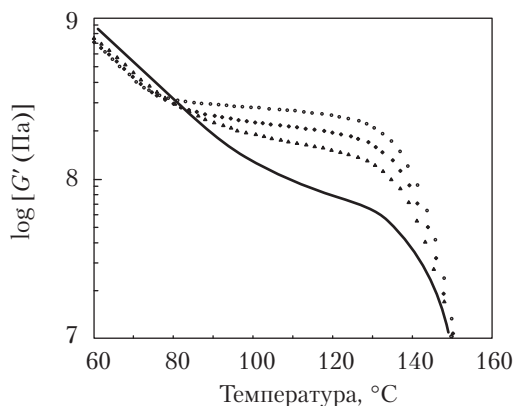


Рис. 29.20. Поведение зависимости модуля от температуры как функция морфологии для смеси ПК–САН. Морфология изменяется от мелкой (сплошная линия) до грубой (значки) [22]

VI. Время тепловой деформации и релаксация напряжений

Предшествующее обсуждение касалось единственного аспекта теплового поведения в многочисленных применениях — зависимости модуля от температуры в масштабе постоянного времени, связанного с частотой. Другим аспектом, который часто игнорируется в термическом анализе, является зависимость модуля от времени при постоянной температуре. Данные для такого анализа можно получить в экспериментах по релаксации напряжения.

На рис. 29.21 показана зависимость модуля от времени для смеси найлона-66 и ПФО, построенная в виде обобщенных кривых для нескольких температур сравнения. Диапазон температур на этом графике представляет разумную область использования сушильных печей в процессе покраски автомобильных деталей. Следует оговориться, что хотя использование температурно-временной суперпозиции не вполне применимо к многофазным системам, графики такого типа полезны для сравнения относительного поведения. Падение модуля, наблюдаемое на этих графиках, отражает размягчение фазы ПФО. В этом температурном диапазоне смесь находится достаточно высоко над температурами стеклования найлона и частиц каучука (в состав входит ударный модификатор) и значительно ниже температуры плавления найлона, так что эти переходы мало влияют на ход кривых.

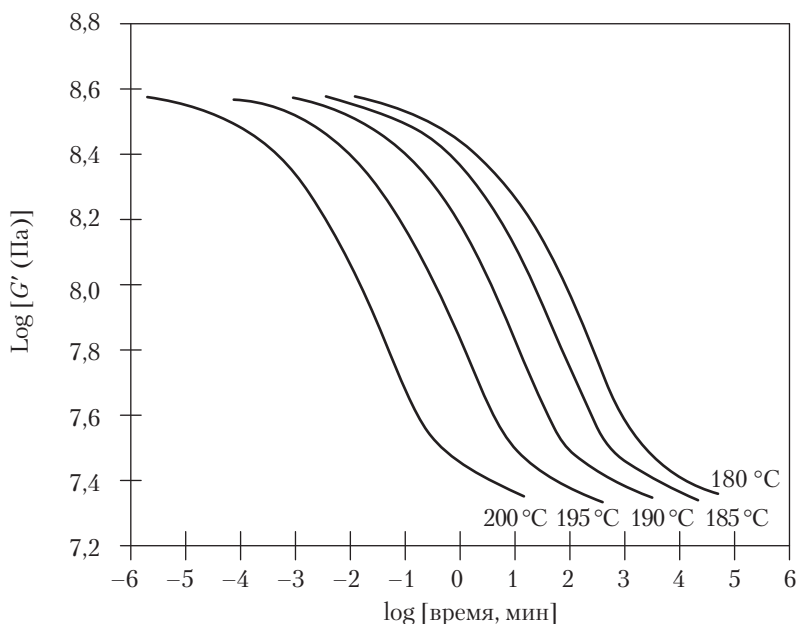


Рис. 29.21. Зависимость «модуль–время» для смеси ПФО–наилон при различных температурах

Очевидной чертой графиков рис. 29.21 является резкое различие в скорости релаксации (скорости размягчения) между тестами, проведенными при 180 и при 200 °С. При 200 °С фаза ПФО размягчается почти мгновенно, что можно было ожидать, просмотрев кривые зависимости модуля от температуры. Однако при 180 °С требуется 1000 мин, чтобы произошло такое же размягчение, как за 1 мин при 200 °С. На рис. 29.22 этот эффект виден четче за счет перестроения графиков рис. 29.21 в виде изохронных кривых (то есть построением зависимостей модуля от температуры при постоянном времени). График типа показанного на рис. 29.22 может быть исключительно полезным, что мы сейчас обсудим.

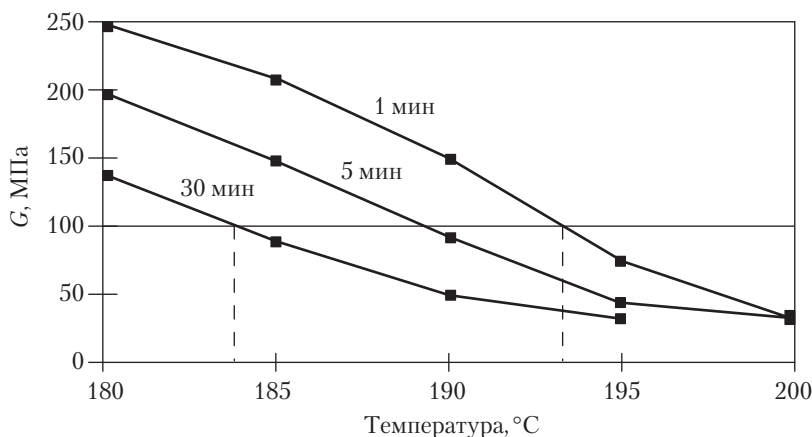


Рис. 29.22. Зависимость модуля от температуры для смеси ПФО–наилон в различных временных режимах

Допустим, что существует критерий тепловой функциональности, подобный ТДД. Однако, если ТДД, в основном, характеризует температуру, этот новый критерий будет учитывать как температуру, так и время. Как и в случае ТДД, такое испытание должно определять, подходит ли материал для данного применения. Пусть, скажем, модуль сдвига материала G смягчается при 100 МПа; тогда мы заключим, что материал слишком мягок или гибок для этого применения. (Именно такая концепция лежит в основе измерений ТДД.) Но теперь взглянем на этот процесс в контексте рис. 29.22. При получении кривых модуль–температура можно провести линию через график для нашего условного критерия размягчения $G = 100$ МПа. Вновь при уменьшении модуля до этого уровня материал перестает удовлетворять критерию термической функциональности (рис. 29.22). На этом рисунке видно, как быстро материал будет становиться непригодным при конкретных температурных условиях. Например, если смесь наилон–ПФО удовлетворяет этому критерию, то требуется лишь 1 мин, чтобы материал утратил функциональные способности при температуре 193 °С. Однако при 184 °С, лишь на 9 °С ниже, это время растягивается до 30 мин. Информацию о такой временной зависимости невозможно получить из испытаний на ТДД.

Показанный пример иллюстрирует следующий пункт: при высокой температуре окружающей среды — как в автомобильных печах для сушки краски — следует принимать в расчет не только температуру печи, но также время, в течение которого компонент из пластика находится в печи. Теоретически, короткие подъемы температуры могут быть столь же вредными для изделия, как длительные экспозиции, возникающие, например, при остановках производственной линии при весьма умеренных температурах. Рассмотрение этого вопроса важно не только для внешнего вида автомобильных деталей, но для многих применений, в которых материал подвергается воздействию повышенной температуры на какой-то период времени.

Изменения состава материала изменяют ход обобщенной кривой релаксации напряжений во многом так же, как это происходит с кривыми «модуль–температура». Например, более высокая температура стеклования диспергированной фазы может смещать кривые вправо.

В любом материале, при прочих равных условиях, более высокая температура стеклования задерживает размягчение. В случае композитных материалов кривые смещаются вверх и уплощаются (рис. 29.23). В сущности, все расчетные параметры, которые можно использовать для улучшения зависимости модуля от температуры смеси, и которые мы обсуждали на протяжении всей этой главы, применимы к составлению смесей с улучшенными свойствами в отношении зависимости «модуль–время».

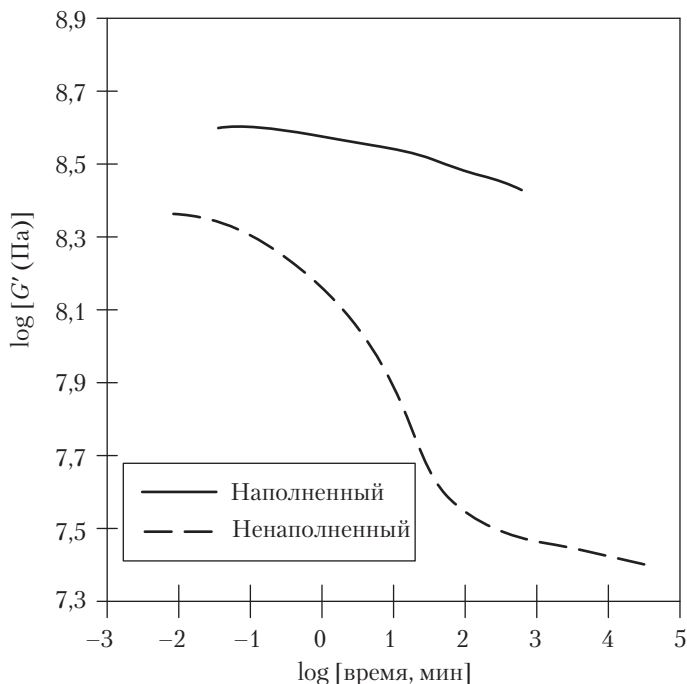


Рис. 29.23. Влияние наполнителя на поведение зависимости модуля от времени для смеси ПФО–нейлон 66

VII. Литература

1. ASTM D648, Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load, American Society for Testing Materials, West Coshocken, PA, 1997, p. 57.
2. T. Murayama, *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier, New York, 1978.
3. M. Takemori, *SPE ANTEC*, 24, 216 (1978).
4. J.J. Scobbo and P.L. Cometti, *SPE ANTEC*, 40, 3326 (1994).
5. J.J. Scobbo, P.L. Cometti, and C.P. Strom, *SPE ANTEC*, 41, 4024 (1995).
6. R.R. Gallucci, *SPE ANTEC*, 32, 48 (1986).
7. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *J. Mat. Sci.*, 23, 1219 (1988).
8. M.E.J. Dekkers, S.Y. Hobbs, and V.H. Watkins, *J. Mat. Sci.*, 23, 1225 (1988).
9. C. Koevoets, D. Noordegraaf, and U. Hoffman, *Kunststoffe Plast. Europe*, p. 26. March 1996.
10. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *J. Mat. Sci.*, 24, 2025 (1989).
11. S.Y. Hobbs and M.E.J. Dekkers, *J. Mat. Sci.*, 24, 1316 (1989).
12. J.R. Campbell, S.Y. Hobbs, T.J. Shea, and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1056 (1990).
13. H.J. Sue and S.F. Yee, *J. Mat Sci.*, 26, 3449 (1991).
14. H.J. Sue and A.F. Yee, *J. Mat Sci.*, 24, 1447 (1989).
15. S.B. Brown, C.R. Hwang, S.T. Rice, J.J. Scobbo, and J.B. Yates, U.S. Patent 5,539,062, General Electric Co., 1996.
16. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.J. Watkins, *Polymer*, 29, 1598 (1988).
17. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.J. Watkins, *Polymer*, 32, 2150 (1992).
18. J.J. Scobbo, *Polym. Test.*, 10, 279 (1991).
19. J.J. Scobbo, «Compabilization and Domain Size Effects in Multi-phase Polymer Blends as Observed by Dynamic Mechanical Analysis», Polymer Processing Society Conference, Akron, OH, April 1994.
20. L.E. Nielsen, *J. Appl. Phys.*, 41, 4626 (1970).
21. E. Helfand, *Acc. Chem. Res.*, 8, 295 (1975).
22. D. Quintens and G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1207 (1991).

30. Создание барьерных материалов посредством смешения

П.М. Субраманиан, И.Г. Плоцкер

I. Введение

Предотвращение и контроль проникновения газов и жидкостей через пластиковые пленки, мембраны и другие изделия необходимы в ряде упаковочных и промышленных применений для поддержания состояния свежести и предотвращения деградации пищевых продуктов, емкостей, содержащих топливо и химикалии; для предотвращения потерь в трубопроводах и трубках в автомобилях, воздушных кондиционерах и другом промышленном оборудовании. Кроме того, многие пластики подвергаются воздействию растворителей, которые изменяют их размеры и механические свойства в технических применениях. Например, изделия из полиамидов весьма чувствительны к влаге, а аморфные полимеры, такие как поликарбонат, очень чувствительны к действию растворителей.

Общий подход к созданию высокофункциональных барьеров состоит в использовании материалов с низкой способностью к диффузионному переносу и/или низкой растворимостью в проникающем веществе. Однако по экономическим и технологическим соображениям эти материалы часто сочетают с другими полимерами, которые имеют более низкую стоимость и другие привлекательные свойства. Соединение этих полимеров может быть достигнуто различными путями. Тонкие покрытия из барьерного полимера могут наноситься на подложку из раствора, дисперсии или из расплава. Поверхностные покрытия с непроницаемыми неорганическими материалами, такими как алюминий или стекло (SiO_2), используются, как и многослойная соэкструзия, с несколькими слоями барьерного полимера. Однако, хотя эти технологии высоко эффективны для решения конкретных задач, они требуют дорогого оборудования и временных затрат.

Регулирование проницаемости с помощью смешения полимера с полимером предлагает альтернативный, единственный в своем роде, простой и экономичный

подход для ряда применений. Наука и технология создания таких смесей получили интенсивное развитие.

В табл. 30.1 представлены данные по ряду широко используемых полимеров для смесей типа полимер–полимер. Каждый из этих полимеров имеет особые свойства в избранной области. Однако они имеют высокую восприимчивость к различным жидкостям. Усиление их барьерных свойств и стойкости к растворителям расширит их пригодность для различных применений.

Барьерные свойства и стойкость к растворителям полимеров, представленных в табл. 30.1, могут быть улучшены посредством их смешения с полимером, имеющим улучшенные барьерные свойства. В табл. 30.2 приведен список полимеров, являющихся хорошими барьерами для проницаемости и обеспечивающими существенно сниженную растворимость и коэффициенты диффузии против ряда жидкостей. Поливинилиденхлорид и поливиниловый спирт имеют ограниченную тепловую стабильность; они используются, прежде всего, в виде покрытий, защищающих от действия растворов и дисперсий. Поливиниловый спирт обладает выдающимися барьерными свойствами против кислорода в сухом виде, но его свойства резко ухудшаются при высокой влажности.

Таблица 30.1. Классы полимеров и жидкости с высокой проницаемостью

Полимер	Проникающее вещество
Полиэтилен	Углеводороды, кислород
Полипропилен	Углеводороды, кислород
Полиамид (алифатический)	Улага
Полиэтилентерефталат	Кислород, диоксид углерода

Таблица 30.2. Полимеры с хорошими барьерными свойствами и соответствующие проникающие вещества

Полимер	Проникающее вещество
Алифатические полиамиды	Углеводороды
Полуароматические полиамиды (6- <i>I</i> , MXD-6)	Кислород
Полиэтилен	Водяной пар
Полипропилен	Водяной пар
Сополимер этилена и винилового спирта	Кислород
Сополимер этилена и оксида углерода	Кислород, растворители
Ароматические жидкокристаллические полимеры	Кислород, водяной пар и большинство растворителей и паров
Поливинилиденхлорид	Кислород, водяной пар
Поливиниловый спирт	Кислород (в сухом состоянии), растворители

Свойства проницаемости и чувствительности к действию растворителей полимеров зависят от их кристалличности и полярности, характеризующихся параметром растворимости. Полиолефины, такие как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), являются замечательными барьерами для проникновения влаги, но они высокопроницаемы для углеводов. Алифатические полиамиды, такие как нейлон 6 и нейлон 66, имеют очень высокую стойкость к углеводам, но они хорошо проницаемы для водяного пара.

В целом цель состоит в добавлении небольших количеств полимера с высокими барьерными свойствами (как правило, более дорогого) в выбранный полимер матрицы (как правило, дешевый). Первым шагом в изучении барьерных свойств полимерной смеси является определение того, как оптимизировать количество барьерного полимера, чтобы свести к минимуму проницаемость без существенного влияния на привлекательные свойства матричного полимера. Понимание и контроль фазовой морфологии таких смесей необходимы для достижения оптимальных функциональных свойств.

В разделе II этой главы мы рассмотрим проницаемость взаиморастворимых полимерных смесей. Мы проследим, как проницаемость может возрастать или уменьшаться в зависимости от природы и степени взаимодействия между полимерами в смеси и между проникающей субстанцией и полимерами. В разделе III мы опишем модели, предсказывающие влияние морфологии конкретных фаз на проницаемость взаимонерастворимых смесей. В разделе IV собраны примеры модификации морфологии для улучшения функциональных свойств смесей в практических применениях. Наконец раздел V посвящен обсуждению специфических проблем, относящихся к эффективному использованию жидкокристаллических полимеров в качестве барьерных материалов в полимерных смесях.

II. Проницаемость взаиморастворимых смесей

A. Общие сведения

Хотя взаимонерастворимые полимерные смеси распространены намного больше, взаимно растворимые смеси предоставляют возможности для тонкого управления свойствами материалов через специфические взаимодействия между компонентами. Такие смеси могут быть получены, например, для регулирования проницаемости газа, и они могут работать лучше, чем можно было бы ожидать от их индивидуальных компонентов. Например, Ли с сотр. [1] обнаружили, что определенные полимеры типа алкилсульфонилметил-замещенного оксиалкилена являются лучшими барьерами против проникновения кислорода, чем каждый из этих полимеров в отдельности; лучшие такие смеси соперничают с сополимером этилена и винилового спирта (ЭВС, *EVON*) как барьеры, не проявляя чувствительности к влаге.

Другой пример — полиимидные разделительные мембраны — демонстрирует высокую селективность, отличные высокотемпературные качества и химическую

стойкость, но эти изделия дороги и они значительно пластифицируются диоксидом углерода при давлении свыше 15 атм («критическое давление пластификации»). Полисульфон менее тепло- и химически стоек, но он имеет подобную проницаемость для H_2 , CO_2 , O_2 и N_2 ; он не пластифицируется диоксидом углерода при давлении ниже 50 атм и он менее дорог. Капантайдакис с сотр. [2] определили, что взаимно растворимая смесь 50/50 полисульфон–полиимид является химически и термически более стойкой, чем полисульфон, и имеет критическое давление пластификации около 30 атм CO_2 , что вдвое выше, чем для чистого полиимида.

Другой целью было сохранение определенных привлекательных черт полимеров-компонентов путем подходящей функционализации одного из них, чтобы достичь взаимной растворимости с другим. Персес и Меламуд [3] сделали это, смешивая полиэтилен-сомалеиновый ангидрид с тройным полимером полиакрилонитрил-метакрилат-бутадиеном с целью получить материал в низкой проницаемостью влаги, присущей полиэтилену, и высоким барьером для газов, характерным для нитрильных полимеров.

С другой стороны, проницаемость малых газовых молекул можно использовать для определения морфологии и природы взаимодействий между полимерными компонентами. Например, проницаемость кислорода использовалась для демонстрации того факта, что «взаиморастворимые» смеси (то есть смеси, проявляющие единственную температуру стеклования T_g) из поли-*n*-бутилакрилата и сополимеров *n*-бутилакрилат–винилиденхлорида являются гомогенными на молекулярном уровне; энергия активации проникновения совпала с таковой для более проницаемого бутилакрилатного компонента, и проницаемость была выше у смесей, чем у композиционно-эквивалентных сополимеров [4].

Б. Моделирование переноса через взаиморастворимые смеси

За последние два десятилетия было выполнено много работ (в частности, Поллом с сотр.), направленных на решение проблем предсказания взаимной растворимости, различия между блок-сополимерами и взаиморастворимыми смесями, а также проблем выбора пути, по которому за счет взаимодействий между компонентами можно увеличить или уменьшить проницаемость. В первой работе [5] они нашли, что сорбция диоксида углерода и перенос во взаимно растворимых смесях поликарбоната (ПК) с сополиэфиром на основе 1,4-циклогександиметанола и изофталевой и терефталевой кислот может быть описана моделью «двойного режима», которая полезна для объяснения сорбции и переноса газа в стеклообразном полимере [6]. Часть популяции газовых молекул считается существенно иммобилизованной в нерелаксированных микрополостях (ячейках Лэнгмюра), тогда как остальной газ подчиняется закону Генри. Таким образом,

$$C = k_D p + C'_H b p / (1 + b p) \quad (30.1)$$

и

$$P = k_D D_D + C'_H b D_H / (1 + b p_2), \quad (30.2)$$

где C — концентрация газа в полимере; k_D — параметр закона Генри; p — давление газовой фазы, C'_H — параметр емкости Лэнгмюра; b — параметр сродства Лэнгмюра; P — коэффициент проницаемости; p_2 — давление вытеснения; D_D и D_H — коэффициенты диффузии для субъектов закона Генри и субъектов закона Лэнгмюра соответственно. Для многих полимеров параметр C'_H пропорционален разности между температурой стеклования полимера и температурой измерения. Параметры k_D , C'_H и b определяются по измерениям сорбции C в зависимости от p . Коэффициенты диффузии оказались ниже, чем ожидалось на основании аддитивности (в логарифмической шкале) диффузии полимерных компонентов ($\ln D$ в зависимости от состава). Этот результат находится в согласии с уменьшением объема при смешении. Авторы также применили теорию Флори–Хаггинса, чтобы найти параметр взаимодействия полимер–полимер; эта величина отрицательна, что предполагает сильное взаимодействие между двумя полимерами.

В модели двойного режима, использованной Полом и Коросом [6], градиент концентрации проникающих субстанций в каждом режиме является движущей силой для диффузии. Петропулос [7] выразил полный газовый поток через градиент локального химического потенциала и вывел следующую формулу для проницаемости:

$$P = k_D D_{TD} + C'_H b D_{TH} [\ln(1 + bp)] / bp. \quad (30.3)$$

В этом уравнении нижний индекс T показывает, что эти переменные являются термодинамическими коэффициентами диффузии для популяций Лэнгмюра и закона Генри.

Обе эти модели подразумевают, что отсутствуют «кросс-потoki», то есть нет обмена молекулами между режимами Лэнгмюра и закона Генри в стабильном состоянии. Третья модель, развитая Бэррером [8] и Фредриксоном и Гельфандом [9], включает обменные потоки и дает следующее выражение для проницаемости:

$$P = k_D D_D + 2C'_H bA [\ln(1 + bp)] / bp + [C'_H bD_H / (1 + bp)]. \quad (30.4)$$

Это уравнение переходит в формулу Петропулоса, если фактор подвижности A значительно превышает D_H , и в формулу Пола–Короса, если A намного меньше, чем D_H и D_D .

Чин, Гэскинс и Дэрнинг [10] изучали стабильную проницаемость диоксида углерода через взаимно растворимые, стеклообразные смеси полиакрилата с полибутилентерефталатом, пользуясь этими двухрежимными моделями для определения проницаемости CO_2 в пределах высокого и низкого давления. С увеличением давления проницаемость CO_2 нелинейно падает, что можно удовлетворительно объяснить в рамках как модели Петропулоса, так и модели Пола–Короса, но этих данных недостаточно, чтобы определить все параметры модели Бэррера–Фредриксона–Гельфанда с какой-либо степенью определенности.

В работе Харриса, Пола и Барлоу [11] смеси алифатических полиэфиров с полигидроксифиром бисфенола-А («фенокси») были описаны на основании изме-

рений снижения точки плавления и сорбции и получения параметров взаимодействия. Интерес представляет отклонение от линейной аддитивности сорбции малых количеств молекул пробного растворителя (индекс 1) в смесях полимера с индексом 2 и полимера с индексом 3. С помощью анализа Флори–Хаггинса Харрис, Пол и Барлоу получили следующие выражения:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + (1 - \phi_1)^2 \chi_{1b} \quad (30.5)$$

$$\chi_{1b} = \chi_{12} \phi'_2 + \chi_{13} \phi'_3 - \chi_{23} \phi'_2 \phi'_3, \quad (30.6)$$

где a_1 — активность пара растворителя в равновесии с полимером; ϕ_i — объемная доля компонента i в смеси; ϕ'_i — объемная доля компонента i в смеси без растворителя; χ_{ij} — параметр взаимодействия Флори–Хаггинса для взаимодействия между компонентами i и j в смеси, а χ_{1b} — параметр взаимодействия Флори–Хаггинса между растворителем 1 (то есть тетрахлоридом углерода в данном случае) и полимерной смесью. Параметры взаимодействия растворитель–полимер были почти независимы от концентрации растворителя выше примерно 1%. χ_{23} затем находился из данных по сорбции для серии смесей с изменением состава от чистого полимера 2 (фенокси) до чистого полимера 3 (полиэфир) по уравнению (30.6). Параметры взаимодействия полимер–полимер, найденные из данных по сорбции были в разумном согласии с таковыми, найденными по снижению точки плавления и с помощью аналоговой калориметрии, и все связывали взаимную растворимость полимер–полимер с экзотермической теплотой смешения — в данном случае, по-видимому, ввиду образования водородной связи между гидроксильными фенокси и эфирными группами.

Одной из первых глубоко изученных взаимно растворимых систем была система полифениленоксид–полистирол (ПФО–ПС), значение которой для промышленного применения проистекает, в первую очередь, благодаря хорошей ударной вязкости. Морел и Пол [12] определили, что сорбцию и перенос CO_2 можно количественно описать в рамках подхода «двойного режима», упомянутого выше. Проницаемости смесей оказались ниже, чем ожидалось по простой аддитивности проницаемостей полимерных компонентов (арифметической или логарифмической). Этот результат соответствует сильному взаимодействию между ПФО и ПС, которое к уплотнению при смешении и, следовательно, к ограничению переноса. Коэффициент диффузии D_D монотонно возрастал с увеличением содержания ПФО, тогда как коэффициент D_H проявлял минимум примерно при 70% ПФО.

Пол вывел правила смешения для проникновения газа во взаимно растворимые полимерные смеси, воспользовавшись теорией активированных состояний и теорией свободного объема [13]. Эмпирически было найдено, что коэффициент проницаемости P для смесей сополимеров часто следует правилу, называемому «полулогарифмической аддитивностью»:

$$\ln P = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2. \quad (30.7)$$

Здесь ϕ_i — объемная доля i -го компонента, а P_i — коэффициент проницаемости компонента.

В приближении свободного объема проницаемость коррелирует со свободным объемом полимера V минус объем V_o , «занятый» полимерными цепями [14, 15, 16]. Одна такая корреляция, успешно использованная Ли [14], это просто

$$P = Ae^{-B/(V - V_o)} \quad (30.8)$$

где A и B — постоянные для конкретного газа. Если допустить, что объем смеси $(V - V_o)$ является суммой вкладов от каждого компонента с весом, отвечающим его объемной доле, то можно показать, что

$$\ln(P/A) = [\phi_1/\ln(P_1/A) + \phi_2/\ln(P_2/A)]^{-1}. \quad (30.9)$$

Это уравнение предсказывает, что там, где взаимодействия между двумя компонентами слабые, так что при смешении не происходит изменения объема, проницаемость будет вызывать положительные отклонения от полулогарифмической аддитивности, предсказываемой уравнением (30.7). Если $\ln A \gg \ln P$ или $\ln P$, то выражение для $\ln P$ сводится к уравнению (30.7). Однако при смешении может иметь место изменение объема, при котором необходимо добавить еще один член, ΔV_{mix} , в формулу для свободного объема:

$$(V - V_o) = \phi_1(V - V_o)_1 + \phi_2(V - V_o)_2 + \Delta V_{\text{mix}}(\phi_1). \quad (30.10)$$

Следовательно, проницаемость смеси увеличивается, если $\Delta V_{\text{mix}}(\phi_1)$ положительно, и уменьшается, если $\Delta V_{\text{mix}}(\phi_1)$ отрицательно.

В подходе активированного состояния известно, что коэффициент диффузии зависит от температуры по Аррениусу, то есть

$$D = D_o e^{-E_D/RT}, \quad (30.11)$$

где E_D — энергия активации диффузии, которую можно записать как сумму вкладов от каждого компонента плюс добавочный член, связанный с отклонением:

$$E_D = \phi_1 E_{D1} + \phi_2 E_{D2} + \Delta E_{12}. \quad (30.12)$$

Логарифм предэкспоненциального множителя D_o , как оказалось, линейно связан с энергией активации диффузии:

$$\ln D_o = aE_D + b. \quad (30.13)$$

Из теории тройных растворов для коэффициента растворимости смеси S имеем выражение:

$$\ln S = \phi_1 \ln S_1 + \phi_2 \ln S_2 + (BV_3/RT)\phi_1\phi_2, \quad (30.14)$$

где \mathbf{B} — параметр взаимодействия для смешиваемых компонентов 1 и 2; V_3 — молярный объем проникающей молекулы, то есть молекулы 3.

Поскольку $P = D \cdot S$, можно скомбинировать предыдущие соотношения и получить формулу

$$\ln P = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 + (aRT - 1)(\Delta E_{12}/RT) + (\mathbf{B}V_3/RT)\phi_1\phi_2. \quad (30.15)$$

Если компоненты 1 и 2 не взаимодействуют, то есть, если оба члена ΔE_{12} и $\mathbf{B}V_3$ равны нулю, то уравнение (30.15) сводится к ожидаемому простому виду. Отклонения могут быть положительными или отрицательными в зависимости от природы и величины взаимодействия двух компонентов.

Пол также показал, что приближение аддитивного свободного объема хорошо работает для случаев проникновения кислорода и диоксида углерода через случайно-неоднородные сополимеры метаакрилонитрил-стирол, но не для взаимно растворимых смесей поликарбоната с полиэфиром и не для взаимно растворимых смесей полифениленоксида с полистиролом [13]. В обеих смесях наблюдается отрицательное отклонение от предсказания на основе аддитивности свободного объема, даже если сделать поправку на уменьшение объема при смешении. Пол не применял для этого случая теорию активированных состояний, потому что не все необходимые параметры были известны.

Маеда и Пол [17] провели расширенное исследование ранее изученной системы ПФО–ПС, включив He и CH_4 в дополнение к CO_2 . Кроме дальнейшей демонстрации полезности модели двойного режима, они нашли, что коэффициент полного разделения для пар газов P_{gas_1} и P_{gas_2} не изменяется монотонно с составом, а достигает максимума примерно при 50% ПФО для $\text{He}-\text{CH}_4$ и примерно 75% ПФО для CO_2-CH_4 . Было показано, что этот эффект возникает, в первую очередь, из-за сильных взаимодействий ПФО–ПС, ведущих к уменьшению объема и подавлению подвижности газовых молекул.

Недавно Конфорти, Барбари и Посо де Фернандес [18] использовали сорбцию CO_2 в системе ПФО–ПС в качестве инструмента для проверки применимости модели решеточной сорбции в стеклообразном полимере ко взаиморастворимой смеси для определения параметра взаимодействия смеси и из него — энтальпии смешения. Система была представлена в виде решетки, содержащей сегменты полимера и пустоты, в которых находились молекулы газа. Решетка полимера была сжимаемой, но имела постоянный объем решеточной ячейки. Чистый газ также был представлен в виде решетки, содержащей молекулы газа и пустоты.

Авторы выразили свободную энергию смешения через число решеточных ячеек в системе полимер–газ, число ячеек (полимерные сегменты плюс пустоты) в чистом полимере, число ячеек в чистом газе, долю ячеек чистого газа, занятых молекулами газа, объем ячейки молекулярной решетки, долю полимерных сегментов, взаимодействующих нековалентно (как функция координационного числа), параметр, аналогичный параметру χ Флори и энергии взаимодействия (сегмент–сегмент, газ–газ, сегмент–газ). На основе этого выражения для свободной энергии смешения они построили модель коэффициента активности. Полимерная смесь в этой модели рас-

считается как единый компонент, а энергия взаимодействия сегмент–сегмент смеси была выражена через энергии взаимодействия сегмент–сегмент гомополимеров, объемы, занятые каждым из гомополимеров, их весовые доли в смеси и удельный объем смеси.

Данные по сорбции газа и изотерме дилатации полимера были использованы для подбора по модели, чтобы получить энергии взаимодействия, необходимые для расчета энтальпии смешения. Данные авторов по сорбции CO_2 в ПФО, ПС, 75/25 ПФО–ПС и 50/50 ПФО–ПС находятся в согласии с данными, полученными Морелом и Полом [12]. Рассчитанные энтальпии смешения находятся в разумном согласии с результатом их определения из теплоты растворения или из калориметрии низкомолекулярных модельных соединений.

В. Смеси ПМА и ПММА

При изучении другой смесевой системы из двух взаиморастворимых аморфных полимеров, полиметилакрилата (ПМА) и полиэпихлоргидрина (ПЭХГ), Чиу, Барлоу и Пол [19] определили, что удельный объем смеси следует правилу линейной аддитивности, указывая на минимальное взаимодействие между компонентами полимеров. Линейная аддитивность также была найдена для логарифмов коэффициентов проницаемости, растворимости и диффузии для гелия, аргона, азота и метана, также указывая, что члены, описывающие взаимодействие в уравнениях (30.12), (30.14) и (30.15) равны нулю в пределах экспериментальной ошибки. Коэффициент проницаемости диоксида углерода возрастал с давлением, коэффициент диффузии изменялся как экспоненциальная функция концентрации, $D = D_0 \exp(\beta C)$, а коэффициент растворимости совершенно не зависел от давления. Таким образом, для этой системы и этих пяти газов избыточная энергия активации диффузии ΔE_{12} , как и плотность энергии взаимодействия **B** — минимальны.

Чиу и Пол [20] применили теорию энергии активации и теорию свободного объема к переносу He , H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 и CO_2 во взаиморастворимых смесях ПММА с другим аморфным полимером бисфенолхлорал–поликарбонатом (БФХ–ПК). Удельный объем изменялся с составом линейно (в пределах экспериментальной ошибки), указывая на минимальное взаимодействие между двумя полимерами. Проницаемости демонстрировали отрицательное отклонение от линейности на графиках зависимости $\ln P$ от состава. Напротив, проницаемости, рассчитанные по теории свободного объема, предсказывали положительные отклонения от линейности. По теории активированных состояний (уравнения (30.11)–(30.15)) члены взаимодействия $(aRT - 1) \Delta E_{12}/RT$ и $\mathbf{B} V_{3\phi_1\phi_2}/RT$ были оба отрицательными в согласии с наблюдаемым отрицательным отклонением от линейности. Кроме того, степень отклонения увеличивалась с размером молекулы (атома) газа. Поэтому Чиу и Пол предположили, что коэффициенты полного разделения газов P_{gas_1} и P_{gas_2} во взаимно растворимой смеси могут быть больше, чем коэффициент разделения для каждого исходного полимера, если газ₂ намного больше, чем газ₁, так как проницаемость газа₂ будет в большей степени снижаться в смеси, чем проницаемость газа₁.

Другая взаиморастворимая смесевая система, проявляющая отрицательное отклонение от полулогарифмической аддитивности переноса газа, САН (9% АН) с тетраметилбисфенол-А-поликарбонатом, показывает при смешении сжатие объема, что указывает на сильное взаимодействие полимер–полимер [21]. Коэффициенты проницаемости и диффузии проявляют сильно отрицательное отклонение от полулогарифмической аддитивности, тогда как коэффициенты растворимости отклоняются лишь слегка. Как и в случае ПМА–ПЭХГ, самые большие отклонения возникают для газа с самыми большими молекулами, так что коэффициенты полного разделения выше в смесях. Теория свободного объема предсказывает уменьшение P из-за уменьшения объема, но согласие с данными наблюдений лишь качественное. В теории активированного состояния член взаимодействия \mathbf{B} (уравнения (30.14) и (30.15)), будучи отрицательным, является небольшим, и уменьшение P происходит, прежде всего, из-за положительной величины ΔE_{12} , то есть энергия активации диффузии в смесях выше, чем в исходных полимерах.

Хотя теория свободного объема допускает возможность существования взаиморастворимых смесевых систем, проявляющих более высокую проницаемость, чем предсказывает уравнение (30.7), если взаимодействия между компонентами минимальны, Чиу и Пол были первыми, кто описал такой случай для смесей ПММА со случайно-неоднородными сополимерами стирол-акрилонитрил (САН), содержащими 13,5 и 28 %вес. акрилонитрила (АН) [22]. Основы взаимной растворимости для таких систем сополимеров описаны в главе 3. Пленки смесей отливались из раствора тетрагидрофурана; данные по переносу были получены для He , H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 и CO_2 . Для всех этих молекул коэффициенты проницаемости и диффузии были выше, чем предсказывалось по уравнению (30.7). В отличие от системы ПММА–бисфенолхлорал-поликарбонат [20], в которой полимерные компоненты сильно взаимодействуют между собой, степень отклонения от полулогарифмической аддитивности не увеличивалась с размером молекул газа. Поэтому полулогарифмические графики зависимости коэффициентов полного разделения $P_{\text{gas}_1}/P_{\text{gas}_2}$ от состава смеси линейные; не было найдено состава, в котором коэффициент разделения был бы больше, чем в любом из исходных полимеров.

Диффузия водяного пара в систему ПММА–САН (19 и 30% АН) изучалась Гселом [23]. Он вводил в смесь полистирол (ПС), содержащий от 5 до 20 %мол. боковых гидроксильных групп и наблюдал при смешении значительное увеличение удельного объема, которое не проявлялось в системе ПММА–САН. Энергия активации диффузии значительно возросла, коэффициент диффузии увеличился, и равновесные уровни сорбции стали ниже, чем предсказывалось полулогарифмическим правилом аддитивности. Эти изменения были объяснены ингибированием самоассоциации гидроксильных групп и менее эффективной упаковкой, которая увеличивала удельный объем, тогда как водородная связь молекул воды с гидроксилами снижала E_D . Без модификации ПС (30% АН) эти отклонения полностью исчезали, в отличие от результатов Чиу и Пол, которые работали с другими газами.

Ли с сотр. [24] изучали перенос N_2 , CH_4 и He в системе ПММА–САН (30% АН) при температурах от 35 до 140 °С, в частности, вблизи T_g (96 °С). Коэффициенты проницаемости и диффузии N_2 и CH_4 были выше, чем ожидалось из полулогариф-

мической аддитивности только в области ниже T_g , но это не соблюдалось для He. Аррениусовские графики зависимостей $\ln P$ и $\ln D$ от $1/T$ прерывались при T_g для всех трех газов и для всех изученных составов смесей. Авторы объяснили этот разрыв большой величиной $\Delta\alpha/\alpha_g$ — изменением коэффициента теплового расширения α при T_g по сравнению с его значением в стеклообразном состоянии (α_g). С другой стороны, эта система может проявлять двухмодовую сорбцию ниже T_g и точное следование закону Генри выше T_g [25].

Ли, Квай и Майерсон [26] впоследствии пытались изучать перенос газа в той же самой полимерной системе вблизи нижней критической температуры растворения (НКТР), надеясь использовать N_2 и CH_4 для наблюдения за флуктуациями концентраций. Однако они смогли измерить D только до $175^\circ C$, чуть выше НКТР при $173^\circ C$. График зависимости $\ln D$ от $1/T$ для смеси 50/50 — критический состав — не показал разрыва, возможно, ввиду того, что коэффициенты диффузии при этой температуре различались несильно (для CH_4 , $D_{сanh} = 2,7 \times D_{пмма}$). Напротив, коэффициенты диффузии CH_4 отличались примерно на порядок величины для системы ПС–поливинилметилэфир и, соответственно, авторы обнаружили явный разрыв графика $\ln D$ от $1/T$ для этой смеси при НКТР ($123^\circ C$) и критическом составе (20% ПС).

Сорбция и перенос в смесях ПВФ₂–ПММА [27, 28] ведет к усложнению аморфно-кристаллической структуры ПВФ₂ и присутствию смеси аморфной фазы и кристаллической и фазы ПВФ₂. CO_2 пластифицирует смеси, индуцируя дополнительную кристаллизацию ПВФ₂. Концентрация C газа в полимере, находящемся в равновесии с газом под давлением p , лучше всего описывается моделью двойного режима, модифицированной на включение объемной доли аморфного материала α , если принять, что CO_2 совершенно не будет растворяться в кристаллической фазе. Как и в системе ПМА–ЭХГ [19], D экспоненциально зависит от концентрации, считая только подвижные молекулы газа, то есть долю, подчиняющуюся закону Генри.

Остальные использованные в опытах газы (в том числе He, Ar, N_2 и CH_4), имеющие гораздо меньшую растворимость в этой системе и не пластифицирующие ее [28]. Фактически, сорбция He была слишком мала, чтобы ее можно было надежно измерить. Закону Генри следовали каучуковые композиции (менее 50%), тогда как изотермы сорбции были слегка вогнутыми для стеклообразных смесей с большим содержанием ПММА, следовавших модели сорбции двойного режима. Для Ar график k_D , поделенный на объемную долю α аморфного материала, в зависимости от объемной доли ПВФ₂ был в разумном согласии с расчетной кривой, показывающей отрицательное отклонение от прямой линии. Кривая рассчитывалась с помощью независимо определенной плотности энергии взаимодействия $B - 3,85$ кал/см³ и молярного объема Ar 57 см³/моль. Коэффициенты проницаемости для Ar, N_2 и CH_4 в смесях с большим содержанием ПММА не зависели от давления, тогда как отставание по времени уменьшалось с давлением, что указывает на применимость модели полной иммобилизации переноса. Кривые коэффициентов проницаемости и диффузии в зависимости от состава показали разрывы при 60% ПВФ₂; снижения произошли из-за значительной кристалличности.

III. Моделирование переноса через многофазные полимерные смеси

Общие принципы массопереноса в полимерных материалах хорошо известны [29]. Здесь мы сосредоточимся на влиянии различных фазовых морфологий на проницаемость жидкостей через пленки или листы, изготовленные из полимерных смесей.

Наличие непроницаемой дисперсной фазы увеличивает извилистость пути, по которому должна следовать молекула, проникающая сквозь пленку. Полезно обсудить эту концепцию, учитывая фактор извилистости τ , который представляет эффективную длину пути, поделенную на фактическую толщину пленки. Максвелл [30] вывел выражение для τ , рассматривая проводимость системы, в которой проводящая фаза состоит из ϕ_d сферических непроводящих частиц:

$$\tau \cong 1 + \phi_d/2. \quad (30.16)$$

Извилистость, как показали Баррер с сотр. [31] и Михаэлс и Бикслер [32], можно использовать при расчете проводимости композита с помощью выражения

$$P_c/P_m = \phi_m/\tau, \quad (30.17)$$

где P_c — проницаемость композита; P_m — проницаемость полимерной матрицы; ϕ_m — объемная доля полимера матрицы.

Баррер [33] сделал обзор различных моделей диффузии и проницаемости в неоднородных средах, в которых фаза наполнителя проницаема и представлена в различных геометрических формах и пространственных распределениях в сплошной фазе. Петропулос [34] сравнивал различные подходы к проницаемости двухкомпонентных полимерных материалов, в которых каждый компонент образовывал четко определенную фазу и не взаимодействовал с другим компонентом и с проникающим веществом. Он также перечислил условия, в которых каждая из моделей (например, разбавленная дисперсия сфер; различные упаковки сфер, цилиндров или стержней) работает лучше всего.

Для несферических частиц следует ввести термин, обозначающий анизотропию наполнителя. Для тонких, плоских, прямоугольных пластинок Нильсен [35] записал уравнение извилистости следующим образом:

$$\tau = 1 + (L/2W) \cdot \phi_d, \quad (30.18)$$

где L и W — длина и ширина пластинки; ϕ_d — объемная доля дисперсной фазы.

Проницаемость P можно рассчитать как

$$P = P_m(1 - \phi_d)/[1 + (L/2W)\phi_d], \quad (30.19)$$

где P — проницаемость композита; P_m — проницаемость матрицы.

Фрик [36] распространил модель Максвелла на описание проводимости двухфазной системы, в которой проницаемые эллипсоиды диспергированы в более проницаемой сплошной матрице. Согласно этой модели, проницаемость композитной системы, состоящей из двух проницаемых материалов, в которых дисперсная фаза распределена в виде эллипсоидов с двумя равными осями, направленными перпендикулярно направлению переноса, может быть записана как

$$P = (P_m + P_d F) / (1 + F), \quad (30.20)$$

где

$$F = [\phi_2 / (1 - \phi_2)] (1 / (1 + (1 - M)(P_d / (P_m) - 1))); \quad (30.21)$$

$$M = \cos \phi / \sin^3 \phi [\phi - 1/2 \sin 2\phi] \quad (30.22)$$

и

$$\cos \phi = W/L, \quad (30.23)$$

где W — длина оси эллипсоида, параллельной направлению переноса; L — диаметр, перпендикулярный этому направлению; угол ϕ выражен в радианах.

Когда L/W стремятся к единице, выражение сводится к уравнению Максвелла.

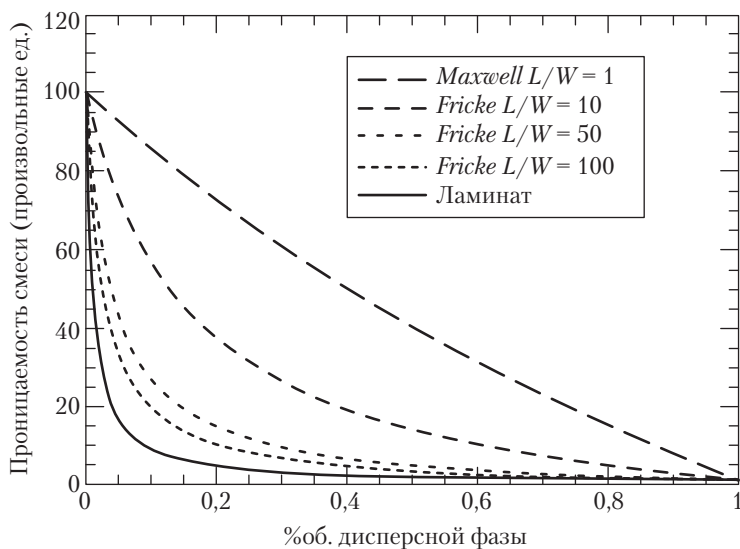


Рис. 30.1. Проницаемость гипотетической смеси в зависимости от %об. дисперсной фазы. Проницаемость матрицы = 100. Проницаемость дисперсной фазы = 1 [37]

График зависимости проницаемости от объемной доли диспергированной фазы ϕ_d для различных величин L/W показан на рис. 30.1 [37]. Можно видеть зна-

чительное снижение проницаемости при больших величинах L/W при небольших объемных долях добавки.

Кит, Шульц и Гохил [37] в своем исследовании ориентированных пленок, приготовленных из смесей ПЭТ–ЭВС, обнаружили, что кислородные барьерные свойства зависят от морфологии фазы ЭВС и отвечают модели, предложенной Фриком.

О подобных наблюдениях сообщали Той с сотр. [38], исследовавшие смеси поли-1-триметилсилил-1-пропана (ПТМСП) и поли-1-фенил-1-пропила (ПФП). ПТМСП высоко проницаем для газов, тогда как ПФП с его меньшим свободным объемом намного менее проницаем. В смесях этих полимеров авторы наблюдали, что при увеличении ПФП от 3 до 20% происходит резкое падение проницаемости диоксида углерода и азота сигмоидально с концентрацией ПФП. Также резко увеличивалась селективность CO_2/N_2 . Было найдено, что ПФП диспергировался в виде пластинок, и проницаемость можно было описать модифицированным уравнением Максвелла для пластинок в проницаемой среде. Эта смесевая пленка была приготовлена отливкой из раствора полимеров с последующим испарением растворителя.

Робесон [39] развил работу Максвелла, применив ее к смесям, в которых оба компонента были проницаемыми. Это были смеси блок-сополимеров полисилоксанов и полисульфонов; этот анализ позволяет проводить прямое сравнение влияния морфологии и концентрации на проницаемость. Рассматривалась морфология композитов, и выведенные Робесоном проницаемости P_c представлены в следующих уравнениях, где полимерные компоненты обозначены индексами 1 и 2, а ϕ_i обозначает объемную долю i -й фазы.

Последовательный ламинат (слои, нормальные к току проникающего вещества):

$$P_c = P_1 P_2 / (\phi_1 P_2 + \phi_2 P_1). \quad (30.24)$$

Параллельный ламинат (слои, параллельные к току проникающего вещества):

$$P_c = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2. \quad (30.25)$$

Непрерывная фаза матрицы m с диспергированным, проводящим, сферическим наполнителем d :

$$P_c = P_m [P_d + 2P_m - 2\phi_d(P_m - P_d)] / [P_d + 2P_m + \phi_d(P_m - P_d)]. \quad (30.26)$$

В этих уравнениях оба полимера дают вклад в непрерывную фазу: уравнение (30.26) применяется для каждого полимера с весом, определяемым его долей, и результаты для обоих полимеров складываются.

Эта модель позволяет рассматривать практические применения попыток увеличения барьерных свойств одного материала, полимера 1, посредством добавления небольших количеств второго, относительно непроницаемого материала, полимера 2. Пусть $P_1 = 10$ (произвольные единицы) и пусть P_2 может иметь различную величину, от 1 до 0,001. Мы тогда можем рассчитать, какая объемная доля полиме-

ра 2 необходима, чтобы понизить проницаемость наполовину, то есть создать смесь с $P_c = 5$ (табл. 30.3). Ясно видно, что наиболее эффективной структурой для барьерного полимера являются слои, нормальные к направлению движения проникающего вещества, и вторая эффективная структура — когда полимер 2 сплошной.

Таблица 30.3. Объемная доля барьерной фазы, необходимая для половинной проницаемости

Проницаемость барьерного полимера*	1	0,1	0,01	0,001
Морфология				
Последовательный ламинат	0,111	0,0101	0,001	0,0001
Параллельный ламинат	0,556	0,505	0,501	0,500
Сплошной полимер 1	0,467	0,406	0,401	0,400
Сплошной полимер 2	0,238	0,0291	0,00299	0,0003
Сонепрерывный**	0,347	0,127	0,0431	0,0140

* Произвольные единицы по отношению к проницаемости полимера матрицы (полимер 1), равной 10.

** Равный вклад полимера 1 и полимера 2 в непрерывность фаз.

Подход Робесона имеет единственное ограничение, состоящее в том, что на его основании невозможно предсказать долевого вклад полимеров 1 и 2 в сплошную двухфазную матрицу: когда используется уравнение (30.26), вклад каждого полимера подбирается произвольно. Коларик и Гескенс [40] разработали модель проницаемости бинарных полимерных смесей на основе двухпараметрической эквивалентной рамочной модели (ЭРМ) и концепции фазовой непрерывности. ЭРМ описывает вклад полимеров 1 и 2 в проницаемость, позволяя некоторой объемной доле из полимера 1 и другой объемной доле из полимера 2 давать вклад таким образом, как будто они соединены параллельно, то есть как слои, параллельные потоку. Оставшиеся объемные доли полимеров 1 и 2 дают вклад, как будто они соединены последовательно, то есть нормально к потоку. Две эти взаимодействующие системы сами соединены параллельно.

Объемная доля параллельной системы ϕ_p является суммой параллельно соединенных вкладов от полимера 1 и полимера 2, то есть $\phi_{1p} + \phi_{2p}$. Подобным образом объемная доля последовательной системы ϕ_s включает $\phi_{1s} + \phi_{2p}$. Мы знаем, что

$$\phi_1 + \phi_2 = 1 = \phi_p + \phi_s. \quad (30.27)$$

Воспользовавшись уравнениями (30.24) и (30.25) для проницаемости последовательной и параллельной систем, получаем:

$$P_p = (P_1\phi_{1p} + P_2\phi_{2p})/\phi_p; \quad (30.28)$$

$$P_s = \phi_s / [(\phi_{1s}/P_1) + (\phi_{2s}/P_2)]. \quad (30.29)$$

Поскольку параллельная и последовательная системы сами по себе соединены параллельно, проницаемость смеси P_b будет $P_p\phi_p + P_s\phi_s$ или

$$P_b = (P_1\phi_{1p} + P_2\phi_{2p}) + \phi_s^2 / [(\phi_{1s}/P_1) + (\phi_{2s}/P_2)]. \quad (30.30)$$

Проблема в том, как определить различные объемные доли. Авторы работы [40] применили теорию перколяции [41] для вывода выражений для ϕ_{1p} и ϕ_{2p} через критические объемы или пороги перколяции, ϕ_{1cr} и ϕ_{2cr} :

$$\phi_{1p} = [(\phi_1 - \phi_{1cr}) / (1 - \phi_{1cr})]^{T1} \quad (30.31)$$

$$\phi_{2p} = [(\phi_2 - \phi_{2cr}) / (1 - \phi_{2cr})]^{T2}, \quad (30.32)$$

где $T1$ и $T2$ — критические индексы перколяции, характерные значения которых близки к 1,8.

После того как ϕ_{1p} и ϕ_{2p} определены, остальные объемные доли можно рассчитать из их определений. Авторы воспользовались сочетанием уравнений (30.30)–(30.32) и подобрали ϕ_{1cr} и ϕ_{2cr} до соответствия имевшимся данным по зависимости проницаемости от концентрации для нескольких систем типа проникающее вещество–смесь: вода через ПЭВП–ПЭНД, толуол через ПЭВП–полиамид, метанол через полиэтилен–силикон и кислород через ПВХ. Они получили замечательное совпадение с экспериментальными данными во всем диапазоне концентраций.

IV. Получение барьерных материалов путем управления морфологией смесей

Роль морфологии фаз в смесях интенсивно изучалась, прежде всего, для определения ее влияния на механические свойства. Менее понятна была роль морфологии в формировании транспортных свойств, таких как проницаемость газов и жидкостей через пленки, листы и другие изделия из полимерных смесей. Морфология смесей зависит от химии вовлеченных полимеров и процессов, используемых при производстве изделий. В этом разделе мы рассмотрим смеси различных полимеров, приготовленные из расплавов с помощью технологий литья под давлением и экструзии.

Проникновение через полимерные смеси обычно зависит от объемной доли барьерного полимера в смеси. В тех смесях, в которых диспергированный полимер распределен изотропно, в виде одинаковых сферических частиц, для обеспечения хороших барьерных свойств необходимо прибегнуть к добавлению 30–60% «барьерного полимера». Второй полимер (в идеальном случае) лучше использовать в небольших концентрациях, чтобы минимизировать его отрицательное влияние на свойства первичного полимерного компонента. Понимание и оптимизация морфологии диспергированного полимера — залог достижения высоких функциональных свойств смеси.

Как говорилось выше, изотропные смеси, в которых полимер-матрица содержит барьерный полимер в виде малых сферических частиц, проявляют линейный рост барьерных свойств при увеличении его объемной доли. Однако если диспергированные частицы образуют плоские пластинки с большой площадью, то их эффективность резко возрастает. В таких случаях путь жидкости становится более извилистым, уменьшая тем самым скорость проникновения. Понимание механизма образования пластинок и их сохранение было предметом ряда исследований в недавнем прошлом. Процессы, ведущие к формированию таких пластинчатых морфологий, должны сочетаться со способами их стабилизации, не допуская превращения в сферы. Среди факторов, влияющих на эти морфологии, — используемый метод смешения, скорость сдвига в технологическом оборудовании, вязкость расплава отдельных полимеров, точки плавления, межфазное натяжение и применение compatibilizаторов.

К наиболее распространенным жидкостям, для которых требуется контроль проницаемости, относятся вода, углеводороды, спирты, кетоны и эфиры, а также газы, такие как кислород и диоксид углерода. В зависимости от конкретной жидкости подбирается барьерный полимер. Следует обращать внимание на совпадение точек плавления, вязкостей, граничных свойств и на предпочтительную технологию приготовления. Известно большое число работ для случаев, в которых матричным полимером являлся полиолефин, а диспергированной фазой полиамид или противокислородный барьер, например, ЭВС [42–44]. Также проводились исследования, направленные на усиление барьерных свойств ПЭТ [45–47] посредством смешения. В случае ПЭТ целью было улучшение барьерных свойств по отношению к кислороду и диоксиду углерода. В качестве барьерных полимеров испытывались сополимер этилена и винилового спирта (ЭВС), полиэтиленнафталат (ПЭН) и некоторые полуароматические полиамиды [37, 48, 49].

А. Формирование морфологии смеси

Формирование морфологии — это сложный процесс, на который влияют несколько параметров (глава 16). Часто для понимания морфологии дисперсной фазы могут быть использованы принципы, найденные в исследованиях деформации капель [50–53]. В большей части этих исследований рассматриваются ньютоновские жидкости, малые деформации и простые поля потоков.

Критическим параметром, влияющим на морфологию дисперсной фазы, является межфазное натяжение между матрицей и полимером-добавкой. Ван Оуэн [54] выполнил точные вычисления межфазного натяжения в потоке двух полимеров в смеси и сформулировал критерии образования капель и волокон, а также формирование ленточных структур.

Позже Левит и Макоско [55, 56] изучали сдвиг полимерных капель (тонких нитей) относительно другого полимера с наличием и отсутствием реакции между ними. Они исследовали каплю полимера, зажатую между двумя дисками из другого полимера при высоких температурах. Диски вращались при низких сдвиговых на-

пряжениях; в образце определялась деформация и генерация новой поверхности. Деформация капли полипропилена в матрице из полистирола в зависимости от напряжения показана на рис. 30.2 [55]. Левит и Макоско видели что, если имеется некоторая реакционная способность, то образованная поверхность при аналогичных условиях сдвигового напряжения будет значительно больше, чем поверхность, образованная, когда реакция не имеет место. Капли полистирола, содержащего ангидридные группы и полиметилметакрилат с аминными концевыми группами, при тех же самых сдвиговых напряжениях создавали пластинки со значительно большей общей площадью, чем те же полимеры, но без реакционных функциональных групп (рис. 30.3) [56].

Сундарарай с сотр. [57] обнаружили, что в экструзионном процессе по мере того как гранулы полимерной смеси плавятся и продвигаются вдоль экструдера, каждая гранула диспергируемого полимера сначала вытягивается в лист. Затем при смешении листы трансформируются в цилиндры, которые при дальнейшем вытягивании разрываются на сферические капли.

Эти исследования внесли значительный вклад в понимание механизма действия ламеллярных смесей с полиамидом или ЭВС в качестве дисперсного барьерного полимера, и полиолефинами в качестве матриц. Такие смеси широко используются для производства упаковок, автомобильных топливных баков и для других применений.

Б. Роль компатибилизаторов и управления переработкой в формировании морфологии

Смеси из сильно взаимонерастворимых полимеров имеют грубую морфологию и лишь весьма ограниченное количество среди них пригодно для получения хороших пленок и контейнеров. Частицы диспергированной фазы часто бывают крупными и имеют слабые межфазные границы, что создает пустоты для проникновения. Кроме того, эти системы имеют плохие механические свойства, а именно низкую прочность на разрыв и ударную прочность. Компатибилизаторы усиливают межфазную адгезию и улучшают механические свойства. Как показал Макоско [56], компатибилизаторы способны создавать пластинки с большей поверхностью при сдвиге, что усиливает эффективность этих полимеров как барьерных материалов. Йех с сотр. [58–60] исследовали различные компатибилизаторы для смесей полиолефинов с полиимидами и их влияние на барьерные свойства. Авторы показали, что степень смешения оказывает существенное влияние на барьерные свойства этих смесей.

Лофинк и Камал [61] выполнили большую работу для понимания механизма формирования пластинок из сополимера этилена с виниловым спиртом в матрице из полипропилена (ПП) в присутствии малеинизированного ПП в качестве компатибилизатора, а также из нейлона в полиэтилене в присутствии полиэтилена с привитым ангидридом в качестве компатибилизатора. Авторы регулировали образование пластинчатых частиц посредством изменения конструкции шнеков экструдера для смешения с низким сдвигом и конструкции головки экструдера.

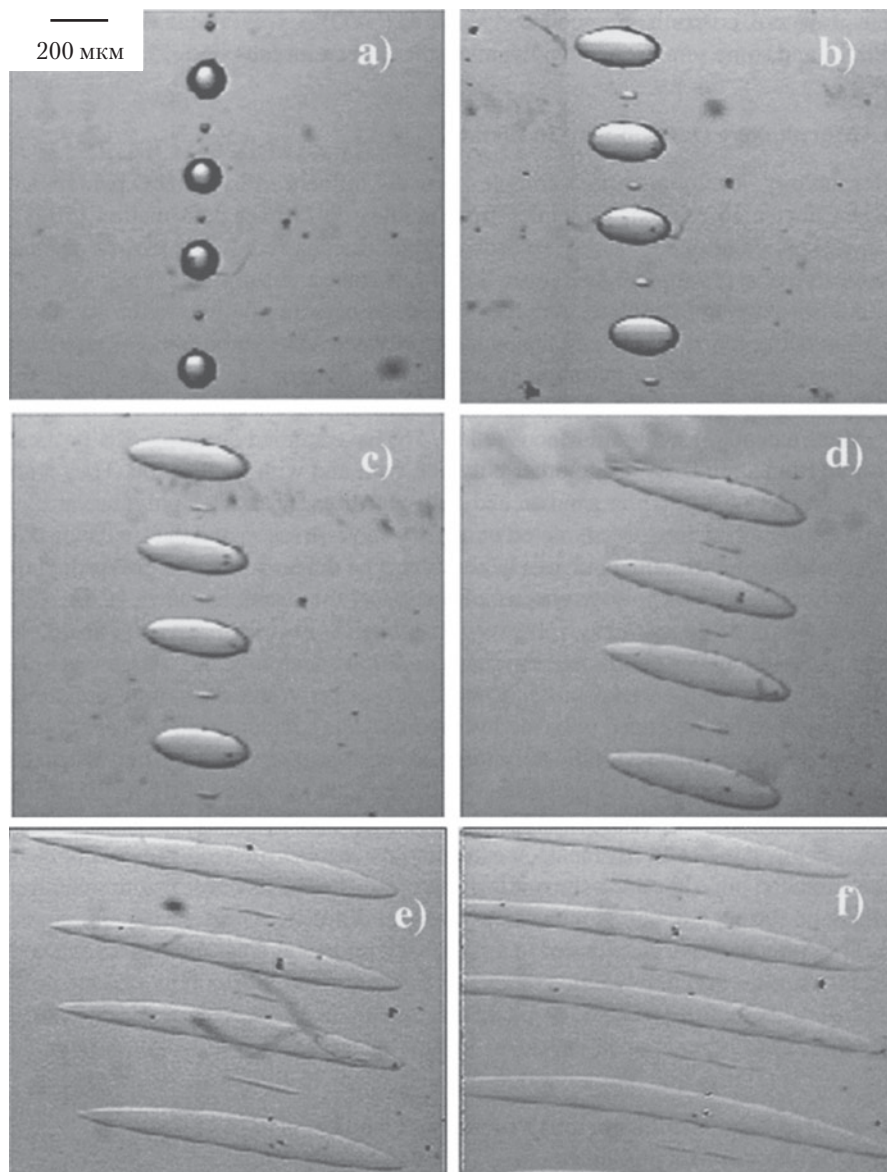


Рис. 30.2. Капля ПП в матрице из ПС в зависимости от напряжения γ . Отношение вязкостей $\eta_r = 2,4$; отношение нормальных модулей упругости $G'_r = 7$; межфазное натяжение = 5 мН/м. *a)* $\gamma = 0$. Капля диаметром 130 мкм; *b)* $\gamma = 2$; *c)* $\gamma = 3$. Формируется эллипс; *d)* $\gamma = 5$; *e)* $\gamma = 9$. По-прежнему ширина листа остается приблизительно равной диаметру исходной капли; *f)* $\gamma = 13$. Лист сжимается вследствие межфазного натяжения [55]

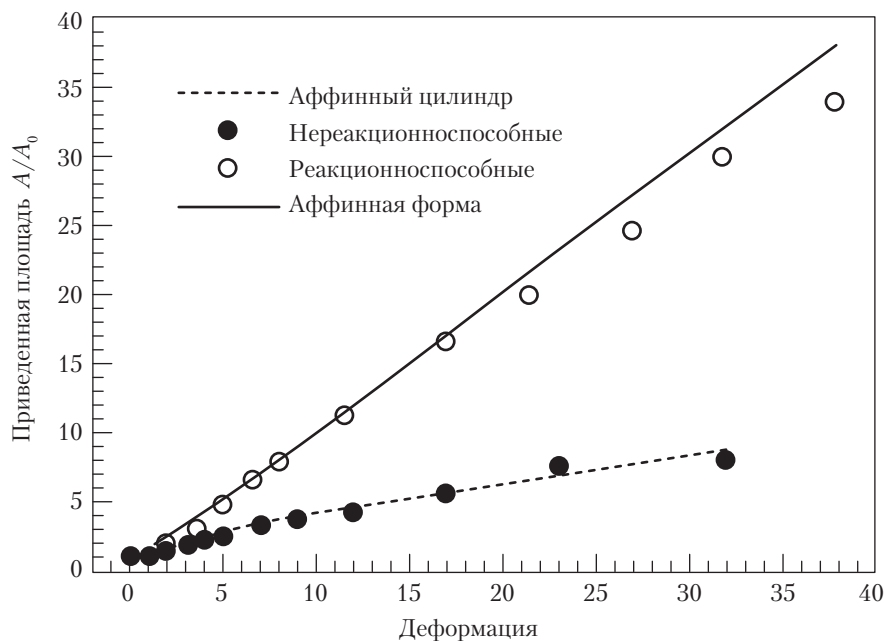


Рис. 30.3. Приведенная площадь в зависимости от деформации для реакционноспособного и нерекционноспособного ПММА в матрице ПС–МА [56]

В экструзионном процессе скорости сдвига и смешения легко регулируются. Однако процесс литья под давлением включает высокие скорости сдвига и разрывные потоки расплава. Развитие пластинчатых структур при литье под давлением — более сложный процесс, и он требует тщательного контроля путем регулирования нескольких параметров литья, состава материала и реологии расплава. Холсти–Миеттинен с сотр. [62] изучали морфологии, возникающие при литье под давлением смесей полипропилен–наилон 6, в которых наилон служил барьерным материалом. Модифицированный ангидридом ПП использовался в качестве compatibilizatora. Авторы показали, что для данной смеси проникновение кислорода возрастает с увеличением количества compatibilizatora, а также в результате возникновения сферических морфологий. Однако, когда наилон предварительно смешивался с compatibilizatorом в расплаве, а полипропилен в машину для литья добавлялся позже в качестве «гранулированной смеси», изделие имело барьерные свойства по проницаемости, сравнимые с таковыми у изделий, полученных многослойной соэкструзией из тех же самых компонентов. Хотя механизм столь существенного различия остается неясным, можно предположить, что он связан со значительными изменениями в относительных вязкостях компонентов, что создает неблагоприятные условия для диспергирования найлона в виде малых сферических частиц.

В. Процессы ламеллярного литья под давлением и экструзии

Уникальная многослойная структура с двумя и более компонентами, в которой полимеры распределены в виде нескольких сонепрерывных слоев, была разработана Шренком и др. [63–66]. Особый подающий блок, внесенный в систему экструдера, несколько раз расщепляет полимерный поток, создавая несколько со-непрерывных слоев без диспергирования полимерного потока в мелкие частицы. Число слоев можно вывести из уравнения

$$M = K^{N(n-1)} + 1, \quad (30.33)$$

где M — общее число слоев; K — коэффициент мультипликации слоев; n — начальное число слоев; N — число стадий мультипликации слоев.

С помощью этих блоков подачи можно получать сонепрерывные слои числом от нескольких единиц до нескольких тысяч. Литые изделия или экструдированные пленки с несколькими барьерными слоями можно получить, используя небольшие количества барьерного полимера. Эти микрослойные композиты проявляют барьерные свойства, близкие к свойствам традиционных, соэкструдированных, многослойных изделий. Кроме барьерных свойств, эти композиты можно также изготовить с хорошими оптическими свойствами. Схема типичной установки с блоком подачи для создания сонепрерывных слоев и процесса литья под давлением с этим блоком показана на рис. 30.4. Оптические микрофотографии, на которых изображены слои, полученные технологией ламеллярного литья под давлением (ЛЛД), приведены на рис. 30.5. Кислородные барьерные свойства адгезионной системы ПЭВП–ЭВС, изготовленной с помощью этой технологии, показаны на рис. 30.6.

Г. Полиолефиновые смеси

Улучшение свойств полиолефинов как барьеров для проницаемости посредством приготовления слоистых смесей интенсивно изучалось и использовалось в коммерческих целях. Небольшие количества полиамида (примерно 2–5%), распределенные в виде множества очень тонких пластинок в полиолефиновой матрице, улучшает барьерные свойства углерода в 100–200 раз. Подобным образом скорость прохождения кислорода через полиолефины существенно уменьшается при введении ЭВС в виде тонких пластинок [67–69].

Экструдировав ПП и ЭВС, Лофинк и Камал [67] приготовили слоистые смеси с хорошими кислородными барьерными свойствами под контролем условий процесса в экструзионной системе с низкой интенсивностью смешения и специальной головкой. МакКорд [68] показал, что отличные барьерные свойства по отношению к кислороду возникают в комбинации полиолефина, компатибилизатора и ЭВС.

Ли и Ким [69] распространили эту технологию на пленки, изготавливаемые экструзией с раздувом из полиэтилена низкой плотности (ПЭНД) и ЭВС. Была

получена разнообразная слоистая морфологии. Основными факторами, определяющими морфологию смесей, были отношения вязкостей, технологические параметры и уровни компатибилизации. При оптимальных условиях получались пленки с барьерными свойствами, превышающими эти свойства ПЭНД в 750 раз.

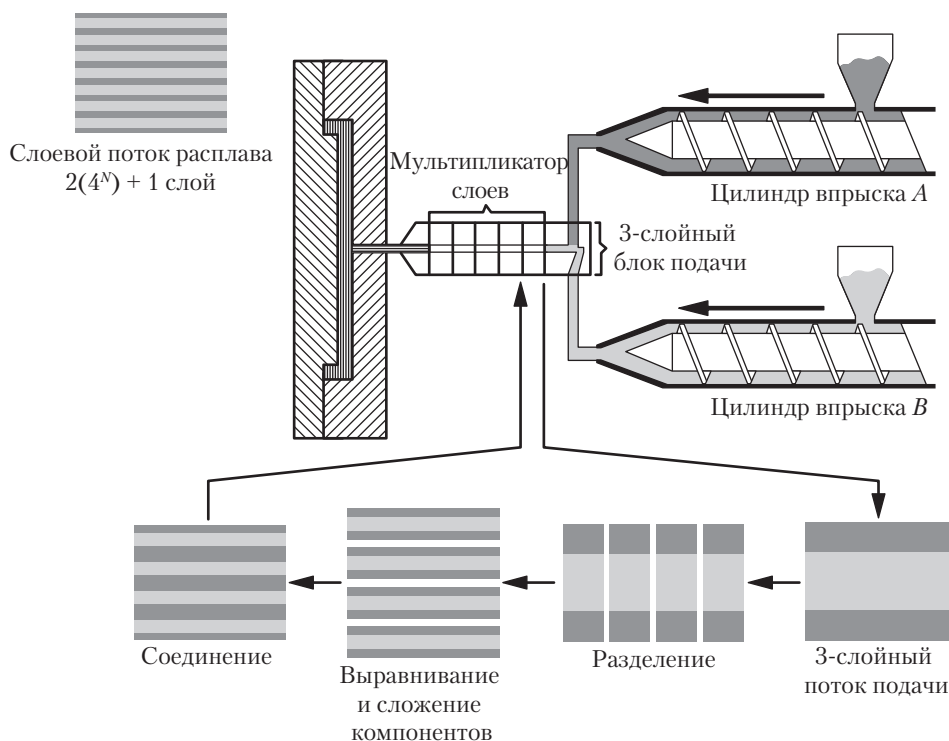


Рис. 30.4. Схема процесса ЛЛД. Одновременный впрыск через блок подачи и стадии мультипликации слоев использовались для создания смеси со слоистой морфологией микронного масштаба [66]

Музакис и Каргер-Кочиш [70] изучали поглощение бензина (в течение 120 дней при температуре 20 °С) в композите полимер–полимер (КПП) ПЭВП–*Selar RB* и рассчитали коэффициенты сорбции (S), диффузии (D) и проницаемости (P) из графика зависимости увеличения веса от корня квадратного из времени (в днях) (табл. 30.4). Коэффициент диффузии снизился в четыре раза при добавлении лишь 4% *Selar RB* 901. Он не изменялся значительно при дальнейшем увеличении концентрации *Selar*. Изменение сорбции было намного менее выраженным. Коэффициент проницаемости резко упал при добавлении малого количества *Selar RB*. Затем снижение было постепенным.

Д. Смеси полиэтилентерефталата

1. Смеси ПЭТ–ЭВС. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) — это лучший материал для пленок и контейнеров во множестве упаковочных применений, таких как тара для безалкогольных напитков и соков. Был выполнен ряд исследований для улучшения его барьерных свойств по отношению к кислороду и диоксиду углерода. Смеси ПЭТ с сополимерами ЭВС, как оказалось, улучшают барьерные (к кислороду) свойства ориентированных пленок. Шульц с сотр. [37, 71] показали, что в ориентированных пленках морфология фазы ЭВС в значительной степени определяет барьерные свойства этих смесей по отношению к кислороду. Улучшение кислородного барьера может быть объяснено в рамках моделей Фрик для двухфазной проводящей системы, в которой частицы ЭВС представлены эллипсоидами с большой поверхностью. Проницаемость кислорода в системе ПЭТ–ЭВС снижалась в 4,2 раза при добавлении 20% ЭВС. В подобных условиях смеси полиэтиленнафталата (ПЭН) и ЭВС показали улучшение кислородного барьера лишь в 2,7 раза [37].

Морфология ЛЛД – Влияние числа слоев

16-гнездная форма – синий белый УПС

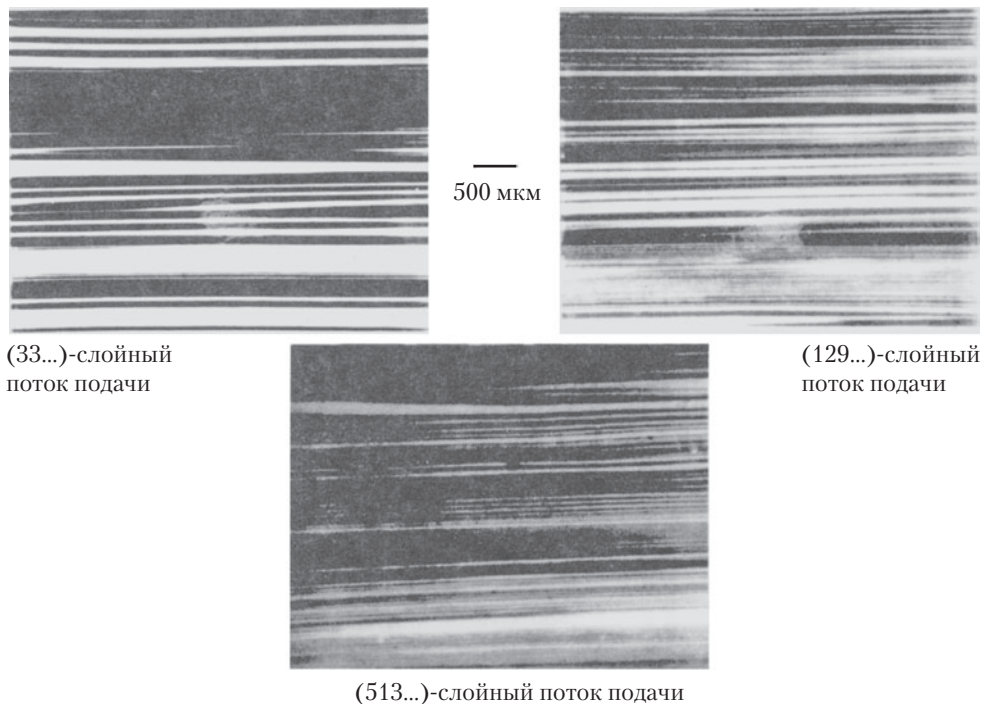


Рис. 30.5. Микрофотографии поперечных срезов образцов ЛЛД, полученных из потоков полистирола с синим и белым пигментом [66]

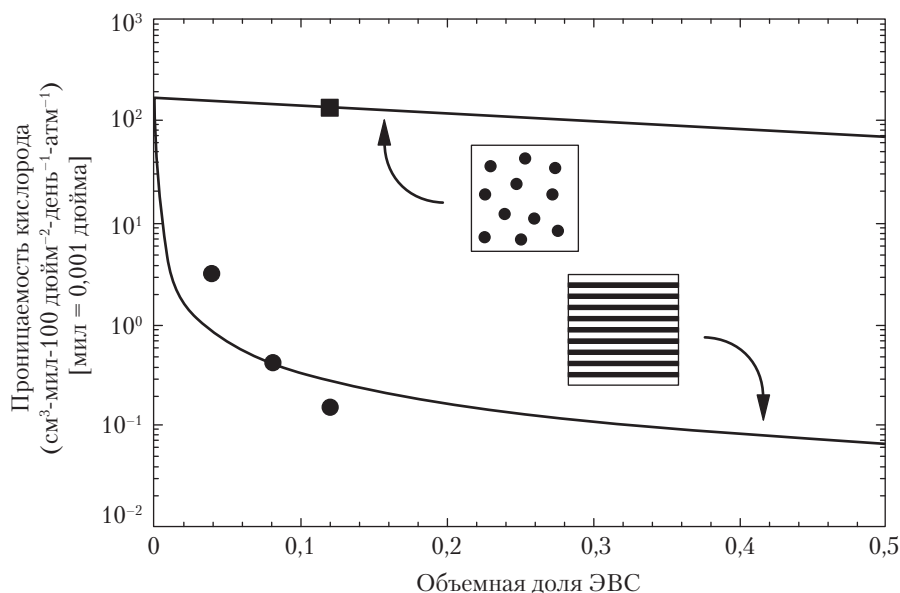


Рис. 30.6. Проницаемость кислорода в зависимости от содержания ЭВС в смесях полиэтилен–ЭВС, проявляющих (a) разрывную морфологию и (b) сонепрерывную слоевую морфологию [66]

Таблица 30.4. Коэффициенты проницаемости (P), сорбции (S) и диффузии (D) бензина

Система ПЭВП– <i>Selar RB</i>	D , $10^{13} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	S , г/г	P , $10^{14} \text{ м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$
ПЭВП	19,0	0,077	14,63
ПЭВП+4% <i>Selar RB 901</i>	5,62	0,065	3,62
ПЭВП+7% <i>Selar RB 901</i>	5,19	0,060	3,13
ПЭВП+14% <i>Selar RB 901</i>	5,93	0,051	3,05

Формирование фазовой морфологии под действием ориентационной вытяжки является сложным явлением, зависящим от ряда параметров: T_g , кристалличности, межфазной адгезии, температуры вытяжки, степени вытяжки, отношения вязкостей и т. д. В вытянутых образцах смесей ПЭТ–ЭВС компонент ЭВС деформировался в пластинки с высоким относительным удлинением. Когда такая механическая вытяжка не проводилась (например, при экструзии с раздувом), Шепард с сотр. [48] наблюдали только сферические частицы. На сложный характер параметров, вовлеченных в формирование геометрии дисперсной фазы, указывает тот факт, что при приведенных выше условиях смеси ПЭН и ЭВС демонстрировали ламелярную структуру ЭВС.

Проницаемость водяного пара ориентированных пленок ПЭТ–ЭВС несильно изменялась после ориентации, хотя морфология фазы ЭВС была ближе к пластинчатой. Это не удивительно, поскольку ЭВС сам по себе чувствителен к воде.

2. Смеси ПЭТ–полиамид. Алифатические полиамиды не проявляют хороших кислородных барьерных свойств. Кроме того, они чувствительны к влаге. Однако термопластичные полиамиды с включением ароматики, например, полученные из изофталевой кислоты или мономеров *м*-ксилилендиамин, имеют хорошие кислородные барьерные свойства и нечувствительны к влаге [72]. Смеси из ПЭТ с применением таких полиамидов были предметом исследований. Смеси ПЭТ с *MXD-6* найлон (*Mitsubishi Gas Chemical Co.*), проявляющие весьма пониженную проницаемость кислорода и диоксида углерода, в настоящее время разрабатываются для использования в производстве контейнеров и пленок.

Е. Смеси ЭВС с ароматическими полиамидами

Сополимеры этилен–виниловый спирт имеют отличные барьерные свойства по отношению к кислороду. Однако в условиях высокой влажности барьер значительно снижается, потому что образование водородных связей между молекулами воды и гидроксильными группами сополимера ЭВС существенно уменьшает кристалличность сополимеров. Полуароматические сополиамиды (например, *Selar PA* — аморфный полиамид, приготовленный из изофталевой кислоты, терфталевой кислоты и гексаметилендиамин), в отличие от алифатических полиамидов, имеют хорошие кислородные барьерные свойства, которые, как ни странно, улучшаются в присутствии влаги [72].

Чоу и Ли [73] обнаружили, что когда *Selar PA* (~30%) смешивается с ЭВС (32% этилена), смесь сохраняет большую часть своих кислородных барьерных свойств даже в среде с 80%-ной относительной влажностью. Кроме того, *Selar* улучшает обрабатываемость смеси (раздел IV, 3).

Ж. Смеси полиамидов с полиэтиленом: барьерные свойства по отношению к водяному пару

Алифатические полиамиды, такие как найлон 66 и найлон 6, высоко проницаемы для водяного пара, и уменьшение этой чувствительности к влаге желательно для многих применений пленки. Кроме того, уменьшение чувствительности к влаге улучшило бы размерную стабильность деталей для технических применений, отличных из этих полиамидов. Возможным путем для улучшения этого свойства является смешение полиамидов с высоконепроницаемым для влаги полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП). Хорошие смеси найлона и ПЭВП можно получить, добавляя компатибилизаторы, например, иономеры на основе полиэтилена или полиолефины, привитые ангидридом [74].

В табл. 30.5 приведены величины пропускания водяного пара смесей найлона 66 с полиэтиленом. Найлон 66 имел среднечисленный молекулярный вес около 18 000. *Marlex 5202* — полиэтилен высокой плотности, производимый *Phillips Petroleum*; он имеет низкую влагонепроницаемость. *Surlyn* — сополимер, нейтрализованный ионами

цинка этилен–метакриловая кислота — добавлялся в качестве компатибилизатора. При увеличении содержания полиолефина степень пропускания водяного пара значительно уменьшалась.

3. Барьерные смеси: механические и реологические свойства

Таким образом, мы обсудили барьерные свойства и морфологию смесей. Кроме барьерных свойств, для применения этих технологий на практике критически важны удовлетворительные механические свойства. Как правило, барьерные полимеры и матричные полимеры значительно отличаются по полярности и кристалличности, что ведет к ухудшению механических свойств смесей, изготовленных из них (табл. 30.6).

Механические свойства смеси могут быть улучшены посредством добавления компатибилизатора. Однако, поскольку такая добавка облегчает диспергирование барьерного полимера, следует принимать меры предосторожности против избыточно мелкого диспергирования барьерного полимера, которое могло бы уменьшить площадь пластинок и существенно повысить проницаемость.

Таблица 30.5. Пропускание водяного пара смеси нейлона 66 с полиэтиленом

Найлон 66	<i>Surlyn 9520</i> ¹	<i>Marlex 5202</i> ²	Пропускание водяного пара ³
100			28,3
70		30	5,8
70	10	20	10,6
70	10	30	4,3
60	20	20	3,3
55	20	25	2,7

¹ Zn-иономер сополимера этилена и метакриловой кислоты, *Du Pont*.

² ПЭВП, *Philips Chemical*.

³ Единицы: г·мил/100 дюйм²·24 ч при 38 °С, относительная влажность 90%.

Таблица 30.6. Механические свойства смесей полиэтилена с нейлоном 66

Состав	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Предел текучести, МПа	26,8	—	34,4
Прочность при растяжении, МПа	27,2	23,7	34,4
Удлинение, %	300	—	100
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, Дж/м	<i>NB</i> *	123	<i>NB</i> *

a — ПЭВП.

b — ПЭВП + 20% нейлон 66.

c — ПЭВП + 20% нейлон + модифицированный ангидридом ПЭ в качестве компатибилизатора.

* Не разрушается.

Изделия, отлитые из смесей, часто проявляют низкую ударную вязкость, о чем говорилось выше. Этот фактор исключительно важен даже в компатибилизированных смесях в области линии слая, где различные потоки расплавов полимера встречаются внутри литевой формы. В этих условиях происходит определенная фазовая сегрегация и коалесценция (или агломерация), что ведет к укрупнению частиц. Эти более крупные частицы производят локализованную концентрацию напряжений при ударном воздействии и тем самым провоцируют разрушение; это требует оптимизации конструкции литевой формы и условий переработки. При соответствующей модификации процесса можно из этих смесей полиэтилена с нейлоном изготавливать емкости, например, бензиновые баки, которые будут иметь великолепную стойкость к удару и способность выдерживать падение с высоты шесть метров даже при температуре -40°C .

Такие аддитивные полимеры и компатибилизаторы с реакционноспособными группами изменяют реологию расплава смесей, что может существенно влиять на процессы экструзии и литья. Поэтому вязкости матричного полимера, барьерного полимера и компатибилизатора следует принимать в расчет при оптимизации конечного процесса изготовления изделий.

Многие изделия с барьерными свойствами производятся посредством термоформования, при котором полимерный лист нагревается до размягчения, а затем ему придается форма приложением давления или вакуума. Полимерный расплав должен иметь достаточную прочность расплава, чтобы вытягиваться и заполнять форму. Часто размягченный полимерный лист можно вытянуть в 3–5 раз, как в случае термоформования многослойных листов с тонким промежуточным полимерным слоем. Если барьерный полимер плохо удлиняется в расплаве, то это ведет к разрывам и образованию мелких полостей. Это особенно проявляется в случае высококристаллического барьерного слоя из ЭВС, расположенного между слоями полиолефинов. Чиу и Ли [73] определили, что добавление малых количеств аморфного полуароматического нейлона *Selar PA* в ЭВС существенно повышает способность к термоформованию.

Взаимосвязь между микроструктурой и ударными свойствами в композитах полимер-полимер (КПП) с разрывным микрослоем подробно исследовалась Юаном, Каргер-Кочишем и др. [70, 75–77]. Они установили с помощью микроскопии микроструктуру образцов ПЭВП–нейлон, содержащих разрывные слои модифицированного полиамида (*Selar RB*) и испытали образцы по Шарпи и Изоду при температуре -40°C . Характер разрушения этих многослойных композитов исследовался методом фрактографии. Было найдено, что реакция на ударное воздействие ППС, полученного пневмоформованием с экструзией, сильно зависит от микроструктуры. Высокая ударная прочность связана с однородной (регулярной) микроструктурой, особенно когда она измеряется с помощью заостренного стержня, ударяющего в плоскую стенку отливки в направлении, нормальном плоскости слоев *Selar*. Большое значение для ударной прочности имеет толщина отдельных слоев полиамида и расстояний между слоями. Локальные сгущения слоев *Selar* влияют через толщину на зарождение и рост трещин. Для хрупкого разрушения благоприятно, когда толщина слоя *Selar* превышает ~ 10 мкм. ППК, регулярно встроенные между тонки-

ми слоями *Selar*, демонстрируют такую же ударную прочность, как ПЭВП. Авторы пришли к заключению, что плоскостная ударная реакция микрослойного композита превышает внеплоскостную. Они также нашли, что тонкая и однородная микроструктура ведет к повышению стойкости к удару.

В приборных ударных испытаниях на растяжение, проведенных при комнатной температуре и при -40°C , удлинение растяжения ППК, содержащего 7% *Selar*, оказалось даже ниже, чем у самого ПЭВП (~75% против 130%). После выдержки этих смесей в бензине в течение трех месяцев, обе стали растяжимыми и имели более высокую ударную вязкость, чем в сухом состоянии. ППК имел более высокий модуль и в большей степени сохранял жесткость.

Интересный факт увеличения жесткости при малых нагрузках на жесткую фазу, диспергированную в виде плоских пластинок, еще требует изучения. Такое распределение дисперсной фазы влияет на механические свойства и может вести к улучшенному сопротивлению ползучести, улучшенным тепловым свойствам и т. д.

II. Методы определения морфологии

Значительное влияние морфологии на барьерные свойства по отношению к проницаемости требует выявления желательных морфологий аналитическими методами. Морфологию фаз проще всего наблюдать в оптический или сканирующий электронный микроскоп на образце, полученном микротомным срезом с изделия. В зависимости от полимерной системы можно применять различные красители или парофазное осаждение, чтобы различить фазы. Если одну из фаз представляют полиамиды, то можно использовать органические красители, специфичные для нейлона. Светорассеяние и ближняя инфракрасная спектроскопия также применяются для получения быстрых оценок конкретного полимера в смеси.

Микроструктуру можно устанавливать косвенно, ультразвуковым методом. В случае контейнеров, полученных раздувом из смеси нейлона в полиэтилене, образец, помещенный в водяную баню, подвергается действию импульсов ультразвука с частотой 10 МГц. Отражение звука от передней и задней поверхностей образца записывается на осциллограф. Сигналы эха разделяются во времени на величину, пропорциональную толщине образца. Сигналы, отраженные от неоднородностей внутри образца, таких как слои или пустоты, появляются на временной шкале между сигналами от передней и задней поверхностей в зависимости от положения неоднородностей. Эти сигналы являются своего рода «отпечатками пальцев», которые зависят от морфологии нейлоновых частиц, и можно найти корреляцию с фактической проницаемостью, измеренной по потере веса [78, 79].

Другой удобный метод состоит в анализе поглощения растворителя небольшими срезами с изделия, и установлении корреляции поглощения с проницаемостью и морфологией, найденной в контрольных опытах.

V. Специфические аспекты использования жидкокристаллических полимеров

Жидкокристаллические полимеры (ЖКП) известны как отличные барьерные материалы для таких полимеров, как ЭВС и полиакрилонитрил [80–87]. Их уникальная морфология предопределяет низкий коэффициент диффузии и исключительно низкую растворимость для молекул газов [80]. Они дороги, прежде всего, из-за высокой стоимости мономеров, из которых они состоят. Таким образом, попытки использовать барьерные свойства ЖКП на промышленной основе обычно заключаются в примешивании небольших количеств ЖКП в обычный недорогой термопласт, например ПЭТ. Подразумевается, что такие смеси имеют технологические и механические свойства, близкие или превосходящие свойства матричного термопласта.

Однако уникальная реология термотропных ЖКП вызывает трудности при использовании их в качестве барьерных материалов с традиционными термопластами. Реология и морфология сложным образом зависят от состава и приложенного сдвига, вызывая аномальные снижения вязкости, если диспергированный ЖКП присутствует в виде капель или фибрил [88], что менее эффективно для увеличения барьерных свойств по сравнению со слоевой или пластинчатой структурой.

Проницаемости смесей ЖКП посвящено мало публикаций. Термопласты, использованные в этих исследованиях — это полиэфир, полиолефины, полиэфирсульфон (ПЭС) и термопластические полиамиды.

A. Смесей ЖКП–полиэфир

Была подробно изучена единственная система, а именно ПЭТ в смеси с жидкокристаллическими сополимерами ПЭТ с *n*-гидроксibenзойной кислотой (ГБК), первоначально разработанная фирмой *Eastman Kodak* [89], а затем продаваемая фирмой *Unitika* под названием *Rodrun*. Имеются две марки промышленно выпускаемого сополимера, принадлежащего этой системе: *LC3000* с молярным отношением ГБК:ПЭТ 60:40, и *LC5000* с молярным отношением ГБК:ПЭТ 80:20. Несмотря на значительное количество ПЭТ в сополимере с ГБК, такие ЖКП обладают лишь слабой взаимной растворимостью с ПЭТ, и фаза ЖКП стремится к образованию фибрилл и капель [90]. Такая морфология делает неэффективным применение ЖКП в качестве барьерного материала.

Мотта с сотр. [91] измеряли транспортные свойства экструдированных с раздувом пленок ПЭТ–ЖКП *Rodrun LC3000*, содержащих 2, 10 и 30 %вес. ЖКП. ЖКП присутствовал почти полностью в виде сферических капель (2 %вес.) и фибрилл (10–30 %вес.). Была измерена проницаемость смеси по отношению к CO_2 , O_2 и N_2 (табл. 30.7). Пленки показали одинаковую тенденцию для всех газов; после резкого падения проницаемости при добавлении 2 %вес. ЖКП проницае-

мость постепенно уменьшалась с линейной зависимостью $\ln P$ от %вес. ЖКП. Начальное резкое падение, которое составило примерно половину от всего уменьшения проницаемости при изменении содержания ЖКП от 0 до 30 %вес., могло быть связано с увеличением кристалличности ввиду действия ЖКП как агента нуклеации.

Умеренное снижение проницаемости кислорода и водяного пара наблюдалось в пленках ПЭН, смешанных с ГБК–ПЭТ ЖКП (молярное отношение 62:38) [92]. Авторы этого исследования не обсуждают очень высокий барьер, показанный только что экструдированными пленками, содержащими 10% ЖКП по сравнению с таковыми, содержащими 20% ЖКП (табл. 30.8). Если этот эффект реален, то он может быть связан со стимулированной ЖКП нуклеацией, которая, как было показано [93], более эффективна в ПЭТ при малых концентрациях ЖКП.

Таблица 30.7. Проницаемость пленок ЖКП–ПЭТ, полученных экструзией с раздувом^a

%ЖКП в ПЭТ	CO ₂	O ₂	N ₂
0	5,15	0,96	0,23
2	3,51	0,67	0,12
10	2,96	0,54	0,14
30	1,55	0,25	0,09

^a $\times 10^{14}$ см³ (при стандартной температуре и давлении)·см/см²·с·Па).

Таблица 30.8. Проницаемость пленок ЖКП–ПЭН

%вес. ЖКП	0	10	20
Проницаемость O ₂ [*]			
Сразу после экструдирования	4,40	3,67	3,80
Двуосное растяжение 4× на 4×	1,50	1,33	1,33
Транспорт водяного пара ^{**}			
Сразу после экструдирования	2,32	1,57	2,83
Двуосное растяжение 4× на 4×	0,41	0,40	0,37

* Единицы: см³·мил/100 дюйм²·24 ч атм при 30 °С, относительная влажность 68%; один мил = 0,001 дюйма.

** Единицы: г·мил/100 дюйм²·24 ч при 38 °С, относительная влажность 90%.

Бонис, Шулер и Адур [94, 95] имеют зарегистрированную патентную заявку, касающуюся компатибилизированных смесей ЖКП–полиэфир. Авторы использовали смесь двух компатибилизаторов, которые образовывали связи друг с другом. Один

конец был доступен для химической реакции с полиэфиром, а другой реагировал с ЖКП. Одним таким «двойным компатибилизатором» служит тройной сополимер этилен–метилакрилат–акриловая кислота с сополимером этилен–малеиновый ангидрид. Другим примером является сополимер этилен–малеиновый ангидрид. Бонис, Шулер и Адур сообщали, что такие смеси, содержащие лишь 10% ЖКП, перерабатывались как обычный ПЭТ, но проявляли, по крайней мере, двойное улучшение барьерных свойств в отношении кислорода и водяного пара и в 2–5,5 раз улучшенные механические свойства. Большинство работ было выполнено с ЖКП *Vectra A950* фирмы *Hoechst-Celanese* и полиэфиром *Kodar A150* (полимер из циклогександиметанола, изофталевой кислоты и терефталевой кислоты) фирмы *Eastman Chemical* [96, 97, 98].

Б. Смеси ЖКП–полиолефин

Будучи широко применяемыми в качестве упаковочных материалов, полиолефины часто смешиваются с ЖКП для повышения жесткости и уменьшения проницаемости. И в этом случае ЖКП должен играть роль вторичного (по содержанию) компонента ввиду его стоимости и трудностей переработки.

Суокас с сотр. [99–101] разработали смеси компатибилизированного полиолефина с ЖКП с содержанием от 60 до 70 %об. ЖКП в виде непрерывной фазы. Компатибилизатором служил статистический тройной полимер этилена, бутиленакрилата и глицидилметакрилата, поставляемый фирмой *Norsolor* под торговым названием *Lotader AX 8660*.

В одном примере пленка из смеси полиэтилен–ЖКП проявляла уменьшение проницаемости кислорода примерно с 3000 до $0,6 \text{ см}^3/\text{м}^2 \times 24 \text{ ч} \cdot \text{атм}$ при увеличении содержания ЖКП от 50 до 60 %об. (рис. 4 в [99]). Поскольку вязкости ЖКП и полиолефина (ПО) очень близки, было возможно экструдировать многослойную пленку типа ПО–смесь–ПО. Хотя адгезия между наружными слоями ПО и смесью была плохая, этот фактор может обернуться преимуществом при разделении пленок при утилизации. Изученные ЖКП включали *Vectra A950*, *Vectra B950* (полиэфирамид), названный особенно подходящим *Rodrun LC3000* и сополиэфир *t*-бутилгидрохинон, терефталевую кислоту, ГБК и ПЭТ в молярном отношении 25:25:35:15 [100–101].

В. Смеси ЖКП–полисульфон

Джеймс с сотр. [102] изучали проницаемость кислорода в смесях полиэфирсульфона (ПЭС) (*Victrex PES 4100P*) с ЖКП, ГБК–6-гидрокси-2-нафтойной кислотой (ГНК) (молярное отношение 73:27). Смеси подвергались экструзионному смешению, а затем прессовались в пленки. Данные анализировались в терминах ограничительных последовательных (слоистая морфология, то есть слои, нормальные к току проникающего вещества) и параллельных (цилиндрическая морфология, то есть слои лежат параллельно потоку) моделей Робесона проницаемости P_c двухкомпонентного композита (уравнения (30.24) и (30.25)) [39]:

$$\text{Последовательно: } P_c = P_1 P_2 / (\phi_1 P_2 + \phi_2 P_1),$$

$$\text{Параллельно: } P_c = P_1 \phi_2 + P_2 \phi_1.$$

Вновь в этих уравнениях P_i — проницаемость фазы i , а ϕ_i — объемная доля фазы i .

Наблюдаемые проницаемости попадали в промежуток между параллельным и последовательным пределами, но ближе к параллельному случаю до концентрации ЖКП 20 %вес. и к последовательному случаю при концентрации ЖКП свыше 40 %вес.; проницаемости становились существенно неразличимыми от последовательной модели при концентрации ЖКП 70 %вес.

Электронные микрофотографии сканирующего микроскопа закаленных образцов, а также измерения потери веса показывают, что улучшение барьерных свойств вызвано образованием сплошного слоя ЖКП на поверхности. Этот непрерывный слой образуется, когда ЖКП еще является вторичным (по содержанию) компонентом, возможно, потому что в этих технологических условиях он намного менее вязкий, чем ПЭС. ЖКП становится непрерывной фазой по объему пленки при его содержании примерно 50–60 %вес.

Г. Смеси ЖКП–термопластичные полиимиды

Использование ЖКП в экструдированном виде ограничено сильной анизотропией их свойств. Харви с сотр. [103–106] разработали технологию переработки с помощью вращающихся навстречу друг другу головок, в результате чего непрерывно изменяется ориентация во всем материале. Одним из применений этой технологии было изготовление экструдированных пленок из ЖКП с термопластичными полиимидами для получения планарной или слоевой морфологии [107]. В этом случае использовались ЖКП *Vectra A* фирмы *Hoechst-Celanese* (сополиэфир ГБК–ГНК) и ЖКП *Xydar* фирмы *Amoco Performance Products* (на основе терефталевой кислоты, 4,4'-бифенола и ГБК). Полиимиды были *LARC-TPI* и *Aurum* от *Mitsui-Toatsu Chemicals*. Концентрация ЖКП составляла от 5 до 20%.

Планарная морфология становится возможной при сильном поперечном сдвиге, производимым вращающейся головкой, скорость вращения которой достаточно высока, чтобы образовывать слои вместо фибрилл. Кроме того, вязкость ЖКП должна быть низкой по сравнению с вязкостью термопластической фазы. В головке должны поддерживаться условия ламинарного потока, и пленка после выхода из головки должна ровно тянуться в двух ортогональных направлениях, пока смесь частично затвердевает. Формируются перекрывающиеся слои ЖКП толщиной от 0,1 до 1,5 мкм. В одной такой смеси полиимид–ЖКП, содержащей лишь 10 %вес. ЖКП *Xydar*, проницаемость кислорода упала в 8 раз, а проницаемость водяного пара в 16 раз по сравнению с полиимидом.

VI. Заключительные замечания и выводы

Полимер–полимерные смеси открывают единственный в своем роде экономичный путь к усилению и контролю барьерных свойств по отношению к проницаемости. Во взаиморастворимых смесях такой контроль может быть получен посредством специфических химических взаимодействий между компонентами, что ведет к более низкой проницаемости смеси по сравнению с проницаемостью каждого из полимеров в отдельности.

Во взаимонерастворимых смесях барьерные свойства, в основном, определяет морфология дисперсной фазы. Вторичные эффекты, такие как нуклеация и задержка кристаллизации компонентов, иногда также влияют на барьерную функцию. Размер и размерные отношения частиц дисперсной фазы зависят от механизма их формирования, то есть от того, были ли они образованы коалесценцией или агломерацией более мелких частиц, или же были получены деформацией исходных гранул полимера. Модели, предложенные Робесоном, Фриком и другими приводят нас к расчету возможностей для достижения требуемых барьерных характеристик путем смешения. При надлежащем выборе полимерных компонентов и их морфологии, полимер–полимерные смеси показывают исключительную полезность для регулирования проницаемости в различных применениях в упаковочной промышленности, в автомобильном и других производствах.

В области инженерных пластмасс, которая не рассматривалась в этой главе, полимер–полимерные смеси могут представить новый путь для влияния на чувствительность к растворителям и на развитие трещин под напряжением. Чувствительность к влаге полиамидов значительно уменьшается при введении полиолефинов. Восприимчивость к растворителям поликарбонатов существенно снижается при введении кристаллического полибутилентерефталата. После указанных модификаций полиамидные и поликарбонатные смеси широко используются в автомобильной и электронной промышленности.

Одной из проблем взаимонерастворимых полимер–полимерных смесей является их непрозрачность или белый цвет из-за различия показателей преломления составляющих полимеров (глава 28). В то время как в определенных областях эти характеристики являются преимуществом (например, если в изделия вводятся пигменты), в случае необходимости получения прозрачных изделий следует применять иные технологии.

Потенциал использования полимер–полимерных смесей для контроля барьерных свойств, по-видимому, вызывает растущий интерес и исследовательскую активность. Новые смеси, работающие как эффективные барьеры для кислорода, диоксида углерода и влаги будут интенсивно расширять области применения смесей. Смеси из полимеров с высокими барьерными характеристиками, такие как ЖКП, сополимеры этилен–монооксид углерода, синдиотактический полистирол и другие, остаются востребованными. Дальнейшее понимание роли межфазных свойств и реологии полимеров позволит создавать новые композиции полимерных смесей для удовлетворения множества потребностей, связанных с проницаемостью.

VII. Литература

1. J.-C. Lee, M.H. Litt, and C.E. Rogers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 36, 75 (1998).
2. G.C. Kapantaidakis, S.P. Kaldis, X.S. Dabou, and G.P. Sakellaropoulos, *J. Membr. Sci.*, 110, 239 (1996).
3. S. Percec and L. Melamud, *High Performance Polymers*, 1, 73 (1989).
4. P.T. DeLassus, K.L. Wallace, and H.J. Townsend, *Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 26, 116 (1985).
5. P. Masi, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 20, 15 (1982).
6. D.R. Paul and W.J. Koros, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 14, 675 (1976).
7. J.H. Petropoulos, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 1797 (1970).
8. R.M. Barrer, *J. Membr. Sci.*, 18, 25 (1984).
9. G.H. Fredrickson and E. Helfand, *Macromolecules*, 18, 2201 (1985).
10. S. Chin, T. Gaskins, and C.J. Durning, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 34, 2689 (1996).
11. J.E. Harris, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Adv. Chem. Ser.*, 206, 43 (1984).
12. G. Morel and D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 10, 273 (1982).
13. D.R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 18, 75 (1984).
14. W.M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 65 (1980).
15. S.A. Stern and S. Troholaki, «Fundamentals of Gas Diffusion in Rubbery and Glassy Polymers», in *Barrier Polymers and Structures*, W.J. Koros (ed.), American Chemical Society, Washington, DC, 1990, Chapter 2.
16. J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, Marcel Dekker, New York, 1993.
17. Y. Maeda and D.R. Paul, *Polymer*, 26, 2055 (1985).
18. R.M. Conforti, T.A. Barbari, and M.E. Pozo de Fernandes, *Macromolecules*, 29, 6629 (1996).
19. J.S. Chiou, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1173 (1985).
20. J.S. Chiou and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 2935 (1987).
21. J.S. Chiou and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1503 (1987).
22. J.S. Chiou and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 1037 (1987).
23. T.C. Gsell, *Diss. Abstr. Int.*, 81, 775-B (1990).
24. R.J. Li, W.P. Hsu, T.K. Kwei, and A.S. Myerson, *AIChEJ.*, 39, 1509 (1993).
25. S.A. Stern, U.M. Vakil, and G.R. Mauze, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 27, 405 (1989).
26. R.J. Li, T.K. Kwei, and A.S. Myerson, *AIChEJ.*, 41, 166 (1995).
27. J.S. Chiou and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 2897 (1986).
28. J.S. Chiou and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4793 (1986).
29. H.B. Hopfenberg and D.R. Paul, «Transport Phenomena in Polymer Blends», in *Polymer Blends*, Vol. I, D.R. Paul and S. Newman (eds.), Academic Press, New York, 1978, Chapter 10.
30. J.C. Maxwell, *Electricity and Magnetism*, 3rd ed., Vol. 1, Dover, New York, 1891.
31. R.M. Barrer, J.A. Barrier, and M.G. Rogers, *J. Polym. Sci. Part A*, 1, 2565 (1963).
32. A.S. Michaels and H.J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, 50, 413 (1961).
33. R.M. Barrer, «Diffusion and Permeation in Heterogeneous Media», in *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G.S. Park (eds.), Academic Press, New York, 1968, Chapter 6, p. 165.
34. J.H. Petropoulos, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 23, 1309 (1985).

35. L.W. Nielsen, *J. Macromol. Sci.*, A1, 929 (1967).
36. H. Fricke, *Phys. Rev.*, 24, 575 (1924).
37. K.M. Kit, J.M. Schultz, and R. Gohil, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 680 (1995).
38. L.G. Toy, B.D. Freeman, R.J. Spontak, A. Morisato, and I. Pinnau, *Macromolecules*, 30, 4766 (1997).
39. L.M. Robeson, A. Noshay, M. Matzner, and C.N. Merriam, *Angew. Makromol. Chem.*, 29/30, 47 (1973).
40. J. Kolarik and G. Geuskens, *Polym. Networks Blends*, 7, 13 (1997).
41. P.G. De Gennes, *J. Phys. Lett. (Paris)*, 37, L1 (1976).
42. P.M. Subramanian, «A Novel Thermoplastic Hydrocarbon Barrier System», *Conference Proceedings, Technical Association of Pulp and Paper Industry: Laminations and Coating Conference*, Boston, MA, September 24–26, 341 (1984).
43. P.M. Subramanian and V. Mehra, «Laminar Morphology in Polymer Blend – Structure and Properties», in *Society of Plastics Engineers (SPE) ANTEC Proceedings*, Boston MA, 301, April–May 1, 1986.
44. P.M. Subramanian, U.S. Patent 4,444,817 (1984).
45. P.M. Subramanian, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 483 (1985).
46. P.M. Subramanian and V. Mehra, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 663 (1987).
47. M.R. Kamal, H. Garmabi, S. Hoshabr, and L. Arghyris, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 41 (1995).
48. F.A. Shepherd, H. Gonzalez, and S.L. Hess, U.S. Patent 4, 835,214 (1989).
49. P.M. Subramanian, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1574 (1987).
50. G.I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A138, 41 (1932).
51. R.G. Cox, *J. Fluid Mech.*, 37, 601 (1969).
52. A. Acrivos and T.S. Lo, *J. Fluid. Mech.*, 88, 641 (1978).
53. H.B. Chin and C.D. Han, *J. Rheol.*, 23, 557 (1979).
54. H. Van Oene, *J. Coll. Int. Sci.*, 40, 448 (1972).
55. L. Levitt, C. Macosko, and S.D. Pearson, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1647 (1996).
56. L. Levitt and C. Macosko, *Macromolecules* (private communication) (in press).
57. U. Sundararaj, Y. Dori, and C. Macosko, *Polymer*, 36, 1957 (1995).
58. J.-T. Yeh, C.-C. Fan-Chiang, and M.F. Cho, *Polym. Bull.*, 35, 371 (1995).
59. J.-T. Yeh, C.-C. Fan-Chiang, and S.-S. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1531 (1997).
60. J.-T. Yeh and C.-C. Fan-Chiang, *J. Polym. Res.*, 3, 211 (1996).
61. G.W. Lohfink and M.R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 1404 (1993).
62. R.M. Holsti-Miettinen, K.P. Perttila, J.V. Sippala, and M.T. Heino, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1551 (1995).
63. W.J. Schrenk, U.S. Patent 3,884,606 (1975).
64. W.J. Schrenk, U.S. Patent 5,202,074 (1993).
65. W.J. Schrenk, *J. Plast. Film Sheeting*, 4, 104 (1988).
66. M.A. Barger and W.J. Schrenk, «Lamellar Injection Molding Process for Multiphase Polymer Systems», in *Innovation in Polymer Processing: Molding*, J.F. Stevenson (ed.), Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, OH, 1996.
67. G.W. Lohfink and M.R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 1404 (1993).
68. E.F. McCord, U.S. Patent 4,971,864 (1990).
69. S.Y. Lee and S.C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 463 (1997).

70. D.E. Mouzakis and J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 561 (1998).
71. R. Gopalakrishnan, J.M. Schultz, and R.M. Gohil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1749 (1995).
72. T.D. Krizan, J.C. Coburn, and P.S. Blatz, «Structure of Amorphous Polyamides: Effect on Oxygen Permeation Properties», in *Barrier Polymers and Structures*, W.J. Koros (ed.), American Chemical Society, Washington, DC, 1990, Chapter 5.
73. R. Chou and I.-H. Lee, *J. Plast. Film Sheeting*, 13, 74 (1997).
74. P.M. Subramanian, unpublished results.
75. J. Karger-Kocsis, E. Moos, and D.E. Mouzakis, *Plast., Rubber Compos. Process. Appl.*, 26, 178 (1997).
76. Q. Yuan, K. Friedrich, and J. Karger-Kocsis, *Plast., Rubber Compos. Process. Appl.*, 22, 29 (1994).
77. Q. Yuan, J. Karger-Kocsis, and K. Friedrich, *Adv. Comp. Lett.*, 2, 135 (1993).
78. T.W. Harding (E.I. du Pont de Nemours), private communication.
79. R.L. Bell and V. Mehra, «Production of Plastic Fuel Tanks Using Laminar Barrier Technology», *SAE (Society of Automotive Engineers) Technical Paper #890442*, International Congress, February 27–March 3, 1989. Detroit, MI.
80. J.S. Chiou and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part. B: Polym. Phys.*, 25, 1699 (1987).
81. D.H. Weinkauff and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part. B: Polym. Phys.*, 29, 329 (1991).
82. D.H. Weinkauff and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part. B: Polym. Phys.*, 30, 817 (1992).
83. D.H. Weinkauff and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 30, 837 (1992).
84. D.H. Weinkauff, H.D. Kim, and D.R. Paul, *Macromolecules*, 25, 788 (1992).
85. Vectra® A950 Film Data Sheet, *Vectra Polymer Materials, Supplier Design Guide* (B 121 BR E9102/014), Hoechst AG 1991, in *Permeability and Other Film Properties of Plastics and Elastomers, Plastic Design Library*, Norwich, NY, 1995, 143.
86. Zenite™ 100A, 600A, 700A, and 800A *Preliminary Data Sheets*, DuPont Engineering Polymers, Wilmington, Delaware, 1996.
87. I.G. Plotzker, J.D. Citron, and M.G. Waggoner, U.S. Patent 5,688,895 (1997).
88. M.J. Rivera-Gastelum and N.J. Wagner, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 34, 2433 (1996).
89. W.J. Jackson, Jr., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 169, 23 (1989).
90. W. Brostow, T.S. Dzremianowicz, J. Romanski, and W. Werber, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 785 (1988).
91. O. Motta, L. Di Maio, L. Incarnato, and D. Acierno, *Polymer*, 37, 2373 (1996).
92. Anonymous, *Research Disclosure* 283, 651, November, 1987.
93. C.-F. Ou and C.-C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 1107 (1995).
94. L.J. Bonis, P.S. Schuler, and A.M. Adur, Foster-Miller, Inc., PCT Appl. WO 97/24403 (1997).
95. L.J. Bonis, P.S. Schuler, and A.M. Adur, Foster-Miller, Inc., PCT Appl. WO 96/00752 (1996).
96. A.M. Adur and L.J. Bonis, «PET–LCP Compatibilized Alloys: A New Unique Development», *Future-Pak '94, the Eleventh International Schroeder Conference on Packaging Innovations*, November 16 and 17, 1994, Chicago, IL.
97. P.A. Toensmeier, «PET/LCP Alloy Offers Benefits in Barrier and Downgaging», in *Modern Plastics*, 25 (July 1995).

98. L.M. Sherman, «New Barrier Technologies Enhance Packaging Films and Bottles», in *Plastics Technology*, 41, 17 (December 1995).
99. T. Heiskanen and E. Suokas, «A New Low Processing Temperature LCP with High Mechanical Properties and Suitable for Blending», in *Spec. Polyesters '95: Proceedings*, 49, 27–28 June, 1995, Brussels.
100. M. Harkonen, S. Kuusela, E. Laiho, M. Ora, E. Suokas, and R. Holsti-Miettinen, Neste Oy and Optatech Oy, PCT Appl. WO 95/23063 (1995).
101. E. Suokas and M. Harkonen, Neste Oy, PCT Appl. WO 95/23180 (1995).
102. S.G. James, A.M. Donald, I.S. Miles, and W.A. MacDonald, *High Perform. Polym.*, 4, 3 (1992).
103. A.C. Harvey, R.W. Lusignea, D.M. Baars, D. Bretches, and R.B. Davis, U.S. Patent 4,973,442 (1990).
104. A.C. Harvey, R.W. Lusignea, D.M. Baars, D. Bretches, and R.B. Davis, U.S. Patent 4,939,235 (1990).
105. A.C. Harvey, R.W. Lusignea, J.L. Racich, D.M. Baars, D.D. Bretches, and R.B. Davis, U.S. Patent 4,963,428 (1990).
106. A.C. Harvey, R.W. Lusignea, and J.L. Racich, U.S. Patent 4,966,807 (1990).
107. L.S. Rubin, K.G. Blizard, R.R. Haghighat, and R.W. Lusignea, Foster-Miller, Inc., PCT Appl. WO 92/17513 (1992).

31. Полимерные смеси с наполнителем

Йозеф Каргер-Кочиш

I. Введение

Термопластичные композиты с различными наполнителями и усиливающими компонентами широко применяются в различных областях. Однако не столь хорошо известно, что матрицей многих композитов также является полимерная смесь. Композиты определены как материалы, состоящие из двух или более различных фаз с межфазной границей между ними. Это определение обычно относится к материалам, характеризующимся высоким размерным отношением (например, отношением длины к толщине), и к ним относятся волокна, пластинки и хлопья. Результатом внедрения этих материалов в термопластичные матрицы является улучшение (но, возможно, с внесением анизотропии) механических и тепловых свойств. С другой стороны, наполнители с низким размерным отношением используются в большинстве случаев с целью уменьшения стоимости, и, может быть, даже в ущерб механическим свойствам (прочности и ударной вязкости). Тем не менее, различие между усиленными и наполненными полимерами часто формальное.

Роли матрицы, усиливающего компонента и межфазных границ в композитах хорошо определены. Матрица ответственна за передачу нагрузки от матрицы на усиливающие элементы для распределения нагрузки между ними, для защиты усиливающих элементов против агрессивной среды и для размещения усиливающего материала. Назначение усиливающих элементов — нести нагрузку благодаря их более высокой жесткости и прочности по сравнению с матрицей. Граница (в двумерном случае) или межфазная граница (в трехмерном случае) — пренебрежимо тонкий или конечно тонкий слой, обладающий собственными свойствами и особой ролью в передаче напряжения от матрицы к усиливающим элементам [1].

Смешанные полимеры, обычно присутствующие в матрице в виде тонкой дисперсии, могут выступать в различных ролях: огнезащитный состав, технологическая добавка, поверхностная отделка, ударный модификатор, агент адгезии между матрицей и усилением и т. д. Тем не менее, в большинстве случаев смешение имеет целью

улучшение ударной вязкости композитов или, точнее говоря, достижение желаемого баланса между жесткостью и ударной вязкостью. Принято считать, что характеристики жесткости и прочности связаны с усиливающим материалом, а ударная вязкость — с матрицей; однако это предположение, в общем случае, не оправдывается. Механизмы повышения ударной вязкости весьма сложны, и сюда вовлечены механизмы деформации и разрушения волокон. Следует обратить внимание на большой разрыв между торговой и патентной литературой, с одной стороны, и научной литературой, с другой стороны, в направлениях их интереса к области усиленных полимерных смесей. Лишь ограниченную информацию по этому вопросу можно извлечь из справочников [2–9], несмотря на обилие торговой и патентной литературы (брошюры, буклеты) в этой области.



Рис. 31.1. Факторы, влияющие на механические характеристики усиленных полимерных смесей

Смешение полимера матрицы для применения в термопластичных композициях осуществляется, когда матрица проявляет тенденцию к хрупкому разрушению и/или чувствительность к надрезам. Для хрупкого разрушения благоприятны условия, когда, например, температура намного ниже температуры стеклования T_g , при низком среднем молекулярном весе (МВ), при недостаточной плотности связывающих молекул и при высокой кристалличности. Другими целями смешения являются повышение температуры допустимой деформации (ТДД) и снижение некоторых влияний со стороны окружающей среды (например, поглощения воды). Смешение

также может служить хорошим инструментом для уменьшения стоимости. Последнее по порядку, но не по значению — добавление второго полимера может существенно увеличить граничную адгезию между волокнами и матрицей. Применяя связующие агенты, можно варьировать механические характеристики конкретных композитов. Исходя из сказанного, можно заключить, что смеси часто состоят из полимеров следующих типов: поликонденсационные полимеры, имеющие низкий средний МВ и проявляющие тенденцию к гидролитической деструкции, полимеры с высокой T_g , полимеры с низкой собственной адгезией к усиливающим материалам. Фирменные каталоги, как представляется, подтверждают это заключение.

Механические характеристики усиленных термопластичных смесей зависят от следующих факторов (ср. рис. 31.1):

- а) состав смеси и морфология;
- б) тип и количество усиливающих компонентов;
- в) физическая граница и межфазная граница между матрицей и усиливающим компонентом;
- г) методы и условия переработки;
- д) условия испытаний.

Между пунктами а–г имеется тесная взаимосвязь. Например, как морфология матрицы, так и эффект усиления могут сильно зависеть от технологии, например, в случае литья под давлением. С другой стороны, тип и количество усиливающего компонента диктуют выбор подходящей технологии и условий переработки. В пунктах с а по е на рис. 31.1 перечислены некоторые факторы, связанные с характером матрицы, усиливающего компонента, границы, технологии и испытания. Целью этой главы является обзор производства, структуры, технологии и свойств термопластичных композитов, содержащих различные усиливающие элементы в матрицах из полимерных смесей.

II. Полимерная матрица

Самым слабым местом композитов является либо матрица (которая имеет низкую прочность, низкую пластичность и низкую тепловую стойкость), либо граница (которая имеет плохую адгезию между матрицей и усиливающим компонентом, а также неполное смачивание волокон), либо и то, и другое. Из схемы рис. 31.1 можно заключить, что модификация матрицы будет влиять на граничные свойства (например, при использовании полимерных связующих), а изменения межфазной морфологии могут также влиять на свойства матрицы (например, посредством транскристаллизации в однонаправленном, сплошном, усиленном волокнами композите с высокой объемной долей волокон). В соответствии с этой схемой, улучшение жесткости, прочности, пластичности (ударной вязкости) или тепловой стойкости полимерной матрицы должно способствовать формированию позитивных свойств соответствующих композитов. Сопоставляя это с тем фактом, что именно эти свойства рассматриваются в 65% патентов, относящихся к полимерным смесям и сплавам (в том числе 38% патентов касаются высокой ударной прочности,

11% — прочности на растяжение, 8% — жесткости и модуля и 8% — ТДД), можно утверждать, что смешение подогревает развитие термопластических композитов. Эта величина (65%) может даже увеличиться, если в нее включить аспекты обрабатываемости и улучшения прочности сварных швов (18%) [10].

Матрица усиленных полимерных смесей часто состоит из следующих компонентов: полиамида (ПА), полиэтилентерефталата (ПЭТ), полибутилентерефталата (ПБТ), полифениленсульфида (ПФС), поликарбоната (ПК), полифениленоксида (ПФО), акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров (АБС), полиоксиметилена (ПОМ) и полипропилена (ПП). Заметим, что многие из этих полимеров производятся поликонденсацией (и, следовательно, имеют низкий молекулярный вес) и/или являются материалами, чувствительными к надрезу (например, ПА, ПК, ПБТ), тогда как другие имеют плохую холодную ударную прочность (например, гомополимеры ПП).

Компатибилизация и влияние морфологии на механическую реакцию смесей не рассматриваются в этой главе; подробно эта тема раскрыта в главах 15, 16, 17 и 23. Здесь будет достаточно указать, что морфология смеси и граничная адгезия между компонентами смеси играют критическую роль. Различные полимеры (как обладающие, так и не обладающие реакционной способностью) могут применяться в качестве компатибилизаторов. Реакционно-способные или функциональные модификаторы, реагирующие с функциональными группами матрицы, также могут генерироваться *in situ*. Модификатор часто называют «жестким» или «мягким», в зависимости от того, является ли его жесткость сравнимой или меньшей (как, например, у каучуков), чем жесткость полимера матрицы. Соответственно, смеси обозначаются как сочетания «жесткий–жесткий» или «жесткий–мягкий». Очень хороший обзор промышленных смесей, в том числе торговых наименований, выполнен Утрацким [10, 11].

В некоторых случаях целью смешения является улучшение граничной адгезии между усилителем и матрицей. Смачивание стеклянных волокон (СВ) с высокой полярностью неполярным ПП очень умеренное. Это находит отражение в очень небольших величинах граничной сдвиговой прочности τ_{int} , которые составляют менее одной шестой или одной седьмой от предела текучести (≈ 35 МПа) или сдвиговой прочности ПП. Кроме подбора оптимального размера волокна, другой возможностью является использование полимерных связующих (например, малеинизированного ПП или каучука), которые мигрируют вблизи СВ и повышают τ_{int} [12].

III. Усиливающие наполнители

Пластинчатые или волокнистые материалы как природного, так и искусственного происхождения можно использовать в качестве усиливающих добавок, если их размерное отношение превышает 5. Пластинчатые (тальк, глина, слюда, стеклянные чешуйки) и волокнистые (воластонит, СВ, угольные волокна (УВ), арамидное волокно (АВ)) усилители также часто применяются в сочетании с неполимерными усиливающими наполнителями (стеклянные шарики, стеклянные микропузырьки, коалин, мел) с целью уменьшения анизотропии определенных свойств и избежания связанных с анизотропией проблем (таких как усадка и коробление). Основные свойства

усиливающих добавок имеются в справочниках (например, [13, 14]). Следует обратить внимание на тот факт, что волокна размером от 5 до 20 мкм по своему существу прочнее, чем соответствующие объемные материалы, ввиду того, что вероятность внутренних дефектов материалов значительно уменьшается с уменьшением размера.

Варианты усиления показаны на рис. 31.2. Основные различия между ними связаны с упаковкой и, соответственно, с объемной долей усиливающего компонента ϕ_f . Очевидно, что доля ϕ_f может быть существенно увеличена путем параллельного выстраивания волокон. Однако это усиление обычно связано с возрастанием анизотропии (то есть зависимости ряда свойств от направления). С другой стороны, создание требуемой архитектуры усиления связано со специальными приемами производства и технологии. Трехмерные тканые усиливающие структуры могут производиться, например, с помощью смесевой или плетеной пряжи, в которой как усиливающий, так и матричный полимер присутствуют в виде волокон [1, 15]. Соответствующая текстильная сборка представляет собой несплошную заготовку, в которой усиливающий компонент не смачивается матрицей. Кроме упаковки (то есть ϕ_f), на рис. 31.2 показаны другие варианты усиления, как в случае полной пропитки (например, в виде гранул для литья под давлением или насыщенных, однонаправленных, бесконечных, усиленных волокнами лент) или без такового (в виде несплошных тканых заготовок) [1]. Соответственно, различаются способы переработки и придания формы. Для непропитанных тканых заготовок в производственный цикл должна быть включена стадия консолидации [1, 15].

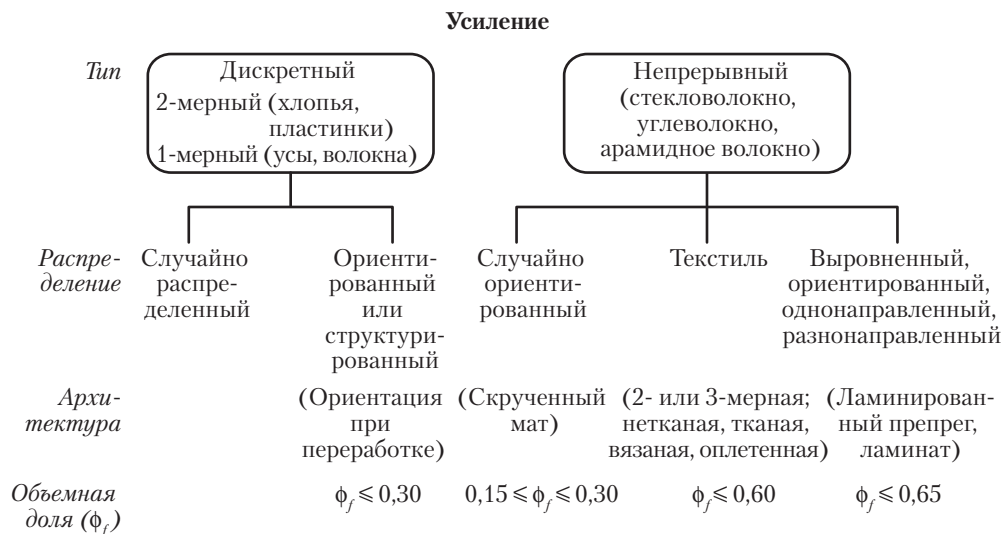


Рис. 31.2. Схематичное представление архитектуры усиления композитов с термопластичной матрицей

Примечание: Однонаправленное, параллельное усиление не рассматривается ввиду его низкой практической значимости

IV. Граница/межфазная граница

Чтобы полностью использовать потенциал матрицы, τ_{int} должна совпадать со сдвиговой прочностью матрицы. В предположении идеальной связи между усиливающим компонентом и матрицей, критическое размерное отношение усилителя должно отвечать силовому балансу между прочностью на растяжение волокна, σ_f и τ_{int} :

$$\left(\frac{1}{d}\right)_{crit} = \frac{\sigma_f}{2\tau_{int}}. \quad (31.1)$$

Полагая для τ_{int} величину 60 МПа (равную сдвиговой прочности матрицы) в смеси СВ–ПА-66 [7] и задав $\sigma_f = 2400$ МПа, можно получить критическое размерное отношение 20. Согласно уравнению (31.1), критическое размерное отношение выше для волокон более прочных, чем СВ. Ввиду неполной смачиваемости, плохой связуемости или эффекта соединения волокон в пучки, реальное критическое размерное отношение оказывается значительно более высоким. Удобным способом определения τ_{int} являются испытания на одноволоконных микрокомпозитах (фрагментация, отрыв микрокапель, вытягивание, протягивание) [16–17] и на однонаправленных, усиленных волокнами, композитных ламинатах (индентирование, сдвиг на коротком бруске, поперечное растяжение и т. д.) [18]. Дальнейшая грубая оценка критического размерного отношения основана на фрактографических данных: критическая длина волокна примерно вдвое превышает максимальную длину вытягивания. Этот метод применяется, в основном, для тестирования композитов, усиленных короткими волокнами и полученных литьем под давлением [19]. Плюсы и минусы различных методик оценки τ_{int} [20] выходят за рамки этой главы.

Для улучшения адгезии между матрицей и волокнами поверхность последних подвергается обработке грунтовкой или связующими агентами [21]. Функционализированные (реакционно-способные) силаны, которые могут реагировать и с матрицей, и с волокном, являются особенно эффективными [7, 21]. На рис. 31.3 показана хорошая связь между ПБТ и СВ. Здесь следует подчеркнуть, что граничные свойства очень чувствительны к температуре, влажности и частоте нагружения. Поэтому широко применяемый фрактографический метод может давать некорректные результаты. Выбором подходящего режима нагружения и температуры можно для одного и того же компаунда получить хорошее и плохое соединение.

Имеется еще один аспект, которого стоит здесь коснуться: влияние морфологии границы. В кристаллических полимерах и соответствующих смесях усиливающий компонент может действовать как гетерогенный инициатор и вызывать транскристаллизацию [22–24]. Существенной предпосылкой транскристаллизации является присутствие большой плотности активных центров на поверхности подложки (то есть наполнителей, усиливающих компонентов). Близко расположенные центры препятствуют боковой экспансии сферолитов, которые вследствие этого вынуждены расти в одном направлении, а именно перпендикулярно поверхности подложки (ориентированная кристаллизация или ориентированный

рост). Поскольку плотность центров на поверхности подложки выше, чем в объеме полимера, возникает цилиндрическая морфология. Транскристаллизация, однако, имеет место только в спокойном расплаве (например, при консолидации горячим прессованием), что редко встречается в производстве композитов. Более того, СВ не стимулируют транскристаллизацию без специальной обработки. Если вязкость смеси отличается от вязкости усиливающего компонента во время переработки, что почти всегда имеет место, то вблизи волокна возникает локальное сдвиговое поле. Это может вызывать рядовую генерацию центров, провоцирующую цилиндрический рост [22, 25]. Наличием цилиндрической морфологии, как и транскристаллической, часто пренебрегали, так что к соответствующим результатам [26] следует относиться с осторожностью. Присутствие цилиндрической надмолекулярной структуры не ведет к улучшению $\tau_{инт}$, что было показано на примере смесей СВ–ПП [12, 27]. Однако, несмотря на большой научный интерес к этой проблеме, транскристаллизация может оказывать лишь незначительное влияние на функциональные свойства композитов (отметим, что это влияние усиливается при увеличении ϕ_f) даже в смесях кристаллических полимеров с усилением посредством УВ и АВ [22].

Роль межфазной границы можно продемонстрировать на примере современных однонаправленных, непрерывных, усиленных волокнами композитов. В предположении двумерной границы и квадратичной упаковки УВ диаметром 7 мкм, внутренняя граница имеет площадь 2300 и 4000 см²/см³ при $\phi_f = 0,4$ и 0,7, соответственно. Как говорилось в разделе II, состав смеси может оказывать сильное влияние на граничное поведение.

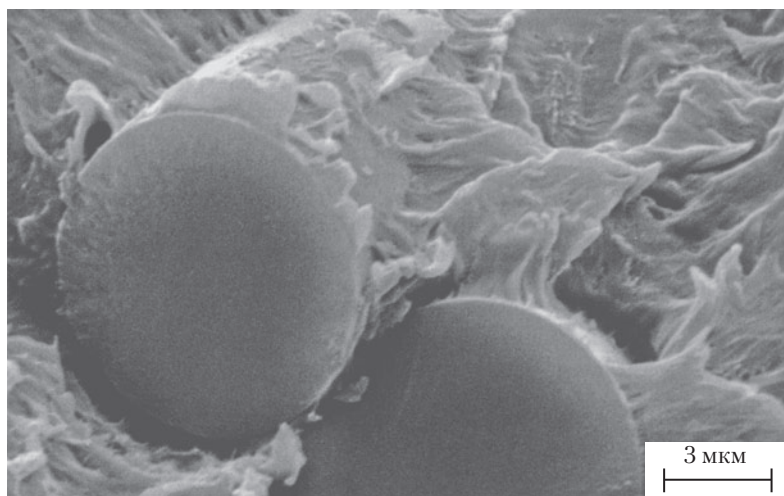


Рис. 31.3. Микрофотография со сканирующего электронного микроскопа (SEM) поверхности усталостного разрушения ПБТ, усиленного связанными СВ (20 %вес., $\phi_f = 0,11$)

V. Смеси с дискретным наполнителем

A. Производство

До недавнего времени на рынке термопластичных формованных композитов доминировали изделия с усилением короткими волокнами (*SFRT*). *SFRT* производятся экструзионным (расплавным) смешением нарубленных волоконных жгутов и термопластических полимеров. Чтобы уменьшить ломку волокон во время составления компаунда, усиливающий компонент часто вводится в расплавленный полимер посредством боковой загрузки. Этот метод также уменьшает эрозию шнека экструдера по сравнению с традиционным методом загрузки через бункер. Размерное отношение усилителя в смешанных в расплаве гранулах составляет от 30 до 60. Поскольку характеристики жесткости и прочности улучшаются при увеличении длины волокон и уплотнении упаковки (то есть с увеличением ϕ_f), именно на них были сосредоточены усилия. Разработано несколько подходов, которые по-прежнему интенсивно используются, в том числе полимеризация *in situ* (ограничивается полиметилметакрилатом и ПА-6), насыщение порошком, покрытие расплавом (аналогично покрытию проводов в поперечной головке) и насыщение расплавом. Однако прорыв был достигнут разработкой метода пултрузии термопластов в середине 1980-х гг. [28].

Длинные (или размера таблетки), усиленные волокнами термопласты (*LFRT*), в которых коллимированные бесконечные волокна полностью смачивались в прессовой расплавной ванне, одноосно ориентировались в стержни диаметром приблизительно 3 мм и крошились после охлаждения [28]. Внедрение вытянутых, натянутых пучков волокон можно также осуществлять через многофильные насадки для литья расплава, или с помощью «барабана» с контролируемой проницаемостью расплава [29].

Длина волокна в компаундах, предназначенных для литья под давлением, составляет примерно 10 мм, а для компрессионного формования — примерно 25 мм. Соответственно, размерные отношения в этих *LFRT* ≈ 1000 и ≥ 2500 . Компаунды *LFRT* поступают на рынок под торговыми названиями *Vertron* (раньше *ICI*, теперь *LNP*), *Celstran* и *Compel* (раньше *Hochst*, теперь *Ticona*), *Vari-Cut* (*Polymer Composites, Inc.*), *Nepol* (*Bo-realis*) и *Pryltex* (*Appryl Composites*). Матрицы *Pryltex* и *Nealid* (*SFRT* от *Borealis*) для компаундов являются смесями, содержащими ПА и ПП. Очевидно, что довольно большая величина ϕ_f ($\phi_f \approx 0,35$) может достигаться при однонаправленной укладке усиливающих волокон в *LFRT*. Чтобы обойти различные патентованные и дорогостоящие технологии производства *LFRT*, предпринимались попытки соединять волокно и матрицу непосредственно в ходе переработки [30, 31]. Стоящая за этим идея слишком наивная, поскольку переработка таблеток *LFRT* сопровождается сильным повреждением волокон и, таким образом, их свойства ухудшаются.

Б. Переработка

Подавляющее большинство термопластичных компаундов, усиленных короткими или длинными волокнами, перерабатываются литьем под давлением. Сохране-

ние длины волокон в течение переработки имеет критическое значение. В соответствии с результатами многочисленных работ, посвященных этой проблеме, ломка волокон происходит вследствие следующих факторов: взаимодействие волокно-волокно; сходящиеся потоки и потоки вокруг острых краев; пространственные ограничения в литнике, экструдере и форме; присутствие частично расплавленной фазы в твердой фазе. Поэтому оптимизация процесса и конструкции формы должны быть направлены на исключение этих факторов [28, 32, 33].

Поскольку истирание волокон происходит, главным образом, в зоне подачи возвратно-поступательного движения шнека литьевой машины, также делались попытки изменить конструкцию шнека и конфигурацию цилиндра [31]. Ломка волокон заметно более интенсивна в *LFRT*, чем в *SFRT*. Тем не менее, остаточное размерное отношение в формованных деталях из *LFRT* в 10–30 раз выше, чем в *SFRT*. Сохранение длины волокон также зависит от матрицы. Отливки из ПА-66, усиленные длинными стекловолокнами (ДСВ), могут давать мономодальное распределение волокон по длинам [34], тогда как в смеси ДСВ-ПП наблюдалось бимодальное распределение [35]. Присутствие кластеризованных СВ в отливках из ДСВ-ПП указывает на некоторое кооперативное движение СВ (например, образование «пучков» или «связок») в процессе литья [36]. Образование пучков можно видеть на поверхности разрушения или на полированных срезах полученных композитов [34, 35, 37]. Напомним, что размерное отношение усиливающего компонента сильно уменьшается при возникновении пучков. Увеличение ϕ_f также ведет к более выраженному разрушению волокон. Основное различие между усилением короткими и длинными волокнами состоит в том, что последние становятся спутанными или собранными в «гнезда». В результате усиливающий компонент остается в скелетной структуре после полировки [28].

Литье под давлением ведет к особому структурированию усиливающих волокон (расположение слоями и ориентация) (рис. 31.4). Волокна выровнены в направлении заполнения формы (НЗФ) на поверхности (*S*), но волокна в центральном слое (*C*) принимают поперечную ориентацию относительно НЗФ [2–4, 28, 34–37]. Объяснение этого ориентационного рисунка дается моделью Рауза [38] и Тадмора [39].

В зависимости от сдвигового и растягивающего компонентов течений, укладка волокон в слои может давать пять и более четных слоев вместо трех при различной ориентации волокон в каждом слое [2]. Распределение волокон по длинам также может изменяться по толщине отливки: средняя длина волокна возрастает от поверхности к срединному слою [2, 34]. В случае кристаллической матрицы связанная с такой матрицей морфология типа «оболочка–сдвиг–ядро» [40] может накладываться на волоконные слои. Поскольку толщины оболочки, поверхности, ядра и срединных слоев не одинаковы, следует сохранять это различие в терминологии. Как расположение в слои, так и ориентация волокон становятся более выраженными при увеличении ϕ_f (рис. 31.4) [2, 4, 34, 35, 37]. Структура укладки волокон не зависит от их размерного отношения. С другой стороны, относительная толщина слоя (C/B , где B — толщина отливки, см. рис. 31.4) и средняя планарная ориентация волокон, описываемая фактором ориентации типа Германса [41, 42], могут быть существенно различными для *SFRT* и *LFRT* при одинаковой ϕ_f .

[2–4, 34, 37]. Это происходит из-за различия сдвиговой и растягивающей вязкости и, таким образом, от профиля фронта течения [2, 36] в расплавах *SFRT* и *LFRT*. Стоит заметить, что определение плоскостной ориентации волокон в *LFRT* усложнено изгибом волокон [19, 34, 37].

Это неординарное структурирование волокна влияет на механические и термические функциональные свойства композитов и, таким образом, должно быть принято в рассмотрение [2, 34, 37, 43]. По этой причине уделяется большое внимание предсказанию поведения волокна и структурно-зависимых эффектов (например, короблению, кручению и т. д.) в литых изделиях [44–47]. Предсказания хорошо работают для компаундов *SFRT*, но менее достоверны для *LFRT*. Стоит отметить, что *LFRT*, полученные непосредственным смешением, можно использовать для процессов экструзионно-раздувного формования [48]. Горячее прессование компаундов *LFRT* будет рассмотрено ниже при описании термопластов, усиленных стеклянными матами (CMT).

В. Свойства и их предсказание

1. Механические свойства. Жесткость, прочность и ударная вязкость — все эти свойства зависят от размерного отношения и ориентационного распределения волокон. Наиболее изученные случаи — это случаи, когда либо все волокна ориентированы одинаково, то есть вдоль (L) или поперек (T) оси приложения нагрузки, либо они имеют случайное распределение. На рис. 31.5 показано, как изменяются нормированные величины жесткости [49], прочности [50] и ударной вязкости [51] в зависимости от размерного отношения для ПП, усиленного однонаправленными, не-непрерывными СВ при $\phi_f = 0,13$ [52]. Этот рисунок подчеркивает чувствительность прочности и ударной вязкости на изменение отношения l/d . Второй урок из данных рис. 31.5 состоит в том, что следует находить компромиссное размерное отношение, если целью является получение сбалансированных механических характеристик. Когда волокна не выровнены в плоскости, предсказать модуль Юнга можно на основе теории сдвигового запаздывания, развитой Коксом (Cox) [49] и модифицированной Кренчелем [53], путем рассмотрения ориентации волокон по уравнению:

$$E_c = \eta_0 \eta_1 \phi_f E_f + (1 - \phi_f) E_m, \quad (31.2)$$

где η_0 и η_1 — факторы ориентации и эффективности длины, соответственно, а E_c , E_f и E_m — модули Юнга композита, волокна и матрицы, соответственно. Это модифицированное описание правила смешения хорошо работает для гантелей, полученных одногнездным литьем под давлением, используемых обычно для стандартного определения свойств растяжения [54–56]. Широко распространенным является альтернативный подход, в основе которого лежит уравнение Халпина–Цаи [57], которое использует аналогию с ламинированными композитами. В литературе имеются хорошие обзоры этой проблемы [43, 58–60].

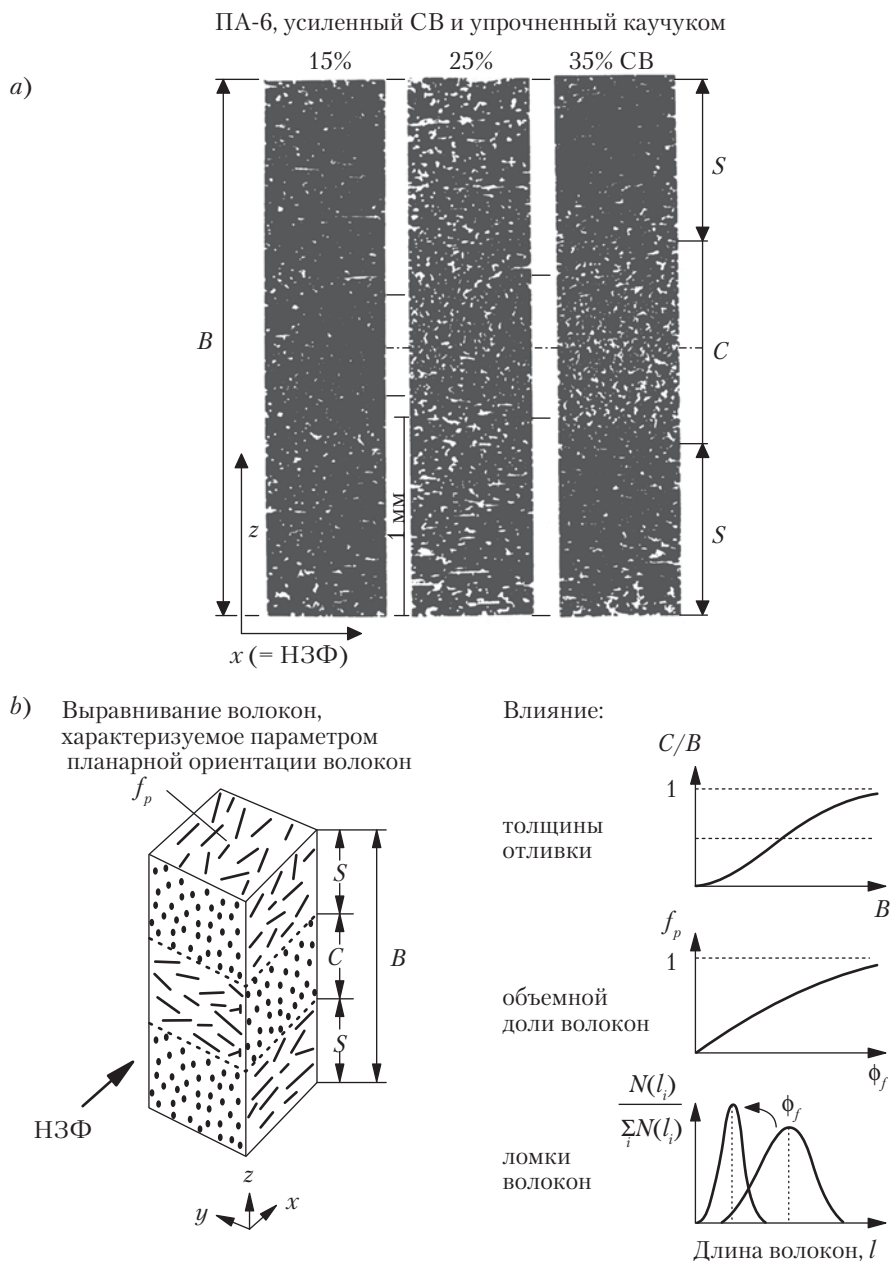


Рис. 31.4. а) Слойная укладка волокон в зависимости от ϕ_f для ПА-6, усиленного КСВ и упрочненного каучуком

Примечание: 15, 25 и 35 %вес. СВ относятся к $\phi_f = 0,073, 0,129$ и $0,193$, соответственно.

б) Микроструктурные параметры компанудов $S(L)FRT$ показаны схематически

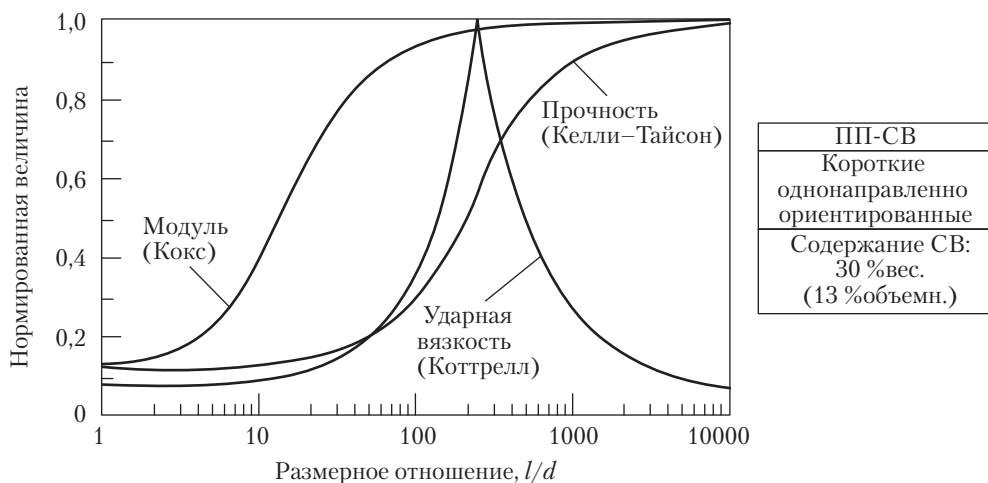


Рис. 31.5. Предсказанные нормированные величины жесткости (Кокс, модуль [49]), прочности (Келли-Тайсон [50]) и ударной вязкости (Коттрелл [51]) в зависимости от размерного отношения для композитов ПП, усиленных однонаправленными, короткими СВ при содержании усиливающего компонента 30 %вес. ($\phi_f = 0,13$) [52]

Прочность σ_c композитов, усиленных ориентированными короткими волокнами, была определена Келли и Тайсоном [50, 61] как

$$\sigma_c = \sum_{l_i < l_{crit}} \frac{\tau_{int} l_i \phi_{f,i}}{d} + \sum_{l_j > l_{crit}} \sigma_f \phi_{f,j} \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_j}\right) + \sigma'_m (1 - \phi_f), \quad (31.3)$$

где $\phi_{f,i} + \phi_{f,j} = \phi_f$; l_i и l_j представляют до- и надкритические популяции длин волокон, соответственно, а σ'_m — напряжение в матрице при разрушении композита. Уравнение (31.3) также можно переписать с учетом ориентации волокон, как это сделано в уравнении (31.2), путем введения η_0 . Такое описание хорошо работает для композитных гантелей, полученных одnogнездным литьем под давлением, включая усиленные смеси [54, 55].

Согласно модели Коттрелла [51], максимальная ударная вязкость достигается, когда длины всех ориентированных волокон равны критической длине l_{crit} . Это соответствует другим предсказаниям [61]. Тем не менее, ударная вязкость композитов, усиленных короткими волокнами, предсказывается с трудом, в особенности, композитов со структурированными волокнами и матрицами из полимерных смесей. Причиной этого является тот факт, что механизмы диссипации энергии, связанные с волокнами (например, нарушение связи, вытягивание, разрушение; см. рис. 31.6), могут запускать или сдерживать аналогичные механизмы, связанные с матрицей. На рис. 31.7 показано взаимодействие между механизмами разрушения волокон и матрицы: крэзинг матрицы заканчивается сдвиговым течением вследствие вытягивания волокон, общим результатом чего является улучшение ударной вязко-

сти. С другой стороны, ударная прочность может уменьшиться, потому что пластичность (то есть максимальная величина деформации) существенно снижается при усилении [62]. Концентрации напряжения на концах волокон, на пересечениях волокон и несмачиваемых участках также могут вести к уменьшению ударной вязкости в зависимости от того, будут ли эти эффекты компенсированы деформацией матрицы. Если напряжение не перераспределяется за счет деформации матрицы и поврежденная зона увеличивается, то ударная вязкость может падать. В упрочненных, армированных системах, таких как усиленный СВ ударопрочный полистирол (УПС) [63], разрушение матрицы все более и более ограничивается с увеличением ϕ_f . При изучении влияния концов волокон путем использования волокон различного диаметра при одинаковой загрузке усиливающего компонента было найдено, что как оптимальная жесткость, так и оптимальная ударная вязкость отвечают определенному диаметру волокон и, таким образом, размерному отношению [64].

Этот сценарий еще больше усложняется из-за межфазных эффектов. Напомним, что l_{crit} уменьшается с увеличением τ_{int} (ур. 31.1), что часто встречается в усиленных полимерных смесях. Преимущественное смачивание или капсулирование усиливающего компонента одним из компонентов смеси — частое явление (см. ниже). Поверхность разрушения упрочненного, усиленного ПА демонстрирует, например, вытягивание с оболочкой [6, 65]. Это было объяснено с помощью допущения о том, что сдвиговая прочность матрицы становится меньше, чем τ_{int} , из-за модификации каучуком [65]. С другой стороны, Гэйманс [6] отнес это оболочечное вытягивание к проявлению кавитации. Эта интерпретация может также относиться к наблюдаемой зависимости от частоты нагружения. Однако некоторое влияние преимущественного смачивания невозможно исключить. Сообщалось, что адгезия между СВ и кристаллической матрицей возрастает с увеличением содержания аморфного компонента матрицы [27], что определенно имеет место при упрочнении каучуком. Моделирование ударной вязкости является очень сложной проблемой и, в отличие от моделирования жесткости и прочности, она совершенно не решена.

2. Разрушение и усталость в связи с микроструктурой. Ориентация волокон также влияет на ударную вязкость. Структурирование волокна следует рассматривать как средство повышения ударной вязкости изделий, полученных литьем под давлением. Ударная вязкость часто оценивается методами механики разрушения, которые рассмотрены в главе 20 этой книги. Фридрих показал [66], что ударная прочность $SFRT$, измеренная по фактору критической интенсивности напряжения, может быть оценена с помощью концепции микроструктурной эффективности по уравнению:

$$K_{C,c} = MK_{C,m} = (a + nR)K_{C,m}. \quad (31.4)$$

Здесь $K_{C,c}$ и $K_{C,m}$ — ударная прочность композита и матрицы, соответственно; M — параметр микроструктурной эффективности; a — фактор напряженного состояния матрицы; n — отношение энергия/поглощение; R — параметр эффективности усиления. Первоначально R включал влияние послойной укладки волокон, ориентации

и ϕ_f [66]. Позже в него было включено размерное отношение и распределение размерных отношений (то есть влияние концов волокон [34]), и уравнение приобрело более общий вид [2, 34]:

$$R = \sum_i T_{rel,i} f_{p,eff,i} \phi_{f,i} \left(\frac{l}{d} \right)_{equ,i} \frac{(l/d)_{n,i}}{(l/d)_{m,i}}, \quad (31.5)$$

где $T_{rel,i}$ — относительная толщина i -го слоя, нормированная на толщину образца (B ; рис. 31.4); $f_{p,eff,i}$ — эффективная ориентация i -го слоя, рассчитанная по зависимости функции планарной ориентации f_p от $f_{p,eff}$ введенной Фридрихом [66]; $\phi_{f,i}$ — объемная доля волокна в i -м слое; $(l/d)_{equ,i}$ — эквивалентное размерное отношение в i -м слое; $(l/d)_{m,i}$ и $(l/d)_{n,i}$ — средневесовое и среднечисленное размерные отношения в i -м слое, соответственно. Уравнение (31.5) учитывает эффекты структурирования волокон (укладку в слои и ориентацию относительно пути трещины), обогащение или истощение усиливающего компонента, вызванное формованием, и размерное отношение (нарушенное переплетением и изгибом), а также его распределение (влияние концов волокна). Эмпирический характер R обусловлен тем фактом, что составляющие его члены взаимозависимы (рис. 31.4, b), но в уравнении (31.5) они считаются независимыми параметрами.

Этот эмпирический подход был использован для описания поведения при статическом и динамическом разрушении многих композитов, усиленных короткими и длинными волокнами, включая композиты с матрицами из смеси полимеров [2–4, 34, 35, 37, 43, 66]. Кроме того, эта концепция микроструктурной эффективности показала свою полезность для описания распространения усталостных трещин (РУТ) (глава 27) в $S(L)FRT$ [2–4, 19, 35, 43, 67–69], упрочненном каучуком ПА-6 [67], и в компатибилизированных матрицах ПА-66–ПП [69]. Эта концепция была также рекомендована для решения задач конструирования [70]. На основе подхода микроструктурной эффективности удалось оценить даже реакцию РУТ в упрочненном каучуком ПА-6 [67] — величину, которую иначе экспериментально определить невозможно из-за наложения процесса ползучести.

Г. Модификация свойств

1. Полимерные межфазные добавки. Граничная (между СВ и ПП) сдвиговая прочность τ_{int} очень низка (между 5 и 8 МПа [12, 16, 27]), так как поверхностное натяжение у ПП ниже, чем таковое у СВ, что ведет к плохой смачиваемости. Кроме того, кристаллизация вызывает некоторое «разувлажнение» вследствие усадки [12, 27]. Наконец, поверхность СВ сама по себе не имеет мест для механического зацепления. Перспективный способ улучшения τ_{int} — применение связующих агентов, называемых также «стимуляторами адгезии», которыми обычно бывают привитые полиолефины и эластомеры. Среди этих агентов ПП, привитой малеиновым ангидридом или акриловой кислотой (ПП- g -МА и ПП- g -АК, соответственно), привитые этилен-пропиленовые каучуки (ЭПР- g -МА), функционализированные блок-

сополимеры стирол-этилен-бутилен-стирол (СЭБС-*g*-МА) и им подобные. Такие функционализированные полимеры сейчас коммерчески доступны от различных производителей (например, *Uniroyal Chemical*, *Exxon*, *Shell*, *DuPont*). При использовании этих полимерных связующих τ_{int} между СВ и ПП может возрастать до 18–20 МПа [12, 27]. Полимерные связующие также нашли применение в термопластах с пластинчатыми усиливающими компонентами [71].

В табл. 31.1 представлены основные механические свойства систем КСВ–ПП и ДСВ–ПП с и без полимерных связующих. Данные табл. 31.1 показывают, что жесткость не изменяется в зависимости от размерного отношения или связующего [72]. Напротив, величины прочности показывают сильную зависимость от них. Изменение ударной прочности по Изоду с изменением размерного отношения хорошо выражено; однако связующее оказывает негативное влияние на ударную вязкость из-за ограничения деформации матрицы. Обратите внимание, что ударная прочность по Изоду в пять раз выше у ДСВ–ПП, чем у КСВ–ПП [72]. Удивительно, что ударная вязкость ДСВ–ПП проявляет тенденцию к увеличению с уменьшением температуры (табл. 31.1). В другой статье, в которой сравнивалась реакция динамического разрушения КСВ–ПП и ДСВ–ПП, подобное значительное различие в энергии инициирования разрушения наблюдалось между усиливающими компонентами КСВ и ДСВ. Наконец, энергия разрушения не изменяется с температурой в широком интервале от -40 до $+60$ °С. Это было объяснено развитием крупной зоны разрушения, контролируемой структурированием волокон и деформацией матрицы (последнее было отнесено к влиянию адиабатического расширения [73]).

Таблица 31.1. Влияние длины волокон^а и полимерного связующего^б на основные механические характеристики ПП^с, усиленного КСВ и ДСВ

Свойство	Единицы	Стандарт (ISO)	Короткие промышленные стекловолнока (КСВ–ПП)	Длинные стекловолнока (ДСВ–ПП)		
				Без связующего ^{*д}	С 5 %вес. связующего ^{*д}	Промышленные
Прочность на разрыв	МПа	527	85	69	107	123
Модуль растяжения	ГПа	527	9,3	8,6	8,6	9,1
Предельное удлинение	%	527	1,7	1,4	1,8	2,1
Прочность на изгиб	МПа	178	131	131	173	199
Модуль на изгиб	ГПа	178	8,1	8,5	7,9	8,2
Предельный прогиб	%	178	2,3	2,7	2,8	3,1
Ударная вязкость по Изоду. Энергия	кДж·м ⁻²	180				
23 °С			7	33	24	27
–30 °С			6	41	29	37

^а Диаметр = 17 мкм.

^б ПП-*g*-МА; *Polybond* 3002.

^с При таком же объемном содержании волокон: $\phi_f \approx 19$ %об. = 40 %вес.

^д *Примечания:* Среднечисленная длина волокон компаунда ДСВ–ПП (*) составляла примерно 1 мм; промышленные КСВ–ПП и ДСВ–ПП произведены фирмой ICI (*Procom GC 40H252* и *Verton MFX 7008*, соответственно) [72].

Анализ сигналов акустической эмиссии доказал свою полезность для установления различия между механизмами, связанными с разрушением волокон, и для определения последовательности разрушения [74, 75]. С помощью акустической эмиссии было продемонстрировано, что очень высокая ударная прочность одного компаунда ДСВ–ПП возникла благодаря смещению механизмов разрушения от ломки волокон к вытягиванию волокон [74].

При добавлении третьего эластомерного компонента в бинарную смесь ПП-*g*-АК со слюдой ударная вязкость увеличивалась или уменьшалась в зависимости от того, была ли слюда капсулирована эластомером [76]. Капсулирование стеклянных шариков (СШ) функционализированным каучуком (СЭБС-*g*-МА) в матрице из ПП увеличивало удельную существенную (*essentials*) работу разрушения, но сильно уменьшало несущественную (*nonessentials*) составляющую работы и, таким образом, стойкость к распространению трещины [77].

Следует заметить, что эффективность полимерного связующего выше, если он со-кристаллизуется с полимером-матрицей [78]. Результаты, достигнутые с привитым ПФС в различных композитах ПП, судя по всему, поддерживают этот вывод.

2. Компатибилизаторы. Привитые или блок-сополимеры широко используются как компатибилизаторы в усиленных полимерных смесях. Движущая сила смешения ПП с ПА в том, что ПП дешевле и имеет низкую плотность, низкое поглощение воды и хорошую стойкость к растворителям и химикалиям. С другой стороны, ПА имеет высокую ТДД, прекрасную стойкость к маслам, высокую ударную вязкость и хорошо окрашивается. В сочетании ПП с ПА слабые свойства обоих компонентов можно исключить и получить смесь с превосходными функциональными свойствами, в особенности для применений в автомобильной промышленности [79]. Однако как улучшить плохую совместимость ПП с ПА? Этого можно достичь введением различных полимерных компатибилизаторов. Их влияние на смеси, усиленные СВ, сильно зависит от состава смеси. Если полимер матрицы — ПП, то ПА, как меньший компонент, капсулирует СВ [80], так что влияние компатибилизаторов будет несущественным [79]. С другой стороны, если матрица состоит из ПА, то домены ПП и СВ диспергированы по отдельности. В этом случае добавлением компатибилизаторов может быть достигнуто улучшение свойств [81, 82]. Капсулирование или преимущественное смачивание одним из компонентов смеси контролируется термодинамически или кинетически. Это можно проиллюстрировать на хорошо спланированной серии испытаний [80].

Очевидно, что размерный тип СВ (совместимых с ПП или ПА) определяет механические свойства смесей ПП–ПА. Для получения оптимальных функциональных свойств размеры СВ должны соответствовать матричному полимеру [83–85].

3. Модификаторы ударостойкости. Ударная прочность полимеров определяется типом и морфологией полимера диспергированной фазы. Ее можно достичь либо химическим путем (через сополимеризацию), либо физически (смешением в расплаве), либо сочетанием указанных способов (реакционным смешением). Упрочненный каучуком ПА-6 может также производиться добавлением сополиме-

ра бутадиен-акрилонитрил с аминными концевыми группами (АБАН) к анионно-полимеризуемому ϵ -капролактаму. Такая полимеризация *in situ* может сочетаться с пултрузионным процессом. Во время пултрузии непрерывные СВ смачиваются преполимером до завершения полимеризации. Этим способом, который также подходит для производства ПА-6, усиленного ДСВ, последний смачивается гораздо лучше, чем при пропитке в расплаве. Кроме того, было найдено, что адгезия между СВ и матрицей усиливается в присутствии модификатора АБАН (который превращается в диспергированную фазу благодаря фазовой сегрегации) [86].

Уже на ранних этапах стало понятно, что хороший баланс между ударной прочностью и жесткостью при сохранении ценовой эффективности может быть достигнут использованием наполненного [87] и усиленного пластинками (например, слюды, талька), упрочненного каучуком ПФС. Эти компаунды в наибольшей степени отвечают требованиям автомобильной промышленности. Наполнитель либо покрывается оболочкой из каучука, либо диспергируется отдельно. Конечная морфология зависит от типа выбранного каучука [88–90]. Этот выбор влияет как на жесткость, так и на ударную вязкость. Капсулирование усиливающего компонента снижает модуль Юнга [91], но увеличивает ударную вязкость. Таким образом, увеличение ударной вязкости может быть достигнуто ценой жесткости и обратно [92], что является известным эмпирическим правилом.

Для усиленных смесей на основе ПП (например, ПП–каучук с или без функционализации) повышение прочности и снижение ударной вязкости наблюдалось при использовании функционализированных модификаторов (например, ПП-*g*-МА, ЭПР-*g*-МА). Это было объяснено локальным обогащением модификатором областей вблизи СВ, что влияет на процесс вытягивания [93]. Напомним, что общее поглощение энергии может быть уменьшено, если вытягивание не сопровождается эффективным перераспределением напряжения посредством различных деформационных процессов в матрице (рис. 31.6 и 31.7).

Успех рынка усиленных волокном, упрочненных каучуком полимерных смесей связан с хорошим сочетанием жесткости, прочности, ударной вязкости и поведения в окружающей среде, которого можно достичь, применяя комбинацию эластомера с волокном вместо использования только волокна [59]. Величина ϕ_j , отвечающая оптимальной ударной вязкости, обычно ниже для упрочненной системы, чем для чистого полимера. Это различие является ясным указанием на конкуренцию между поглощением энергии волокном и матрицей. На рис. 31.8 показаны зависимости ударной энергии и ударной прочности по Шарпи в зависимости от ϕ_j и от содержания каучука в композитах ПА-66. Данные взяты из литературы [4, 65, 94, 95]. Улучшение ударной прочности зависит также от типа и количества «мягкого» модификатора.

Развитие зоны разрушения в усиленных, упрочненных системах можно исследовать с помощью анализа кривой сопротивления распространению трещины (« K_R –кривая»). Существенной предпосылкой для этого подхода, который хорошо работает как для хрупких, так и для пластичных систем, является то, что в нем имеется возможность определять зарождение и отлеживать рост трещины [95, 96]. В ПА K_R достигает максимального значения при определенных содержаниях СВ и ударного модификатора [95].

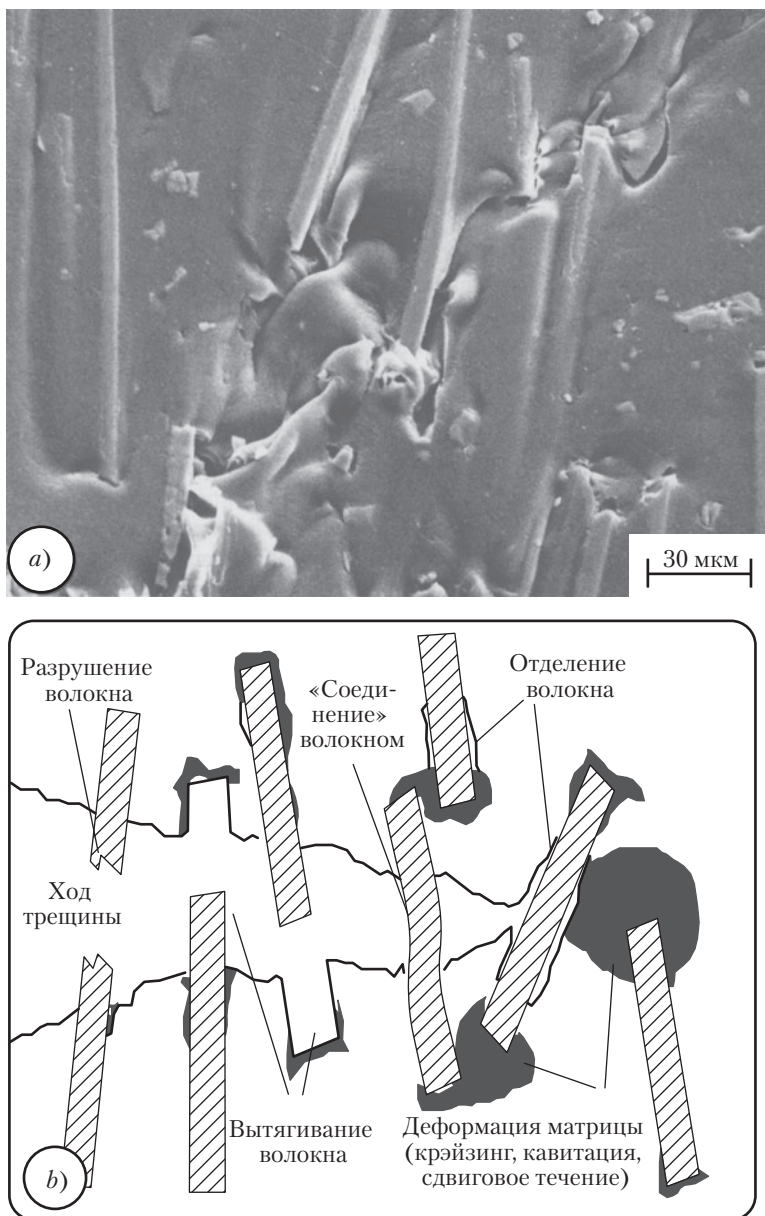


Рис. 31.6. Механизмы разрушения полимерных композитов, усиленных короткими волокнами, в реальности (a) и на схеме (b).

Примечание: на рис. (a) показана вершина трещины в частично нагруженном напряжением образце, вырезанном из компаунда ДСВ–ПБТ, полученного литьем под давлением (содержание СВ 20 %вес., $\phi_f = 0,11$ и $T = 60^\circ\text{C}$)

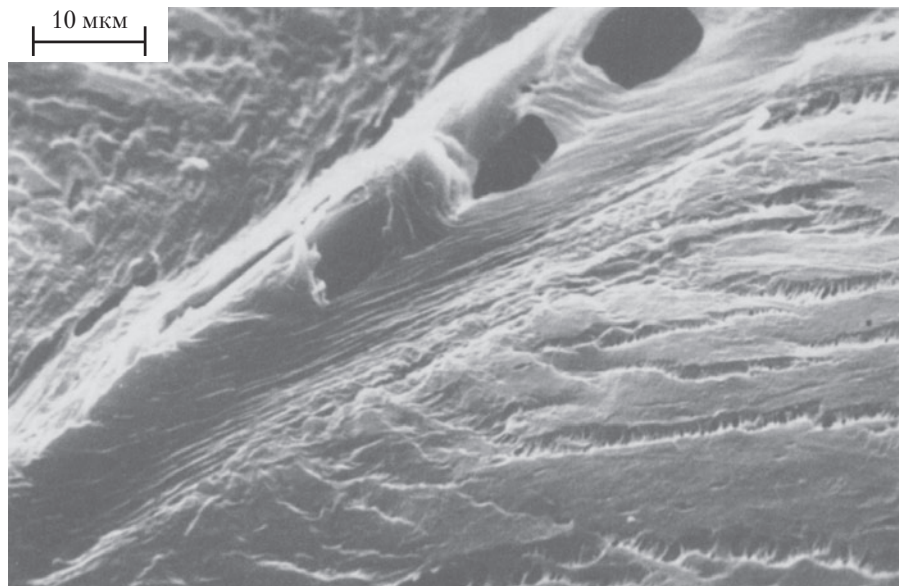


Рис. 31.7. Вытягивание волокна в упрочненном каучуком композите ПА-6

Примечание: Эта фотография представляет поверхность частично нагруженного напряжением сжатия образца при $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$

В табл. 31.2 сравниваются механические и тепловые свойства чистого, упрочненного каучуком, усиленного СВ и упрочненного и (одновременно) усиленного СВ ПА-66. По данным табл. 31.2 видно, насколько эффективно чувствительность к надрезу чистого ПА-66 снижается при добавлении каучука и/или СВ. Таблица также демонстрирует ухудшение жесткости и прочности при захвате влаги. По уменьшению величин параметров жесткости и прочности, приведенных в табл. 31.2, очевидно, что вода атакует, в первую очередь, граничную область. Выше мы обсуждали влияние преимущественного смачивания и капсулирования. Можно ли использовать эти эффекты для более эффективной защиты границ раздела между матрицей и СВ против гидролитической атаки? Результат недавнего исследования по гидротермальному старению усиленных КСВ компаундов ПБТ с различными каучуковыми модификаторами показал, что эта цель вполне достижима [97].

Введение СВ также вызывает ухудшение ударной вязкости, что было показано для ПК; это ухудшение усиливается с увеличением ϕ_f [66, 95]. Причина этого лежит в особом типе разрушения: пластичный ПК легко отсоединяется от волокон, образуя цилиндрические пустоты, которые внезапно коалесцируют за счет деформации матрицы. Поэтому ПК усиливают СВ специально подобранным размера и с низкой концентрацией (примерно 10 %вес.) и/или смешивают с другими полимерами

типа ПБТ (например, *Xenoy* фирмы *GE Plastics*), ПЭТ и АБС (например, *Bayblend* от *Bayer*). Эти смеси являются комбинациями типа «жесткий–жесткий» в отличие от смесей типа «жесткий–мягкий», которые мы рассматривали выше. Хотя состав этих смесей может варьироваться в полном диапазоне, кристаллический полимер обычно представляет больший компонент состава, если необходимо гарантировать высокие значения ТДД (глава 28). Присутствие в смеси некристаллического полимера может существенно повлиять на кинетику кристаллизации ПЭТ [98], ПБТ или ПА. Кроме ПК, ряд других чувствительных к надрезу полимеров, таких как ПА, также смешиваются с жесткими полимерами, например, с ПФО или АБС. Компаунд ПА-66–ПФО поступает на рынок под названием *Noryl GTX* от фирмы *GE Plastics*. Его жесткость и величины ТДД обычно превосходят таковые для упрочненных каучуком аналогов.

Таблица 31.2. Влияние упрочнения каучуком^а, усиления СВ и относительной влажности^б на основные механические и тепловые свойства компаундов ПА-66^с

Свойство	Единицы	Стандарт (ISO)	Компаунд ПА-66							
			Чистый		УК		Чистый + СВ		УК + СВ	
			сухой	50%	сухой	50%	сухой	50%	сухой	50%
				отн. влажн.		отн. влажн.		отн. влажн.		отн. влажн.
Предел текучести	МПа	527	83	59	50	43	—	—	—	—
Прочность при растяжении	МПа	527	—	—	—	—	208	135	139	94
Модуль при растяжении	ГПа	527	3,0	1,5	2,0	1,2	10	7,5	8,8	6,8
Прочность с разрезом по Шарпи	кДж·м ⁻²	179								
23 °С			6	16	85	110	14	16	25	26
–30 °С			4	3	18	18	14	16	16	16
ТДД	°С	75								
0,45 МПа			235		219		260		259	
1,82 МПа			80		66		254		245	

^а УК.

^б Отн. влажн.

^с Данные основаны на измерениях следующих марок от фирмы *DuPont*: а) *Zytel 101L*; б) *Zytel ST801* (содержит 20 %вес., модифицирован каучуком ЭПДМ); в) *Zytel 70G30HSL* (содержит 30 %вес. СВ в матрице (а)); д) *Zytel 80G33HS1L* (содержит 33 %вес. СВ в матрице (б)).

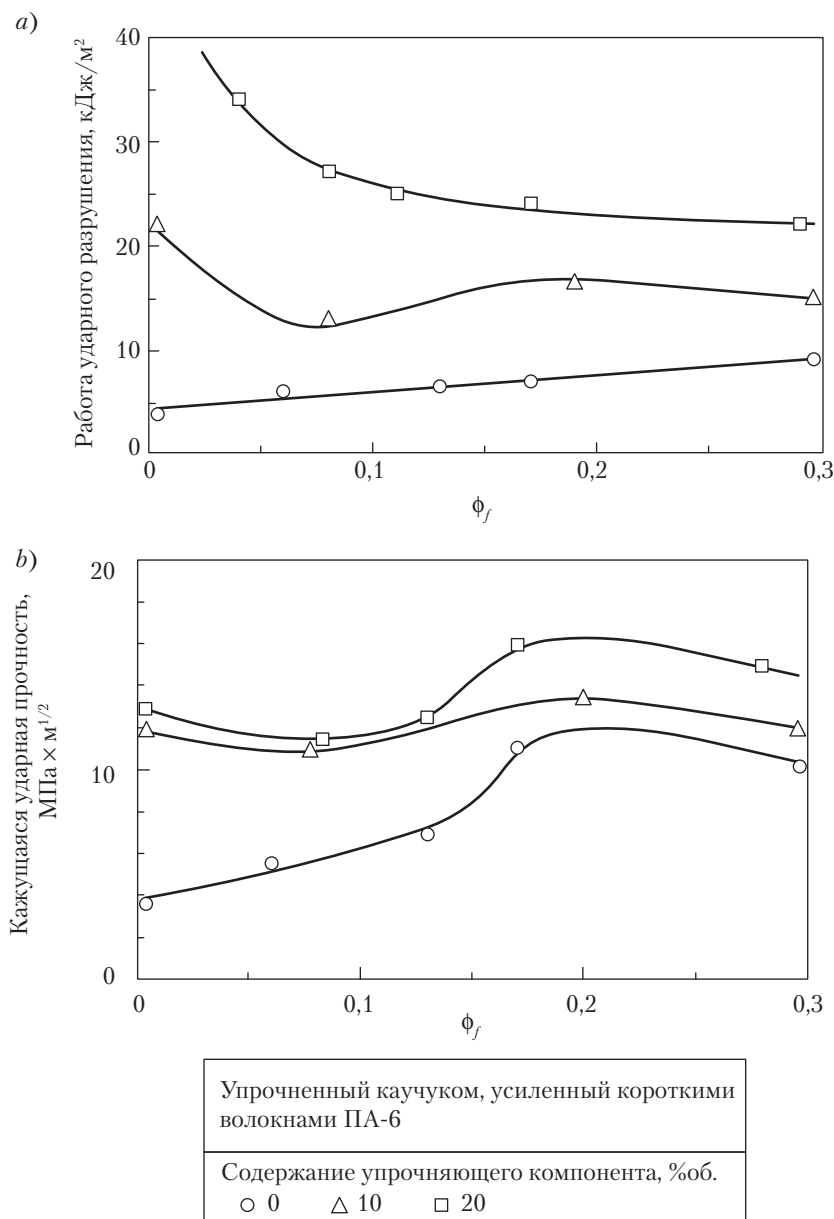


Рис. 31.8. а) — Работа ударного разрушения по Шарпи и б) — ударная прочность в зависимости от содержания каучука и стекловолкна (ϕ_f) для упрочненного каучуком ПА-66 (схематическое изображение) [4, 65, 95].

Примечание: Кажущаяся ударная прочность была рассчитана по максимальной зарегистрированной нагрузке

На рис. 31.9 представлена поверхность разрушения смеси ПА-66–ПФО, усиленной 30 %вес. СВ (торговое название *Noryl GTX*, фирма *GE Plastics*); состав $\approx 50/50$ %вес. На рис. 31.9, *a* отчетливо видно, что полимер диспергированной фазы вызывает сильную кавитацию, за которой следует пластическая деформация связей матрицы между диспергированными частицами (рис. 31.9, *b*). Эти механизмы ответственны за отличную ударную вязкость этой смеси. Благодаря высокой пластичности таких усиленных полимерных смесей, для определения ударной вязкости предпочтительно пользоваться J -интегралом (глава 20). Данный подход применялся к усиленным СВ смесям ПА-66–АБС [99], ПА-66–стирол-акрилонитрил (САН) [100], ПА-66–ПФО [101, 102] и ПК–ПБТ [101, 102]. Члены выражения для J -интеграла, относящиеся к инициированию и распространению разрушения, не подчиняются закону аддитивности (правилу смесей) для неусиленных или усиленных волокнами смесей. Положительное отклонение (взаимное усиление), которое наблюдалось для усиленных смесей, было отнесено к изменению в характере разрушения (сильная сдвиговая деформация) и граничным эффектам [99, 100]. Отметим, что указанные результаты были получены при постоянной величине ϕ_f равной 0,16. С другой стороны, критическое значение J -интеграла значительно уменьшается с увеличением ϕ_f [2, 35, 56]. Можно предсказать, что в будущем альтернативный подход к J -интегралу, а именно метод существенной работы разрушения (глава 20), будет развит для определения ударной вязкости усиленных полимеров. Это предсказание основано на простоте экспериментальной процедуры и сокращении объема данных для указанного метода. Хотя для вязких полимеров подход через работу разрушения в настоящее время получил широкое распространение, лишь предварительные испытания были проведены на усиленных полимерных смесях, конкретно, на усиленных СВ смесях ПА-66–ПП с compatibilizatorом СЭБС-*g*-МА [103]. Следует указать, что применимость и ограничения различных нелинейных методов механики упругого разрушения в настоящее время интенсивно обсуждаются.

VI. Смесы с непрерывными волокнами

Среди композитов с матрицами из полимерных смесей лишь системы с усилением матами достигли промышленного значения к настоящему времени. Листы из усиленных стеклянными матами термопластов (СМТ) впервые появились в начале 1970-х гг. при производстве крупных деталей горячим прессованием [104]. Хотя СМТ производятся с различными матрицами, включая ПП, ПЭТ, ПБТ, ПА, АБС и даже полимерные смеси (такие, как ПП–ЭПР, ПК–ПБТ (СМТ на основе *Xenoy*, производимый под торговой маркой *Azloy* фирмой *Azdel BV*, Голландия) [104–106]), на рынке главенствует СМТ–ПП. С другой стороны, недавние достижения в области термопластичных композитов с различным текстильным усилением являются очень многообещающими [1, 15]. Эти разработки определенно вызовут интерес к композитам с матрицами из полимерных смесей. Поэтому в этом разделе мы рассмотрим иные способы усиления, кроме матов.

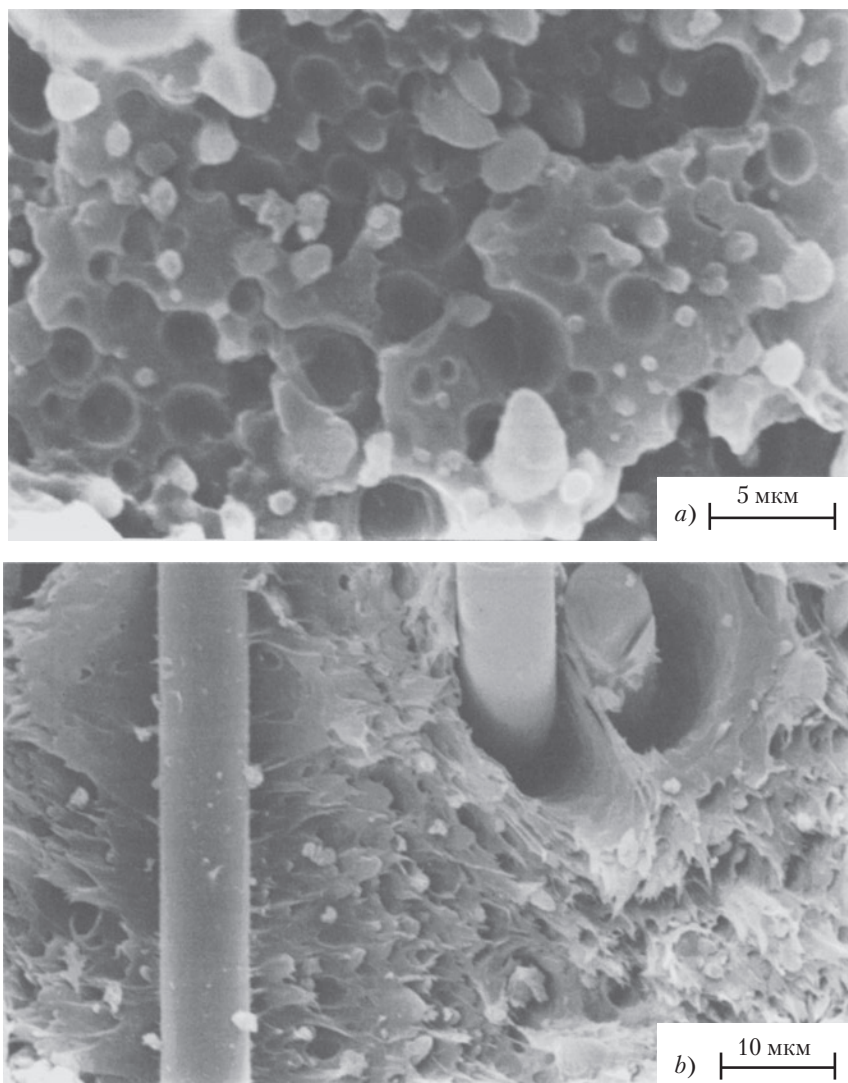


Рис. 31.9. Изображения СЭМ, демонстрирующие (а) структуру диспергированной фазы и (б) вызванный кавитацией механизм разрушения в усиленной СВ смеси ПА-66–ПФО (20 %вес. СВ; *Noryl GTX* от *GE Plastics*)

А. Производство

1. Композиты с упрочнением матами. Изготовление и формирование СМТ происходят отдельно. В технологиях производства листов используется либо насыщение в расплаве (методы «сухой укладки»), либо осаждение суспензии — процессы,

применяемые при изготовлении бумаги (методы «влажной укладки»). Принципы этих двух вариантов схематически показаны на рис. 31.10. Основным достоинством насыщения в расплаве является то, что увлажнение и консолидация (компактизация) композита происходят в один прием. Напротив, в бумагоделательном процессе «материал-носитель» (то есть вода, растворитель) должен быть удален до консолидации листа. Другое различие состоит в том, что бумагоделательный процесс может давать только композиты, усиленные не-непрерывными, длинными СВ (длиной < 30 мм). С другой стороны, методом насыщения в расплаве можно производить СМТ с непрерывными кручеными матами или улучшенные СМТ, содержащие равномерно распределенные слои в качестве усиливающего компонента.

Очевидно, что оба производственных варианта, показанных на рис. 31.10, подходят для производства СМТ на основе полимерных смесей. Составляющие смеси могут добавляться в волоконную или порошковую заготовку бумагоделательным процессом [106, 107]. Сегрегация вследствие различия плотностей между СВ и полимером компенсируется необходимой консистенцией, подобной бритвенной пене, или с помощью подходящих модифицирующих добавок (например, латексного связующего).

Другие варианты производства СМТ отличаются, главным образом способом консолидации заготовки: жидкостное осаждение измельченных жгутов СВ и полимерного порошка [108], игольная перфорация СВ или матов из природного волокна и нетканых слоев ПП [109], перфорация матов из СВ и полимерных штапельных волокон и т. д.

2. Композиты с другими наполнителями. Неконсолидированные заготовки с двумерным или трехмерным текстильным усилением могут производиться переплетением, скручиванием или вязкой смесевой пряжи [1, 15, 110], или прямым переплетением усиливающего компонента и полимерного волокна в прядильной процедуре. Смесевая пряжа из СВ–ПП, СВ–ПЭТ (например, *Twintex* от *Vetrotex*) и другие смеси в настоящее время производятся промышленностью. Смесь СВ–ПП обычно содержит полимерное связующее, так что соответствующую матрицу следует рассматривать как смесь. Путем использования двух или более полимерных волокон или специальных волокон (например, би- или мультикомпонентных волокон) для сплетения с усиливающими волокнами могут разрабатываться различные прядильные архитектуры. После консолидации матрица в соответствующем композите будет представлять собой полимерную смесь. Альтернативные подходы заключаются во влажном или сухом покрытии непрерывного усиливающего волоконного жгута полимерными порошками. Насыщенный полимером жгут может быть также покрыт другим полимером [15, 43, 111]. Покрытый порошком жгут (или «жгутовая заготовка») также может быть частично компактизованным (например, горячей компактизацией, каландрованием). Предварительно компактизованные, усиленные тканым материалом листы также присутствуют на рынке (например, *Twintex* от *Vetrotex*). Усиленные однонаправленным волокном, полностью смачиваемые препреги могут производиться с помощью анионной полимеризации ϵ -капролактама и родственных компаундов *in situ* [86].

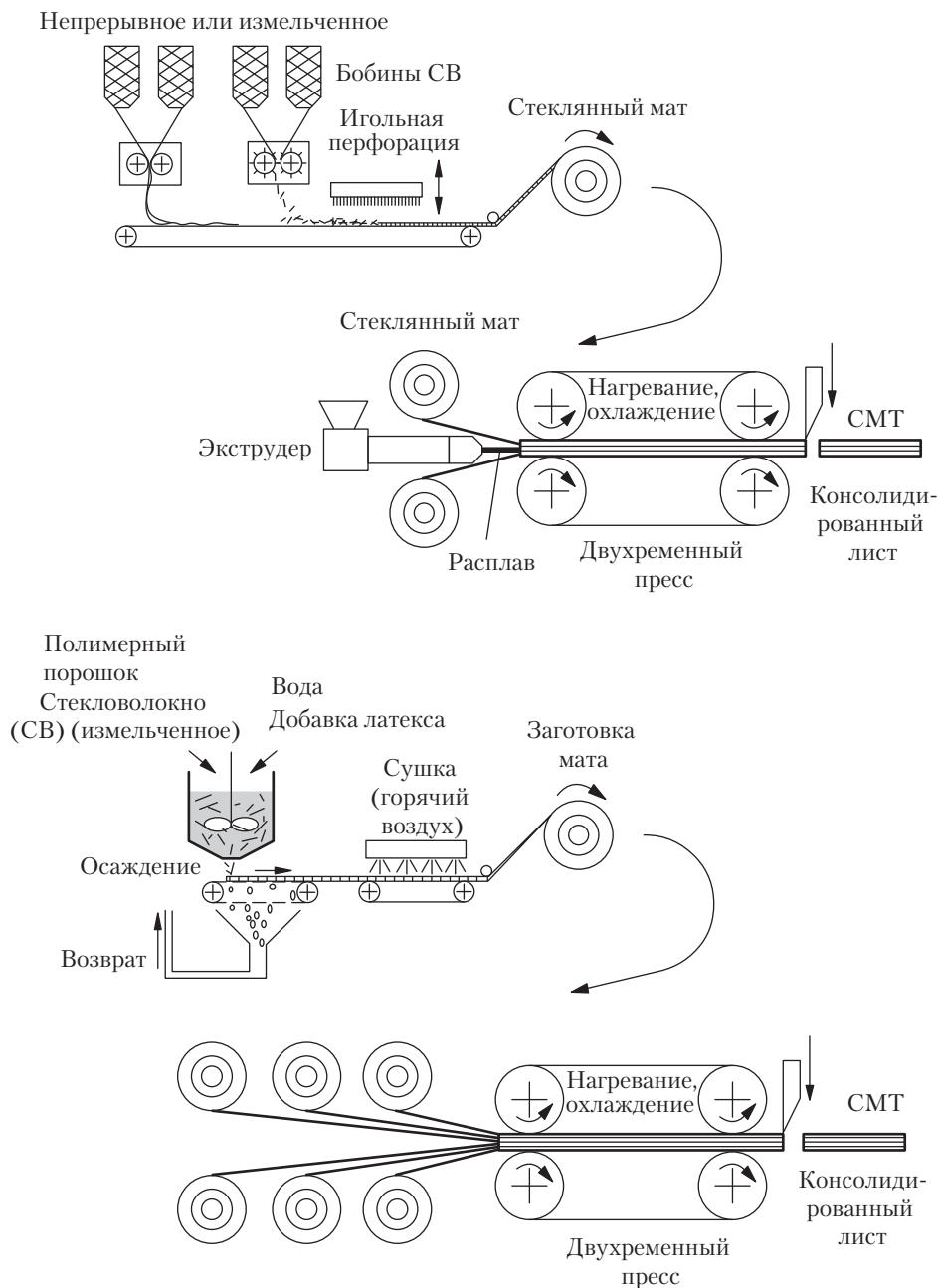


Рис. 31.10. Методы производства листов СМТ посредством (а) насыщения в расплаве и (b) осаждения суспензии; схематическое изображение

Б. Переработка

1. Композиты с упрочнением матами. СМТ–ПФС с усилением кручеными матами или длинными СВ ныне почти исключительно производятся литьем под давлением с дополнительным впрыском. Предварительно нагретые, помещаемые в форму листовые заготовки имеют толщину 3–4 мм, но они меньше на поверхности, чем в конечной части. Быстрое сжатие нагретых заготовок (или их «упаковка») требует высоких давлений (приблизительно 10–30 МПа). С другой стороны, технологический цикл очень короткий (< 40 с) [106].

Недавно разработанные методы прямой переработки исключают этап изготовления консолидированных листов СМТ. Исключение этого шага достигается, однако, ценой длины волокон. Продукция таких оперативных технологий — это композиты, усиленные (случайно распределенными) длинными, не-непрерывными волокнами (например, ДСВ). Хотя во время прессования ДСВ получают случайную ориентацию, и хотя их «посадка» создает скелетную, подобную матам структуру, эти композиты не всегда рассматривают как СМТ. Технология реального времени работает по принципу экструзионного смешения расплава [106, 108, 112] или через насыщение расплава прямым введением жгутов СВ [112, 113]. В последнем процессе, применяемом *Menzolit-Fibron* (Германия), длина волокна может точно контролироваться, что является преимуществом по сравнению с технологиями смешения в расплаве. Благодаря своей экономической выгоде прямые («он-лайнные») технологии составляют серьезную конкуренцию производственным линиям СМТ с сухой или влажной укладкой. Полимерные смеси, в особенности упрочненный каучуком ПФС, часто используются в качестве матричных материалов в этих прямых технологиях с целью улучшения ударной вязкости.

Процесс структурно-реакционного литья под давлением характеризуется высоким инновационным потенциалом. Этот процесс аналогичен литьевому прессованию маловязкого полимера, используемому для термореактивных полимеров: преполимерная смесь с низкой вязкостью закачивается в форму, в которую предварительно загружена усиливающая структура. После увлажнения преполимер полимеризуется *in situ* в нагретой форме. Эта технология реализована в системах *Nyrim* фирмы *DSM* (Голландия) и с ее помощью производятся композитные изделия с матрицами из блок-сополимера ПА [106, 114, 115].

2. Композиты с усилением другими наполнителями. Неконсолидированные тканые заготовки можно компактизовать и придавать им форму с помощью различных дискретных (серийных) или непрерывных методов, например, горячим прессованием, термоформованием, пултрузией, фасонной прокаткой и формованием намоткой нити [1, 43, 116–118]. Технологическая область параметров обычно устанавливается на максимальное смачивание и минимальное содержание пустот. Одни тканые заготовки, например, двумерные вязанные плетения, позволяют достичь высокой вытяжки, а другие обеспечивают получение почти сеточной формы (например, пултрузией плетеной заготовки). Эти технологические возможности пока не применялись к упрочненным полимерным смесям.

В. Свойства и их предсказание

1. Композиты с упрочнением матами. Благодаря присутствию матов в СМТ их свойства отличаются очень большим разбросом, который может достигать $\pm 30\%$. Путем локализации источников акустоэмиссии и применением инфракрасной термографии было показано, что размер поврежденной зоны может достигать 30 мм [74, 112, 119, 120]. Столь крупная поврежденная зона возникает из-за рельефа напряжений и их перераспределения, контролируемого характеристиками матов (например, благодаря «ячеистой» структуре, формируемой прокалыванием и вызванной этим деформируемостью), матрицы (в режиме разрушения) и границы раздела (τ_{int}) (рис. 31.11). Поэтому рекомендуется, чтобы деформация мата соответствовала деформации матрицы, что улучшит ударную вязкость [119, 120]. Этого легко достичь, применяя смеси полимеров.

Механические характеристики смесей СМТ–ПП, усиленных непрерывными кручеными матами, лучше таковых, использующих ДСВ. Различие менее выражено для жесткости и прочности, но очень заметно в отношении к ударной вязкости (ударной поперечной перфорации). Причина этого раскрывается на схеме рис. 31.11. Чтобы получить требуемую ударную вязкость, производители ДСВ–ПП (а также технологи-рецептурщики) часто используют упрочненный каучуком ПФС (в сополимерах или смесях). Кроме того, в составах смесей СМТ–ПП, подходящих для литья под давлением с дополнительным впрыском, также присутствуют полимерные связующие (например, ПП-*g*-МА). То же самое относится к композитам, усиленным матами из натуральных волокон (лен, сизаль, джут) [122].

Основные механические и тепловые свойства СМТ с различными матрицами (но при одинаковых величинах ϕ_p) приведены в табл. 31.3. Стоит заметить, что СМТ обычно содержат менее 40 %вес. усиливающих СВ. Этот предел определяется смазываемостью (содержанием полостей) и упаковкой (случайным распределением); см. также рис. 31.2. Модуль на растяжение смесей СМТ–ПП можно примерно определить с помощью соотношения Кокса–Кренчела (уравнение (31.2) [49, 53]) [52], тогда как для прочности на растяжение справедлива формула Келли–Тайсона (уравнение (31.3) [50, 61]) [123]. Также было показано, что данные по прочности сильно зависят от размеров СВ и, таким образом, от τ_{int} [123, 124]. Томасон с сотр. [124, 125] также успешно оценивали зависимость от направления коэффициентов линейного теплового расширения смесей СМТ–ПП, произведенных методом влажной укладки.

2. Композиты с усилением другими наполнителями. В опытах со сбалансированными и несбалансированными композитами ПП, усиленными ткаными материалами и упрочненными каучуком, было показано, что метод акустической эмиссии является удобным инструментом для оценки размера поврежденной зоны и определения последовательности разрушения [126]. Авторы, всегда подчеркивающие сходство с композитами, усиленными матами, в другом исследовании обнаружили, что последовательность эффективности текстильных уси-

ливающих компонентов следующая: тканый материал > плетеный материал > мат [127].

Влияние размеров СВ и полимерных связующих (таких как ПП-g-МА) было исследовано на композитах ПП, усиленных плетеной стеклотканью ПП, полученных из смесевой пряжи [128–130]. Была найдена сильная зависимость статической и динамической реакции от величины τ_{int} (τ_{int} варьировалась от 7 до 20 МПа).

В случае текстильных усилителей следует обратить внимание на однородность их распределения. В однослойной, «усиленной» вязанием системе, распределение усилителя высоко однородно и проявляет «нулевой» рисунок (то есть типа усилитель–только матрица). Это причина того, что определенное число текстильных слоев необходимо для получения гомогенизированного блока передачи напряжения [131]. Сложение в стопу нескольких вязанных слоев до стадии консолидации ведет, однако, к непланарной усиливающей структуре. Тканые материалы можно считать более или менее планарными усилителями (то есть более или менее двумерными), что неверно для двумерных плетеных [127–131] и, конечно, трехмерных плетеных тканевых материалов. Этот аспект также следует принимать во внимание в модельных опытах.

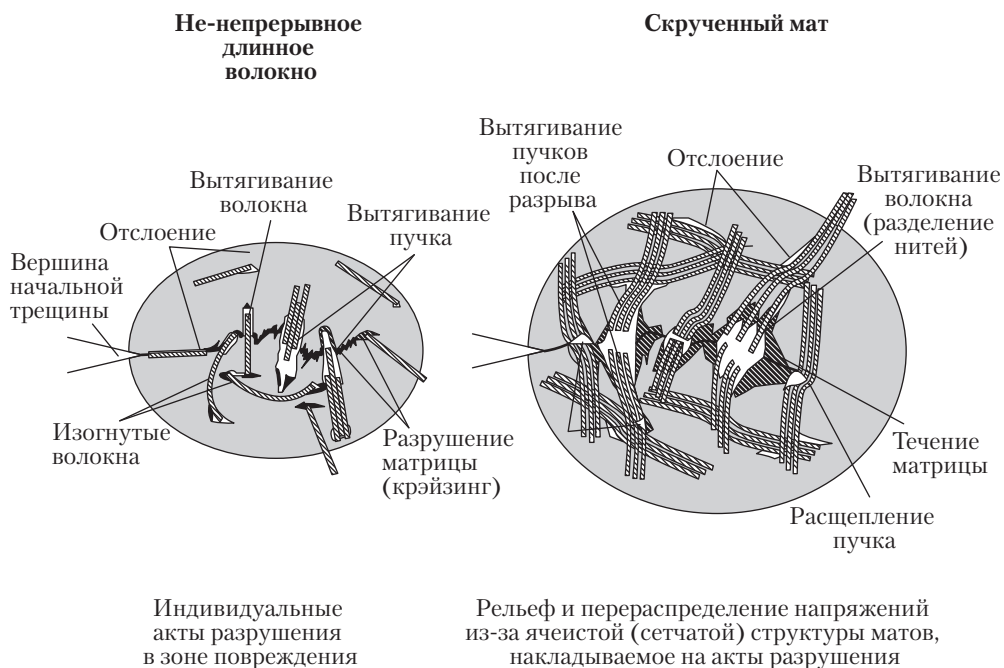


Рис. 31.11. Различие в поврежденной зоне и механизмов разрушения между композитами ПП (СМТ–ПП), усиленными длинными не-непрерывными стекловолокнами (ДСВ) и матами [75]

Таблица 31.3. Влияние свойств полимерной матрицы и содержания СВ матов на основные механические и тепловые свойства СМТ^a

Свойства композита	Единицы	Стандарт (ISO)	Azdel (Матрица: ПП)		Azmet-F (Матрица: ПБТ Valox)	Azloy-F (Матрица: ПК/ПБТ Xenoy)
			P100	PI 12		
Содержание усиливающего компонента	%вес.		40	30	30	30
	%об.		≈13	≈19	≈20	≈17
Прочность на растяжение	МПа	527	95	85	115	120
Модуль при растяжении	ГПа	527	7,0	5,5	6,5	8,0
Прочность на изгиб	МПа	178	160	140	170	165
Модуль изгиба	ГПа	178	5,5	4,5	6,5	6,0
Прочность по Шарпи без надреза при	кДж•м ⁻²	179				
23 °C			120	100	35	65
ТДД	°C	75				
1,82 МПа			165	165	220	180

^a *Примечание:* Azdel производится насыщением в расплаве, тогда как Azmet-F и Azloy-F получены бумагоделательным процессом фирмы Azdel BV. Valox и Xenoy — сорта GE Plastics.

VII. Перспективы и тенденции

Поскольку революционный синтез на металлоценовых катализаторах позволяет осуществлять сополимеризацию олефинов с полярными мономерами [132], можно предсказать, что применение полимерных связующих в полиолефиновых композитах станет менее распространенным. Также можно ожидать, что полимерные смеси, усиленные различными текстильными сборками, займут более значимое место. Лучшая термоформируемость и уменьшение «сквозной просматриваемости» (внешний вид поверхности, открывающий структуру усиления внутри) являются сильными аргументами в пользу использования полимерных смесей. Еще одним обещающим направлением является производство композитов с термореактивными/термопластичными смесями. Уникальная особенность этого метода состоит в том, что термореактивный полимер капсулирует усиливающий компонент и через индуцированную отверждением фазовую сегрегацию становится термопластичным полимером [133]. Эта стратегия капсулирования также может применяться к композитам с пластинчатым усилением. Целью здесь является получение недорогих компаундов с новыми или улучшенными свойствами (например, барьерных систем [134]). Интенсивное развитие также можно предсказать для термопластичных композитов с памятью формы. Память формы в специальных полиуретанах и свя-

занных с ними смесях гарантируется T_g , которую можно задать нужным образом, и при которой модуль падает на два-три порядка величины. Это падение модуля ответственно за упругую память. Неупругая память задается сегментальным движением, благодаря которому можно восстановить даже 400 %-ную деформацию [135]. Следующей областью активных разработок является управление морфологией полимерных смесей с целью получения усиленных микрослойных или микрофибриллярных композитов типа полимер–полимер (см. главы 30 и 33.) Последнее по порядку, но не последнее по важности: принцип нанокомпозитов (распределение органофильных силикатов на наноскопическом уровне) будет распространен на полимерные смеси (в особенности на смеси, содержащие полиолефины).

VIII. Литература

1. J. Karger-Kocsis, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 2, J.C. Salamone (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, p. 1378.
2. J. Karger-Kocsis, in *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials*, K. Friedrich (ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 1989, p. 189.
3. K. Friedrich and J. Karger-Kocsis, in *Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites*, A.C. Roulin-Moloney (ed.), Elsevier Applied Science, Barking, United Kingdom, 1989, p. 437.
4. K. Friedrich and J. Karger-Kocsis, in *Solid State Behavior of Linear Polyesters and Polyamides*, J.M. Schultz and S. Fakirov (eds.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1990, p. 249.
5. G.W. Becker and D. Braun (eds.), *Kunststoff Handbuch*, Hanser, Munchen, 1992.
6. R. Gaymans, in *Rubber Toughened Engineering Plastics*, A.A. Collyer (ed.), Chapman and Hall, London, 1994, p. 210.
7. H.A. Scheetz, in *Nylon Plastics Handbook*, M.I. Kohan (ed.), Hanser, Munchen, 1995, p. 387.
8. C.A. Cruz, in *Plastics Additives: An A–Z Reference*, G. Pritchard (ed.), Chapman and Hall, London, 1998, p. 386.
9. H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 5th Ed., Springer (VDI), Berlin, 1998.
10. L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, Munich, 1990, p. 10.
11. L.A. Utracki, *Commercial Polymer Blends*, Chapman and Hall, London, 1998.
12. F. Hoecker and J. Karger-Kocsis, *J. Adhesion*, 52, 81 (1995).
13. H.S. Katz and J.V. Milewski, *Handbook of Fillers for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
14. S.M. Lee (ed.), *International Encyclopedia of Composites*, VCH Publishers, New York, 1991.
15. K. Friedrich, in *Polypropylene: An A–Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 81.
16. M.R. Piggott, in *Composite Applications*, T.L. Vigo and B.J. Kinzig (eds.), VCH Publishers, New York, 1992, p. 221.
17. J.J. Elmendorp and G.E. Schoolenberg, in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, J. Karger-Kocsis (ed.), Vol. 3, Chapman and Hall, London, 1995, p. 228.

18. L.T. Drzal and P.J. Herrera-Franco, in *Engineered Materials Handbook*, Vol. 3: *Adhesives and Sealants*, ASM International, Materials Park, OH, 1991, p. 391.
19. J. Karger-Kocsis, K. Friedrich, and R.S. Bailey, *Adv. Comp. Mater.*, 1, 103 (1991).
20. M.R. Piggott, *Comp. Sci. Technol.*, 57, 965 (1997).
21. E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agent*, Plenum, New York, 1982.
22. J. Karger-Kocsis and J. Varga, in *Polypropylene: An A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 348.
23. M.J. Folkes, in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman and Hall, London, 1995, p. 340.
24. H. Ishida and P. Bussi, in *Materials Science and Technology*, Vol. 13: *Structure and Properties of Composites*, T.-W. Chou (ed.), VCH, Weinheim, Germany, 1993, p. 339.
25. J. Varga and J. Karger-Kocsis, *J. Polym. Sci.: Part B: Phys.*, 34, 657 (1996).
26. S.F. Xavier, in *Two-Phase Polymer Systems*, L.A. Utracki (ed.), Hanser, Munich, 1991, p. 347.
27. F. Hoecker and J. Karger-Kocsis, *Polym. Bull.*, 31, 707 (1993).
28. J.M. Crosby, in *Thermoplastic Composite Materials*, L.A. Carlsson (ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 1991, p. 139.
29. A. Lutz and T. Harmia, in *Polypropylene: An A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 301.
30. F. Truckenmuller and H.-G. Fritz, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1316 (1991).
31. T. Moriwaki, *Composites A*, 27A, 379 (1996).
32. C.R. Gore, *Comp. Polym.*, 1, 280 (1988).
33. R. Bailey and H.-G. Kraft, *Int. Polym. Proc.*, 2, 94 (1987).
34. J. Karger-Kocsis and K. Friedrich, *Comp. Sci. Technol.*, 32, 293 (1988).
35. J. Karger-Kocsis, in *International Encyclopedia of Composites*, Vol. 5, S.M. Lee (ed.), VCH Publishers, New York, 1991, p. 337.
36. A.G. Gibson, in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman and Hall, London, 1995, p. 71.
37. D.E. Spahr, K. Friedrich, J.M. Schultz, and R.S. Bailey, *J. Mater. Sci.*, 25, 4427 (1990).
38. W. Rose, *Nature*, 191, 242 (1961).
39. Z. Tadmor, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1753 (1974).
40. M. Fujiyama, in *Polypropylene: An A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 668.
41. P.H. Hermans, *Contribution to the Physics of Cellulose Fibers*, Elsevier, Amsterdam, 1946.
42. R.B. Pipes, R.L. McCullough, and D.G. Taggart, *Polym. Comp.*, 3, 34 (1982).
43. A. Savadori and J. Schuster, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 11, J.C. Salamone (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, p. 8326.
44. F. Folgar and C.L. Tucker III, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 3, 98 (1984).
45. J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sargent and P.J. Carreau, *Polymer Processing. Principles and Modeling*, Hanser, Munich, 1991.
46. T. Matsuoka, in *Polypropylene: An A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 233 and p. 859.
47. M. Vincent and J.F. Agassant, in *Two-Phase Polymer Systems*, L.A. Utracki (ed.), Hanser, Munich, 1991, p. 277.
48. M. Thielen, *Kunststoffe*, 84, 1406 (1994).

49. H.L. Cox, *Br. J. Appl. Phys.*, 3, 72 (1952).
50. A. Kelly and W.R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, 13, 329 (1965).
51. A.H. Cottrell, *Proc. Roy. Soc.*, A282, 2 (1964).
52. J.L. Thomason and M.A. Vlug, *Composites A*, 27 A, 477 (1996).
53. H. Krenchel, *Fibre Reinforcement*, Akademisk Forlag, Copenhagen, 1964.
54. J. Denault, T. Vu-Khanh, and B. Foster, *Polym. Comp.*, 10, 313 (1989).
55. T. Vu-Khanh, J. Denault, P. Habib, and A. Low, *Comp. Sci. Technol.*, 40, 423 (1991).
56. K.J. Din and S. Hashemi, *J. Mater. Sci.*, 32, 375 (1997).
57. J.C. Halpin and J.L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 344 (1976).
58. D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
59. M.G. Bader and A.R. Hill, in *Materials Science and Technology*, Vol. 13: *Structure and Properties of Composites*, T.-W. Chou (ed.), VCH, Weinheim, 1993, p. 291.
60. J.R. White and S.K. De, in *Short Fibre-Polymer Composites*, S.K. De and J.R. White (eds.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1996, p. 1.
61. A. Kelly and N.H. MacMillan, *Strong Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
62. L.E. Nielsen and R.F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1994, p. 488.
63. N.-S. Choi and K. Takahashi, *Coll. Polym. Sci.*, 270, 659 (1992).
64. N. Sato, T. Kurauchi, S. Sato, and O. Kamigaito, *J. Comp. Mater.*, 22, 850 (1988).
65. R.S. Bailey and M.G. Bader, in *Proceedings of the Vth International Conference of Composite Materials (ICCM-V, San Diego, 29 July–1 August 1985, W.C. Harrigan, J. Strife, and A.K. Dhingra (eds.), The Metallurgical Society Inc., 1985, p. 947.*
66. K. Friedrich, *Comp. Sci. Technol.*, 22, 43 (1985).
67. J. Karger-Kocsis and K. Friedrich, *J. Thermoplast. Comp. Mater.*, 1, 126 (1988).
68. J. Karger-Kocsis, *Composites*, 21, 243 (1990).
69. T. Harmia, *Polym. Comp.*, 17, 926 (1996).
70. T. Harmia and K. Friedrich, *Th. Appl. Fract. Mech.*, 26, 47 (1997).
71. A.M. Ader, R.C. Constable, and J.A. Humenik, *J. Thermoplast. Comp. Mater.*, 1, 196 (1988).
72. P. Peltonen, E.J. Paakkonen, P.K. Jarvela, and P. Tormala, *Plast. Rubber Comp., Proc. App.*, 23, 111 (1995).
73. J. Karger-Kocsis, *Comp. Sci. Technol.*, 48, 273 (1993).
74. T. Czigany and J. Karger-Kocsis, *Polym. Bull.*, 31, 495 (1993).
75. J. Karger-Kocsis, T. Harmia, and T. Czigany, *Comp. Sci. Technol.*, 54, 287 (1995).
76. W.-Y. Chiang, W.-D. Yang, and B. Pukanszky, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 641 (1992).
77. D.E. Mouzakis, F. Stricker, R. Mulhaupt, and J. Karger-Kocsis, *J. Mater. Sci.*, 33, 2551 (1998).
78. J.F. Feller, A. Guyot, R. Spitz, B. Chabert, and J.F. Gerard, *Comp. Interface*, 3, 121 (1995).
79. L. Setiawan, D. Schonherr, V. Schulze, and J. Siedentopf, *Gummi, Asbest, Kunststoffe*, 47, 708 (1994).
80. D. Benderly, A. Siegman, and M. Narkis, *Polym. Comp.*, 17, 86 (1996).
81. R. Cameron and R.C. Constable, *Polym. Polym. Comp.*, 1, 45 (1993).
82. J.-Y. Wu, W.-C. Lee, W.-F. Kuo, H.-C. Kao, M.-S. Lee, and J.-L. Lin, *Adv. Polym. Technol.*, 14, 47 (1995).

83. A. Perwuelz, C. Caze, and W. Piret, *J. Thermoplast. Comp. Mater.*, 6, 176 (1993).
84. T. Harmia and K. Friedrich, *Plast. Rubber Comp., Proc. App.*, 23, 63 (1995).
85. T. Harmia and K. Friedrich, *Comp. Sci. Technol.*, 53, 423 (1995).
86. S.H. Lin, C.C.M. Ma, H.F. Meng, and L.H. Perng, *Mater. Sci. Res. Int.*, 2, 87 (1996).
87. Gy. Marosi, Gy. Bertalan, P. Anna, and I. Rusznak, *J. Polym. Eng.*, 12, 33 (1993).
88. J.E. Stamhuis, *Polym. Comp.*, 5, 202 (1984).
89. J.E. Stamhuis, *Polym. Comp.*, 9, 72 (1988).
90. D.L. Faulkner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 467 (1988).
91. J. Jancar and A.T. Dibenedetto, *J. Mater. Sci.*, 29, 4651 (1994).
92. Y. Long and R.A. Shanks, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1877 (1996).
93. I. Kelnar, *Angew. Makromol. Chem.*, 189, 207 (1991).
94. D.C. Leach and D.R. Moore, *Composites*, 16, 113 (1985).
95. T.J. Pecorini and R.W. Hertzberg, *Polym. Comp.*, 15, 174 (1994).
96. T. Vu-Khanh and J. Denault, *J. Mater. Sci.*, 29, 5732 (1994).
97. T. Czigan, Z.A. Mohd Ishak, T. Heitz, and J. Karger-Kocsis, *Polym. Comp.*, 17, 900 (1996).
98. V.E. Reinsch and L. Rebenfeld, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1929 (1996).
99. S.V. Nair, S.-C. Wong, and L.A. Goettler, *J. Mater. Sci.*, 32, 5335 (1997).
100. S.V. Nair, A. Subramaniam, and L.A. Goettler, *J. Mater. Sci.*, 32, 5347 (1997).
101. N.-S. Choi, D. Oschmann, K. Takahashi, J. Karger-Kocsis, and K. Friedrich, *Trans. Japan. Soc. Mech. Eng.*, 61, 62 (1995).
102. N.S. Choi, K. Takahashi, D. Oschmann, J. Karger-Kocsis, and K. Friedrich, *J. Mater. Sci.*, 33, 2529 (1998).
103. S.-C. Wong and Y.-W. Mai, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 356 (1999).
104. D.M. Bigg, in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman and Hall, London, 1995, p. 263.
105. G.D. Tomkinson-Walles, *J. Thermoplast. Comp. Mater.*, 1, 94 (1988).
106. J. Karger-Kocsis, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 4, J.C. Salamone (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, p. 2761.
107. P.L. Wallace, *Comp. Manuf.*, 1, 109 (1990).
108. L.A. Berglund and M.L. Ericson, in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman and Hall, London, 1995, p. 202.
109. Zs. Fejes-Kozma and J. Karger-Kocsis, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 13, 822 (1994).
110. T.-W. Chou and F.K. Ko (eds.), *Textile Structural Composites*, Elsevier Applied Science, Amsterdam, 1989.
111. B.Z. Jang, in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman and Hall, London, 1995, p. 316.
112. J. Karger-Kocsis, in *Polypropylene: An A-Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 284.
113. R. Liebold, *Kunststoffe*, 87, 164 (1997).
114. C.W. Macosko, *RIM: Fundamentals of Reaction Injection Molding*, Hanser, Munich, 1989.
115. J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1595 (1992).
116. B.T. Astrom, *Manufacturing of Polymer Composites*, Chapman and Hall, London, 1997.

117. S.T. Peters (ed.), *Handbook of Composites*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, 1998.
118. D. Bhattacharyya, in *Polypropylene: An A–Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 721 and p. 841.
119. J. Karger-Kocsis and Zs. Fejes-Kozma, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 13, 768 (1994).
120. J. Karger-Kocsis, *Polym. Bull.*, 31, 235 (1993).
121. J. Karger-Kocsis, in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman and Hall, London, 1995, p. 142.
122. K.-P. Mieck, in *Polypropylene: An A–Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 527.
123. J.L. Thomason, M.A. Vlug, G. Schipper, and H.G.L.T. Krikor, *Composites A*, 27A, 1075 (1996).
124. J.L. Thomason, in *Polypropylene: An A–Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 407.
125. J.L. Thomason and W.M. Groenewoud, *Composites A*, 27A, 555 (1996).
126. T. Czigany and J. Karger-Kocsis, *Polym. Polym. Comp.*, 1, 329 (1993).
127. T. Czigany, M. Ostgathe, and J. Karger-Kocsis, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 17, 250 (1998).
128. J. Karger-Kocsis, E. Moos, and T. Czigany, *Adv. Comp. Lett.*, 6, 31 (1997).
129. J. Karger-Kocsis and T. Czigany, *Appl. Comp. Mater.*, 4, 209 (1997).
130. J. Karger-Kocsis and T. Czigany, *Composites A*, 29A, 1319 (1998).
131. J. Karger-Kocsis, T. Czigany, and J. Mayer, *Plast. Rubber Comp., Proc. App.*, 25, 109 (1996).
132. R. Mulhaupt, in *Polypropylene: An A–Z Reference*, J. Karger-Kocsis (ed.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 454.
133. R.W. Venderbosch, T. Peijs, H.E.H. Meijer, and P.J. Lemstra, *Composites A*, 27A, 895 (1996).
134. C.D. Mueller, S. Nazarenko, T. Ebeling, T.L. Schuman, A. Hiltner, and E. Baer, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 355 (1997).
135. C. Liang, C.A. Rogers, and E. Malafeew, *J. Int. Mat. Syst. Struct.*, 8, 380 (1997).

32. Смеси с жидкокристаллическими полимерами

Дональд Г. Бэрд и Майкл А. Маклеод

I. Введение

Термотропные жидкокристаллические полимеры (ТЖКП) — это обычно перерабатываемые в расплаве полиэфиры или полиэфирамиды, содержащие жесткие ароматические единицы, называемые мезогенами, в основной цепи [1–4]. Список некоторых ТЖКП и их состав представлен в табл. 32.1. Ввиду их жесткоцепного строения, эти полимеры подобны стержням, создающим нематический жидкокристаллический порядок в расплавленном состоянии. Кроме того, жесткоцепная структура ТЖКП обеспечивает превосходство многих их свойств над свойствами распространенных термопластов. Особенно в сравнении с термопластами необходимо выделить более высокие модули, более высокую стойкость к химическому воздействию и низкие коэффициенты теплового расширения [5].

Одной из привлекательных черт ТЖКП являются их исключительные механические свойства. Вытяжка волокон часто позволяет получить прочности на разрыв свыше 1 ГПа и модули на растяжение порядка 50–100 ГПа [6–8]. Между тем, типичные нейлоновые (полиамидные) и полиэфирные нити имеют прочность около 1 ГПа и модули лишь в пределах от 6 до 14 ГПа [9]. Это различие демонстрирует, что когда ТЖКП ориентированы в большей степени за счет таких процедур, как вытяжка волокна, их свойства превосходят достижимые свойства термопластов. Такие ориентированные ТЖКП намного жестче, чем нейлоновые и полиэфирные нити, и часто их прочность такая же, как у многих термопластов, или превосходит ее.

Чтобы реализовать все преимущества механических свойств ТЖКП, бывает полезно использовать их в качестве усиливающего материала, подобно тому, как используется стекловолокно. Согласно данным Бэрда с сотр. [10], модули на растяжение фазы ТЖКП в композитных стрэндах составляют от 50 до 100 ГПа. Для плотностей ТЖКП типичным значением является примерно $1,4 \text{ г/см}^3$, и прочность

чистых волокон из ТЖКП лежит в области 1 ГПа сразу после вытяжки и свыше 2 ГПа после отжига [7, 11]. Эти свойства выдерживают сравнение со свойствами стеклянных волокон, которые имеют модуль на растяжение от 69 до 83 ГПа, а прочность на разрыв в пределах от 1,72 до более чем 2,07 ГПа при плотности от 2,52 до 2,61 г/см³ [12–15]. Эти величины показывают, что свойства волокон ТЖКП конкурируют с тем, что могут предоставить стекловолокна, в особенности при сравнении на весовой основе, потому что ТЖКП значительно легче, чем стеклянные волокна.

Таблица 32.1. Термотропные жидкокристаллические полимеры и их химический состав

Название	Производитель	Химический состав ^a
<i>Granular</i>	<i>Granmont</i>	ТА/ФГХ/СтГХ
<i>HX1000, HX4000, HX6000 и HX8000</i>	<i>DuPont</i>	На основе ГХ, ТА и других неспецифических составляющих
<i>K161</i>	<i>Bayer</i>	ГБК/ІА/ТА/ГХ/ВР
<i>Rodrun LC 3000</i>	<i>Unitika</i>	ПЭТ/ГБК (40/60 %мол.)
<i>Rodrun LC 5000</i>	<i>Unitika</i>	ПЭТ/ГБК (20/80 %мол.)
<i>SBH 1:1:2</i>	<i>Eniricerche</i>	СА/БФ/ГБК (25/25/50 %мол.)
<i>SBHN 1:1:3:5</i>	<i>Eniricerche</i>	СА/БФ/ГБК/ГНК (10/10/30/50 %мол.)
<i>Vectra A900/950</i>	<i>Hoechst-Celanese</i>	ГБК/ГНК (73/27 %мол.)
<i>Vectra B900/950</i>	<i>Hoechst-Celanese</i>	ГНК/ТА/АФ (58/21/21 %мол.)
<i>Xydar</i>	<i>Amoco</i>	ТА/ВР/ГБК

^a АФ: 4-аминфенол; БФ: 4,4'-дигидроксифенол; ГБК: 4-гидробензойная кислота; ГНК: 2-гидрокси-6-нафтойная кислота; ГХ: гидрохинон; ПЭТ: полиэтилентерефталат; ФГХ: фенилгидрохинон; СА: себадиновая кислота; СтГХ: стирилгидрохинон; ТА: терефталевая кислота.

Источники: [3, 4, 6].

Таблица 32.2. Модули упругости при растяжении композитов *in situ*

Полимер матрицы ^a	Модуль при растяжении матрицы, ГПа	Состав ТЖКП	Отлитые пластинки ^b	Вытянутые волокна и стрэнды
ПП	1,3	20 %вес. <i>Vectra B950</i>	МН: 2,55 ГПа ПН: 1,37 ГПа [20]	13 ГПа [10]
ПП	1,3	30 %вес. <i>Vectra A950</i>	МН: 2,96 ГПа ПН: 1,41 ГПа [4]	19,0 ГПа [21]
ПЭТ	2,2	20 %вес. <i>HX1000</i>	МН: 6,87 ГПа ПН: 2,51 ГПа [99]	12,2 ГПа [99]
ПП	1,8	30 %вес. <i>Vectra A950</i>	2,94 ГПа [18]	4,2 ГПа [22]
ПЭТ	2,6	30 %вес. <i>Vectra A950</i>	5,50 ГПа [18]	8,0 ГПа [22]
ПФЭ/ПС (70/30 вес.%)	2,8	25 %вес. <i>Vectra B950</i>	6 ГПа [34]	16 ГПа [34]

Окончание табл. 32.2

Полимер матрицы ^a	Модуль при растяжении матрицы, ГПа	Состав ТЖКП	Отлитые пластинки ^b	Вытянутые волокна и стрэнды
ПФС	3,7	30 %вес. Vectra A950	4,95 ГПа [18]	6,0 ГПа [22]
ПС	3,2	25 %вес. Vectra A950	3,7 ГПа [34]	14 ГПа [34]

^a ПЭТ: полиэтилентерефталат; ПП: полипропилен; ПФЭ: поли-2,6-диметил-1,4-фениленэфир; ПФС: полифениленсульфид.

^b МН: машинное направление; ПН: поперечное направление.

Источники даны в квадратных скобках внутри таблицы.

Цель этой главы — обсуждение свойств полностью термопластичных композитов, в которых ТЖКП играют роль усиливающей фазы. Во-первых, композитов, в которых и матрица, и ТЖКП перерабатываются как расплавленная смесь и формуются в конечное изделие; такие композиты называются *композитами in situ*. В ходе рассмотрения композитов *in situ* будут обсуждены вопросы формирования фибрилл, роль компатибилизаторов и систем с частичной совместимостью. Во-вторых, будут обсуждены работы по композитам, в которых фибриллы ТЖКП формируются заранее. Наконец, глава будет завершена выводами и рекомендациями по реализации всего потенциала усиления фибриллами ТЖКП в указанных композитах.

II. Композиты, полученные прямой переработкой смесей

Огромное многообразие комбинаций ТЖКП–матрица применялось для производства композитов *in situ*. Например, в одном из наиболее основательных ранних исследований, осуществленном Киссом [16], термотропный сополиэфир и сополиэфирамид смешивались с различными обычными термопластами, включая полиэфирсульфон (ПЭС), полиэфиримид (ПЭИ), полиакрилат (ПАР), полибутилентерефталат (ПБТ), поликарбонат (ПК) и полиэфирэфиркетон (ПЭЭК). Было найдено, что независимо от процедуры смешения и условий переработки образовывались домены ТЖКП диаметром от 1 до 10 мкм. Кроме термопластов, которые использовал Кисс, другие исследовательские группы смешивали ТЖКП с такими матричными полимерами, как полипропилен (ПП) [17–2], полиэтилентерефталат (ПЭТ) [22–25], полистирол (ПС) [24, 26, 27], полифениленсульфид (ПФС) [18, 19, 22, 28] и термопластичные эластомеры [29]. Общий вывод из этой совокупности работ заключался в том, что фаза ТЖКП обычно деформируется в фибриллы диаметром от 1 до 10 мкм, которые хорошо усиливают матрицу, о чем свидетельствуют величины модулей на растяжение (табл. 32.2).

Для композитов *in situ*, полученных литьем под давлением, было найдено, что уровень усиления обычно не соответствует теоретическим ожиданиям. Например, О’Доннел и Бэрд [30] отливали под давлением пластинки через пленочный выпуск, состоящие из ПП, малеинизированного полипропилена (МПП) и Vectra

B950 (63/7/30 %вес., соответственно), и определили, что они имели модуль на растяжение в машинном направлении 4,94 ГПа и модуль в поперечном направлении 1,71 ГПа. Эти величины были значительно выше модуля ПП (1,37), но ниже предсказанного уровня жесткости. Применяв уравнение Халпина–Цаи [31], О’Доннел и Бэрд рассчитали, что при полной реализации потенциала усиления ТЖКП плоский образец должен иметь модуль 7,33 ГПа. Укажем, что эта цифра была основана на предположении, что весь ТЖКП деформировался в фибриллы с размерным отношением свыше 100, а их модуль составлял 75 ГПа.

Таблица 32.3. Модули упругости на растяжение экструдированных листов ПЭТ-*Vectra* A900

Материал (вес.%/вес.%)	Степень вытяжки ^{a,b}	Экспериментальный модуль на растяжение (ГПа) ^a	Теоретический модуль на растяжение (ГПа) ^c
Чистый ПЭТ (100/0)	5,0 (НК)	2,20 (0,18)	—
ПЭТ- <i>Vectra</i> A900 (85/15)	6,2 (НК)	2,65 (0,28)	11,3
ПЭТ- <i>Vectra</i> A900 (82/18)	6,0 (НК)	2,95 (0,42)	13,1
ПЭТ- <i>Vectra</i> A900 (65/35)	4,8 (К)	1,99 (0,11)	23,6

^a В скобках даны стандартные отклонения.

^b К — каландрованный; НК — некаландрованный.

^c Модуль *Vectra* A900 в теоретических расчетах принимался равным 65 ГПа.

Источник: [33].

Подобным образом, экструдированные в виде листов композиты *in situ* также проявляют тенденцию к демонстрации модулей ниже теоретических значений. Работа Сухадия с сотр. [32, 33], выполненная на смесях ПЭТ и *Vectra* A900, помогает проиллюстрировать этот пункт. Были приготовлены композитные листы, содержащие 15, 18 и 35 %вес. *Vectra* A900 (табл. 32.3). Для каждого из этих листов модули растяжения составляли от 1,9 до 3 ГПа; смесь ПЭТ-*Vectra* A900 (65/35 %вес.) имела примерно такой же модуль, как чистый ПЭТ. При этом даже в тех случаях, когда модули удавалось повысить, их величины не приближались к уровням жесткости, которые следовало ожидать, если бы весь ТЖКП был полностью ориентирован. Например, расчет по уравнению Халпина–Цаи для одноосного композита, содержащего 35 %вес. *Vectra* A900, дает для модуля листа 23,6 ГПа, если ТЖКП был деформирован в фибриллы с высоким размерным отношением. Причиной невозможности достичь лучших механических свойств была названа невозможность приложить более высокие растягивающие деформации. В результате фаза ТЖКП была не полностью деформирована и ориентирована, так что полная способность ТЖКП к усилению не реализовалась.

Однако при вытяжке волокон и экструзии стрэндов было обнаружено, что можно получить композиты с механическими свойствами, отвечающими теоретическим предсказаниям. Кревкер и Гренинкс [34] изучали волокна, вытянутые из смесей поли-2,6-диметил-1,4-фениленэфира (ПФЭ), полистирола (ПС) и *Vectra* B950.

В этих смесях концентрационное отношение ПФЭ к ПС поддерживалось равным 70/30 вес.% при уровнях загрузки Vectra B950 1, 5, 10, 25 и 50 %вес. При всех уровнях загрузки было найдено, что модули волокон на растяжение совпали с величинами, предсказываемыми уравнением Халпина–Цаи. Например, композитное волокно из ПФЭ–ПС (70/30 %вес.), смешанное с Vectra B950 (50/50 %вес.), при степени вытяжки 40 имело модуль на растяжение 32 ГПа. Это показывает, что когда смесь превращается в волокно из расплава, удастся реализовать полный потенциал упрочнения фазы ТЖКП.

В конечном счете, композиты *in situ* имеют несколько серьезных ограничений. Во-первых, на формирование механических свойств оказывает влияние примененная технология. Этот фактор ясно виден в табл. 32.2, где композиты одинакового состава имеют различные свойства в зависимости от того, были ли они приготовлены литьем под давлением или получены прядением в волокна или стрэнды. Следует признать, что теоретически предсказанные уровни усиления достигаются только в вытянутых волокнах и стрэндах. Это серьезный недостаток, потому что другие методы переработки, такие как литье под давлением, часто применяются для получения композитных изделий и не оставляют для ТЖКП возможности конкурировать как усиливающие агенты.

Второе ограничение композитов *in situ* связано с анизотропией, проявляющейся в изделиях литья под давлением; они обычно обладают хорошими свойствами в машинном направлении и низкими — в поперечном направлении. Бафна с сотр. [35] продемонстрировали это в своем исследовании композитных пластинок из ПЭИ-НХ1000, из которых вырезались образцы в машинном и поперечном направлениях и измерялся их изгибный модуль. При загрузке 50 %вес. ТЖКП была получена анизотропия 4 к 1; модуль на изгиб в машинном направлении составил 12,92 ГПа, а в поперечном направлении — 3,20 ГПа. Модуль в поперечном направлении был значительно выше модуля чистого ПЭИ, который составлял 3,00 ГПа. Кроме того, в этом исследовании было установлено, что композиты *in situ* более анизотропны, чем наполненные стеклом термопласты при одинаковой весовой доле усиливающего компонента.

Причиной указанной зависимости свойств от примененной технологии является кинематика течения, обнаруженная в каждом процессе. В частности, было показано, что деформация растяжением намного более эффективна при деформировании доменов ТЖКП в усиливающие фибриллы, чем сдвиговая деформация [34, 36–41]. Для пластинок, полученных литьем под давлением через пленочный впуск, деформация растяжением возникает только на продвигающемся фронте при течении расплава в машинном направлении. Сдвиговое течение в середине материала не существенно деформирует ТЖКП и не дает вклада в улучшение свойств. Результат кинематики потока, заполняющего форму, имеет два проявления. Во-первых, из-за того, что деформация растяжением происходит преимущественно в машинном направлении, лишь одно направление усиливается. Во-вторых, из-за того, что оболочка формируется через расширительную деформацию, в пластинках обнаруживается структурная иерархия оболочка–ядро [42]. Между тем, хотя экструдированные листы подвергаются деформации растяжением, степень деформации недостаточно

высока, чтобы полностью ориентировать ТЖКП. Это означает, что при использовании обеих этих технологий механические свойства композитов лежат ниже теоретических предсказаний, потому что не все ТЖКП деформируются в фибриллы с высоким размерным отношением и высокой степенью молекулярной ориентации. В вытянутых волокнах можно достичь ожидаемого уровня жесткости, потому что все ТЖКП могут подвергаться высокой степени деформации растяжением.

Третье ограничение для композитов *in situ* заключается в том, что ТЖКП и матрица должны иметь перекрывающиеся температуры переработки в расплаве. Это условие является ограничением, так как многие ТЖКП должны обрабатываться при температурах свыше 300 °С. Например, Vectra A950 должен быть выдержан короткое время при температурах от 320 до 330 °С, чтобы расплавить все кристаллиты с высокой температурой плавления [43, 44]. Это важный фактор, поскольку присутствие кристаллитов с высокой температурой плавления может препятствовать достижению оптимальных механических свойств ТЖКП [45–47]. При таких температурах обычные термопласты, например, ПЭТ и ПП, сильно разрушаются. Поэтому из-за необходимости обеспечить перекрывание технологических температур многие ТЖКП ограничены использованием только с термостойкими инженерными полимерами.

Чтобы произвести фибриллы ТЖКП с высоким размерным отношением, обеспечивающим полную реализацию способностей ТЖКП как усилителя, необходимо понимать механизм деформации капель и их распада в двухфазной системе. В смесях жидкость–жидкость сдвиговые напряжения вследствие внутреннего трения жидкой матрицы конкурируют со сжимающим действием поверхностного натяжения. Если внутреннее трение превосходит действие поверхностного натяжения, то капля будет вытягиваться в цилиндр (нитевидный) и, в конечном итоге, разобьется на цепочку мелких капель, когда сдвиг и/или напряжение растяжения превзойдет граничные силы, сопротивляющиеся этой деформации [48]. При изготовлении композитов *in situ* критичной является способность отвердить вытянутые фибриллы ТЖКП раньше, чем они начнут распадаться на мелкие сферические капельки. Поэтому следует оценить различные факторы, влияющие на деформацию капли в жидкости. Также следует принять во внимание вязкоупругие характеристики полимерных смесей.

Плодотворная работа по исследованию деформации и распада капель была выполнена Тэйлором [49–51], который изучал двухфазные системы на ньютоновских жидкостях. При этом он нашел, что деформация капли контролируется отношением вязкости диспергированной фазы, μ_d , к вязкости жидкой среды μ_m (то есть $p = \mu_d/\mu_m$) и числом Вебера, или капиллярным числом Ca . Число Вебера — это отношение вязкого напряжения в жидкости к межфазному натяжению, стремящемуся предотвратить деформацию. Конкретно, $Ca = \mu_m \dot{\gamma} a / \gamma$, где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, a — начальный радиус капли, а γ — межфазное натяжение.

Тэйлор построил два выражения для предельных случаев, то есть когда в деформации капли доминируют эффекты межфазного натяжения, и когда доминируют вязкостные эффекты. Через длину L и ширину B капли Тэйлор определил параметр деформации $D = (L - B)/(L + B)$. Для случая, когда эффекты граничного натяжения

доминируют над вязкостными эффектами (то есть $p = O(1)$ и $Ca \ll 1$, где $O(1)$ означает «порядок величины 1»), для параметра деформации имеем:

$$D = Ca \frac{(19p + 16)}{(16p + 16)}, \quad (32.1)$$

угол ориентации капли α равен 45° . Между тем, когда вязкостные эффекты доминируют над эффектами межфазного натяжения ($Ca = O(1)$, $p \gg 1$), то выражение для параметра деформации принимает вид:

$$D = (5/4p), \quad (32.2)$$

и $\alpha = 0^\circ$. Также следует заметить, что из соотношений Тэйлора следует, что критическое число Вебера, необходимое для разрыва, равно половине параметра деформации (то есть $Ca_c = 0,5D$).

При исследовании влияния деформации на поведение капель было найдено, что капли деформируются и разрываются в более широкой области отношений вязкости в полях расширительного течения, чем в полях сдвигового течения. Грэйс [52] установил это в обстоятельном исследовании, которое охватывало область отношений вязкости смесей от 10^{-6} до 10^3 . В простых сдвиговых потоках распад капель охотнее происходит при $0,1 < p < 1,0$, и распад отсутствует, как только достигается $p > 3,5$. Однако в случае продольного течения распад капель может случиться при любом отношении вязкостей. Кроме того, при любом отношении вязкостей критическое число Вебера было ниже, когда капля испытывала деформацию растяжения. Это важный фактор, который следует учитывать при производстве композитов *in situ*, потому что для усиления полимерной матрицы домены ТЖКП должны продеформироваться и растянуться в фибриллы.

Исследование вязкоупругого поведения капель показало, что имеется значительное различие между вязкоупругими жидкостями и ньютоновскими жидкостями [48, 53–61]. Оказывается, что свойство вязкоупругости может существенно затормозить или даже полностью подавить нитевой разрыв. По результатам исследования вязкоупругих капель в ньютоновских матрицах Элмендорп и Мальке [53] пришли к выводу, что капли с более высокими нормальными напряжениями оказываются более стабильными. Однако когда ньютоновские капли были подвешены в вязкоупругой матрице, проявляемые матрицей нормальные напряжения стремились увеличить деформацию капли. О подобном результате сообщал Тавгак [54], который сравнил число Деборы для вязкоупругой жидкости (то есть отношение характеристического времени материала к характеристическому времени потока) с критическим Ca .

Другой проблемой приготовления композитов *in situ* является критическое время до разрыва капель, то есть время, необходимое для того, чтобы деформированная, получившая цилиндрическую форму капля разделилась на цепочку недеформированных, сферических капель. Это важный фактор, потому что для того, чтобы сформировать фибриллярную морфологию, ТЖКП должен быстро деформиро-

ваться в фибриллы, а фибриллы сразу же «заморозиться» на месте. Этот пункт осветили работы Махилса с сотр. [62, 63]. При исследовании фибрилл *Vectra A900*, капсулированных в *Arnitel em630* (термопластичный эластомер, производимый фирмой *DSM*), было найдено, что фибрилла диаметром 9,4 мкм делится при температуре 300 °С на капли после выдержки длительностью 80 секунд. Для фибрилл меньшего диаметра время до распада было даже короче: фибриллы диаметром 1 мкм распадались на капли при 300 °С уже через несколько секунд. Таким образом, чтобы получить максимально благоприятные свойства композитов *in situ*, фибриллы, генерированные на стадии переработки, следует быстро охлаждать, чтобы они не релаксировали вновь в капли.

Кроме деформирования и распада капель, на формирование механических свойств большое влияние оказывают условия переработки. О’Доннел и Бэрд [30, 47, 64, 65] при исследовании полученных литьем под давлением композитов *in situ* оценивали роль таких факторов, как скорость литья (то есть время заполнения), температура формы и толщина формы. Было найдено, что температура расплава, скорость литья и толщина формы существенно влияют на механические свойства. Изменение температуры формы от 20 до 70 °С не оказывало заметного воздействия на механические свойства композитов.

Влияние скорости литья на механические свойства следует определенной закономерности: чем выше скорость, тем лучше свойства в машинном направлении; однако одновременно растет анизотропия [47, 64, 65]. Это было продемонстрировано на смесях ПП, МПП и *Vectra B950* (63/7/30 %вес.) [64, 65]. Пластинки толщиной 1,5 мм показали наилучшие механические свойства при литье за самое короткое время — за 1 секунду. Модуль на растяжение и прочность в машинном направлении составили 5,10 ГПа и 60,5 МПа, соответственно, тогда как в поперечном направлении модуль и прочность были равны 1,80 ГПа и 35,1 МПа, соответственно. При увеличении времени литья до 10,7 секунды пластины имели в машинном направлении модуль 3,21 ГПа и прочность 52,1 МПа — заметное снижение. Свойства в поперечном направлении не измерялись для этого времени литья, но при продолжительности литья до 4,4 секунды модуль и прочность в поперечном направлении оставались вблизи 1,80 ГПа и 35,1 МПа, соответственно, совпадая с тем, что было найдено для самой большой скорости литья. Таким образом, увеличение скорости литья улучшает механические свойства в машинном направлении, но не влияет на свойства в поперечном направлении.

Влияние толщины формы на смеси матрица–ТЖКП оказалось сложным, поскольку более высокие механические свойства не всегда достигались при использовании более тонких форм. Скорее, существует оптимальная толщина. Например, О’Доннел и Бэрд [64] исследовали полученные литьем под давлением пластины толщиной 1,0 мм, 1,5 мм и 2,3 мм, состоящие из ПП, МПП и *Vectra B950* (63/7/30 %вес.). Сравнивая данные пластин в машинном направлении при скорости объемного потока 14,5 см³/с, О’Доннел и Бэрд нашли, что пластина толщиной 1,5 мм имела самые высокие модуль на растяжение (5,10 ГПа) и прочность (60,5 МПа). Этот результат резко отличается от результатов для образцов из двух других форм. Пластины из формы толщиной 1,0 мм имели модуль 3,71 ГПа и прочность 54,2 МПа,

тогда как пластины толщиной 2,3 мм показали соответствующие величины 4,61 ГПа и 54,5 МПа. Однако следует заметить, что когда другие ТЖКП, а именно *Vectra A950* и *LC3000*, были смешаны с ПП, наблюдалась ожидаемая тенденция улучшения механических свойств при утончении формы [30, 47, 65].

Кроме того, толщина формы важна при изготовлении композитов *in situ* из-за того, что этот фактор определяет отвод тепла от образца. Чтобы проиллюстрировать этот пункт, рассмотрим две пластины толщиной 1,0 и 2,3 мм, которые при температуре 295 °С вступают в контакт с формой, находящейся при 20 °С. Чтобы достичь температуры пластины 200 °С (пройти одну треть дистанции), требуется 0,25 секунды для образца толщиной 1,0 мм и 1,4 секунды для образца толщиной 2,3 мм [47]. Такая тепловая предыстория фибрилл ТЖКП может допускать молекулярную и морфологическую релаксацию. Это понизит способность ТЖКП к усилению и приведет к получению композита, механические свойства которого будут ниже, чем ожидалось бы по теоретическому расчету.

Было определено, что удобнее не устанавливать корреляцию механических свойств с толщиной формы, а сравнивать их по числу Греца [64, 65]. Число Греца N_{GR} — это безразмерное отношение, которое связывает количество тепла, конвектировавшего вниз по каналу, с теплом, перенесенным в поперечном направлении. Для пластин всех толщин было найдено, что модуль на растяжение начинает резко падать при величинах N_{GR} ниже 10. Было предположено, что при этих малых величинах N_{GR} *Vectra B950* начинает затвердевать, и ТЖКП становится труднее деформироваться в фибриллы. Считается, что это безразмерное отношение полезно для связи отверждения и деформации ТЖКП с наблюдаемыми механическими свойствами.

Температура переработки также имеет потенциал влияния на механические свойства. О'Доннел и Бэрд [47], применив динамическое циклическое охлаждение с угловой частотой 1 радиан/с, показали, что начальная температура расплава влияет на реологическое поведение *Vectra A950*. Когда *Vectra A950* охлаждался, начиная с температуры 295 °С, комплексная вязкость была на пол-порядка величины выше, чем когда *Vectra A950* охлаждался с 300 °С. Этот результат важен тем, что он показывает, что ТЖКП для достижения максимально высоких механических свойств должен быть вытянут в фибриллы с высоким размерным отношением. Авторы полагали, что для того чтобы получить желаемую морфологию в *Vectra A950* при переработке при 295 °С, необходимы либо высокие скорости объемного потока, либо высокие температуры формы, чтобы ТЖКП деформировался при заполнении формы.

Когда композиты *in situ* получают посредством вытяжки волокон, одним из наиболее важных условий процесса является контроль за приложенной расширительной деформацией. Влияние степени вытяжки на механические свойства волокон исследовалось во многих работах [4, 10, 17, 27, 34, 66–71], и было показано, что, в основном, механические свойства проявляют тенденцию к росту при увеличении степени вытяжки до некоторого максимального значения, а затем наступает насыщение. Например, Киотани с сотр. [66] приготовили серию волокон из смеси ПЭТ–*Vectra A950* (80/20 %вес.) со степенью вытяжки от 10 до 120. При низких степенях

вытяжки происходило монотонное увеличение модуля упругости на растяжение. Однако когда степень вытяжки превышала 80, модуль оставался на уровне около 12 ГПа. Заметим, что для волокон ПЭТ–*Vectra A950* (80/20 %вес.) теоретический расчет предсказывает величину модуля 14,3 ГПа; таким образом, волокна с высокой степенью вытяжки имеют модули на растяжение, приближающиеся к теоретическим значениям.

Влияние отношения длины головки к диаметру канала на формирование фибрилл из ТЖКП изучались в ряде работ [72–76]. Близард и Бэрд [72] показали, что при L/D , равном 7,82, фибриллы присутствовали во всех образцах, экструдированных со скоростями сдвига от 45,7 до 457 с⁻¹, тогда как при L/D , равном 21,4, формировались капли. Было предположено, что различие в морфологии возникало вследствие релаксации фибрилл при прохождении через капилляр. Поэтому для вытяжки волокон или экструзии стрэндов предпочтительно использовать головку экструдера с низким L/D , чтобы фибриллы, сформировавшиеся на сходящемся входе, сохранялись в конечном композите.

Предыстория смешения также может влиять на механические свойства экструдированных стрэндов и волокон. Сухадия с сотр. [32, 77, 78] и Бэрд и Сайбол [79] проверили это, сравнивая композиты, полученные на одном экструдере, с композитами, полученными на патентованной системе с двумя экструдерами. Неизменно стрэнды из смеси ПЭТ–*Vectra A900* (70/30 %вес.) имели лучшие механические свойства, когда получались на двухэкструдерной системе (табл. 32.4). Это улучшение свойств было отнесено к различию морфологий. На стрэндах, полученных с применением двух экструдеров, отсутствовала морфология ядро–оболочка, и фибриллы присутствовали во всем стрэнде, от поверхности до середины. Кроме того, фибриллы имели, фактически, бесконечное размерное отношение, потому что ТЖКП находился в расплаве в виде аксиально-непрерывных потоков, а не капель. Более подробное описание двухэкструдерной системы и ее преимуществ будет сделано в этой главе ниже.

Таблица 32.4. Сравнение свойств композитных стрэндов из ПЭТ–*Vectra A900* (70/30 %вес.), полученных по одно- и двухэкструдерной системе

Степень вытяжки стрэндов по двухэкструдерной системе	Модуль на растяжение (ГПа) по двухэкструдерной системе ^a	Степень вытяжки стрэндов по одноэкструдерной системе	Модуль на растяжение (ГПа) по одноэкструдерной системе ^a
2,36	5,45 (0,58)	4,55	3,98 (0,23)
3,25	6,97 (0,34)	7,10	7,08 (0,82)
3,80	8,93 (0,39)	13,0	8,05 (0,09)
39,0	13,31 (0,37)	20,0	8,49 (0,54)
43,2	17,21 (0,13)	49,0	13,39 (0,45)
49,7	18,99 (0,17)		

^a В скобках даны стандартные отклонения.

Источник: [33].

Было замечено, что компатибилизация оказывает сильное влияние на морфологию: ТЖКП более эффективно диспергируются, размер фибрилл уменьшается, создаются ровные поверхности и снижается вытягивание фибрилл [20, 30, 80–84]. Более выраженная фибриллярная структура наблюдалась при увеличении дисперсионности ТЖКП, что улучшало способность ТЖКП к усилению матрицы [30]. Например, О’Доннел и Бэрд [30] обнаружили, что стержни из смеси ПП–*Vectra* A950 (70/30 %вес.), испытанные на растяжение, показали модуль, равный 4,2 ГПа без компатибилизатора, но возросший до 4,8 ГПа, когда в ПП было добавлено 20 %вес. полипропилена, привитого малеиновым ангидридом (МПП) в качестве компатибилизатора. Однако при введении в композит *in situ* 50 %вес. МПП жесткость упала до 3,6 ГПа. Морфологические исследования показали, что в этом случае домены ТЖКП были мельче, чем в других смесях ПП–*Vectra* A950, что привело авторов к заключению, что добавление слишком большого количества МПП снижает межфазное натяжение, препятствуя, тем самым, образованию фибрилл.

Также известно [20, 30, 47, 65, 80–87], что компатибилизация увеличивает прочность на разрыв композитов *in situ* благодаря улучшению адгезии между двумя полимерными фазами. О’Доннел [30, 65] показал это, исследуя полученные литьем под давлением пластинки смеси ПП–*Vectra* B950 (70/30 %вес.) с содержанием МПП от 0 до 30 вес.%. Из измерений угла смачивания для смесей ПП–*Vectra* B950 была найдена работа адгезии, равная 58,0 мН/м; после добавления в ПП 10 %вес. МПП работа адгезии возросла до 62,8 мН/м. Это увеличение адгезии нашло отражение в разрывных свойствах. Смесью ПП–*Vectra* B950 без МПП имела прочность 23,1 МПа в машинном направлении и 11,8 МПа — в поперечном направлении. В то же время смесь ПП(МПП)–*Vectra* B950 (49/21/30 %вес.) имела прочности 40,3 МПа и 17,8 МПа в машинном и поперечном направлениях, соответственно.

Однако даже при получении более тонкой морфологии и улучшенных механических свойств эти свойства не достигают теоретических значений. Например, Датта и Бэрд [84] исследовали полученные литьем под давлением композиты *in situ*, построенные из смеси ПП–МПП–*Vectra* A950 (45/5/50 %вес.); модуль на растяжение в машинном направлении составил 5,205 ГПа, а в поперечном направлении, 1,567 ГПа. Однако статистически однородный планарный композит должен иметь модуль, равный 12,0 ГПа, если бы весь материал *Vectra* A950 участвовал в увеличении жесткости матрицы. Это исследование показало, что компатибилизаторы могут улучшать свойства полученных литьем под давлением композитов *in situ*, но они не приводят к полному использованию фазы ТЖКП.

Сэйбол с сотр. [70, 71] изучал влияние компатибилизации на экструзию композитных стрэндов путем вытяжки двух наборов таких стрэндов: одни состояли из смеси ПП–МПП–*Vectra* B950 (63/7/30 %вес.), а другие из смеси ПП–*Vectra* B950 (70/30 %вес.). Добавление МПП не оказало существенного влияния на прочность на разрыв, но значительно улучшило модуль композитных стрэндов. Например, при степени вытяжки 8,2 добавление компатибилизатора привело к увеличению модуля с 9,8 ГПа до 11,26 ГПа. Также было замечено, что присутствие МПП ведет к большим степеням вытяжки, потому что оно способствует стабилизации процесса вытяжки. В двух образцах стрэндов заметного различия в морфологии не обна-

ружено. Отсюда авторы заключили, что МПП может вызывать улучшение свойств за счет влияния на адгезию между ТЖКП и ПП, а не за счет изменения совместимости материалов.

Таблица 32.5. Влияние СПЭИ на механические свойства стрэндов из композита ПЭИ–Vectra B950

Состав стрэнда ПЭИ/ТЖКП/СПЭИ, %вес.	Модуль на растяжение, ГПа	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение при разрыве, %
75/25/0	13	350	4,6
74,25/25/0,75	14	400	5,2
73,5/25/1,5	16	520	6,3
72,75/25/2,25	12	300	4,8
71,25/25/3,75	8,5	150	3,2
67,5/25/7,5	7	125	3,4

Источник: [89].

Влияние концентрации компатибилизатора на механические свойства композитных стрэндов исследовали Сео с сотр. [88, 89]. В их работе стрэнды, содержащие 25 %вес. Vectra B950, были приготовлены с использованием ПЭИ в качестве матрицы и специально синтезированного полиэфиримида (СПЭИ) в качестве компатибилизатора. При постоянной концентрации ТЖКП содержание их увеличивалось от 0 до 7,5 %вес.; самые лучшие механические свойства были получены для стрэндов, содержащих 73,5 %вес. ПЭИ, 1,5 %вес. СПЭИ и 25 %вес. Vectra B950. Эти стрэнды имели прочность на разрыв 500 МПа, модуль 16 ГПа и предельное удлинение 6,3%. Эти величины значительно превышают аналогичные значения для стрэндов из некомпатибилизированных композитов, содержащих более высокую концентрацию СПЭИ (табл. 32.5). Исходя из морфологии стрэндов и механических свойств, Сео с сотр. пришли к заключению, что при 1,5 %вес. СПЭИ компатибилизатора присутствовало достаточно, чтобы улучшить адгезию на поверхности без препятствий для формирования фибрилл и не вызывая коалесценцию частиц ТЖКП [89]. Из анализа Фурье-спектров рамановского рассеяния компатибилизированных и некомпатибилизированных смесей авторы определили, что улучшение адгезии между ТЖКП и матрицей возникало вследствие реакции между СПЭИ и Vectra B950, что вело к образованию блок- или привитого сополимера на поверхности фибрилл ТЖКП [88].

В нескольких работах сообщалось о частичной взаимной растворимости смесей ТЖКП–термопласт [35, 73, 90–93]. Бретас и Бэрд [90] изучали бинарные смеси ПЭЭК с НХ4000 и ПЭИ с НХ4000, а также тройные смеси из ПЭИ, ПЭЭК и НХ4000. Динамический механический термический анализ показал, что все смеси были, по крайней мере, частично взаимно растворимыми, причем композиты *in situ* ПЭЭК–НХ4000 были полностью взаимно растворимыми при введении до 50 %вес. НХ4000. При испытании механических свойств композитов *in situ* Бре-

тас и Бэрд обнаружили, что некоторые из композитов проявляли лучшие свойства, чем любой из чистых материалов, подвергнутых литью под давлением. Для композитов из ПЭИ, ПЭЭК и *HX4000* (10/10/80 %вес.) модуль на растяжение составил 19,47 ГПа, что на 29% выше, чем у чистого *HX4000*, на 369% выше, чем у ПЭЭК, и на 433% выше, чем у ПЭИ. Также было найдено, что отжиг при 200 °С вызывал падение прочности всех композитов, содержащих более 10 %вес. *HX4000*. Было высказано предположение, что такое поведение является следствием кристаллизации ПЭЭК, влекущей разделение фаз в композитах. Кроме изменений прочности, отжиг в течение трех дней при 200 °С вызывал сворачивание фибрилл, что было видно на микрофотографиях, свидетельствовавших об изменениях морфологии.

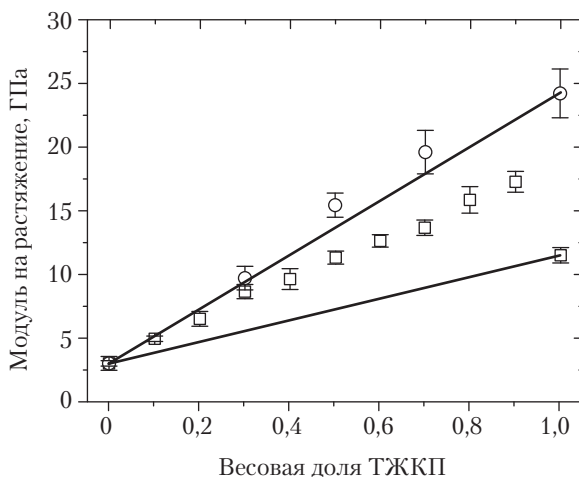


Рис. 32.1. Модуль на растяжение в зависимости от весовой доли ТЖКП. □: композиты ПЭИ-*HX1000*; ○: композиты ПЭИ-*HX4000*. Линии отвечают предсказанию по правилу смеси

Бэрд с сотр. [92] нашли, что механические свойства некоторых частично взаимно растворимых систем ПЭИ–ТЖКП проявляли положительные отклонения от правила смесей для модулей на растяжение и на изгиб, если сравнивать с величинами для образцов чистых материалов, полученных литьем под давлением (рис. 32.1). Особенно впечатляющими оказались композиты ПЭИ–*HX1000* со смесями ПЭИ–*HX1000* (50/50 %вес.), которые имели такой же модуль, как чистый *HX1000* в пределах ошибок измерений. Хотя причина такого поведения не была выяснена, определенные соображения были высказаны. Во-первых, из-за частичной взаимной растворимости граничная межфазная адгезия между фазой твердого раствора *Utem*–ТЖКП и фазой свободного ТЖКП (фибриллы) могла возрасти. Этот фактор мог вызвать более высокий эффект усиления и, тем самым, увеличить модуль

ли сверх величин, предсказываемых по правилу смесей. Во-вторых, частичная взаимная растворимость могла приводить к пониженному поверхностному натяжению и формированию более тонких волокон с более высоким размерным отношением. Кроме того, характеристики ТЖКП и морфологии конечной смеси могли давать свой вклад в положительные отклонения.

Поскольку композиты ПЭИ–ТЖКП проявляют столь высокие модули в машинном направлении, усиление посредством ТЖКП было найдено сравнимым с усилением стеклянным волокном. Например, было показано, что ПЭИ с 30 %вес. стекловолокон демонстрируют модуль в машинном направлении, равный 9,2 ГПа, тогда как введение в ПЭИ 30 %вес. *HX4000* дает модуль 9,8 ГПа [92]. Если различие плотностей двух композитов существенное, то композит *in situ* имеет отличные механические свойства. Удельный модуль смеси ПЭИ–стекло (70/30 %вес.) был 6,1 ГПа·см³/г, тогда как модуль смеси ПЭИ–*HX4000* (70/30 %вес.) составил 7,4 ГПа·см³/г, что подтверждает потенциал ТЖКП как агента усиления.

Де Соуза и Бэрд [93] исследовали полученные литьем под давлением композиты *in situ*, состоящие из смесей ПЭИ–*HX1000* и смесей ПЭИ–*Vectra A900*, с целью определить влияние взаимной растворимости на механические свойства. ТЖКП были выбраны по двум причинам: 1) они имеют перекрывающиеся температуры переработки в расплаве с ПЭИ и 2) *HX1000* частично взаимно растворим с ПЭИ (в отличие от *Vectra A900*). С помощью измерений углов смачивания было найдено, что смеси ПЭИ–*HX1000* имеют межфазное натяжение 7,20 мН/м против 20,80 мН/м в смесях ПЭИ–*Vectra A900*. Можно было ожидать, что благодаря низкому граничному натяжению композиты ПЭИ–*HX1000* должны иметь более тонкие, с более высоким размерным отношением фибриллы, и это было подтверждено последующими микроскопическими исследованиями. Кроме того, из-за различий в морфологии смеси ПЭИ–*HX1000* имели большие модули, чем композиты ПЭИ–*Vectra A900* во всей исследованной области составов. Например, при введении 30 %вес. ТЖКП усиленные *HX1000* композиты имели модули на изгиб и на растяжение 9 ГПа, тогда как модули на изгиб и на растяжение композитов, содержащих *Vectra A900*, составляли 5,5 ГПа. Это различие в модулях имело место, несмотря на тот факт, что полученные литьем под давлением пластины из обоих чистых ТЖКП имели примерно такие же модули на растяжение (10 ГПа) и на изгиб (14 ГПа).

Влияние частичной взаимной растворимости также наблюдалось по величинам прочностей на разрыв в поперечном направлении для пластин, полученных литьем под давлением через пленочный впуск [93]. Чистый *HX1000* имел прочность в поперечном направлении лишь 28,90 МПа, тогда как для *Vectra A900* эта величина составила 45,70 МПа. Однако, несмотря на это различие, композиты ПЭИ–*HX1000* имели более высокую прочность по сравнению с композитами ПЭИ–*Vectra A900* при навесках ТЖКП 10, 20 и 30 %вес. Чтобы проиллюстрировать этот пункт, обратим внимание на тот факт, что композит ПЭИ–*HX1000* (80/20 %вес.) имел прочность 57,10 МПа, тогда как прочность композита ПЭИ–*Vectra A900* (80/20 %вес.) была 45,00 МПа. Этот результат показывает, что адгезия улучшилась благодаря частичной взаимной растворимости системы ПЭИ–*HX1000*.

III. Композиты с предварительно созданными фибриллами ТЖКП

Для увеличения ограниченного числа доступных комбинаций ТЖКП–матрица желательно сочетать полимеры с неперекрывающимися температурами переработки. С этой целью Сухадия с сотр. [32, 33, 78] разработали новый метод переработки, который они назвали «технологической схемой с двумя экструдерами» (рис. 32.2). В этом процессе матрица и ТЖКП пластифицируются в отдельных экструдерах. ТЖКП затем охлаждается и вводится в матрицу непрерывными потоками посредством распределительной системы в Т-образном соединении двух экструдеров. Сразу за распределительной системой смесь проходит через смесительную головку, имеющую статические смесители для дальнейшего разделения ТЖКП на меньшие непрерывные потоки.

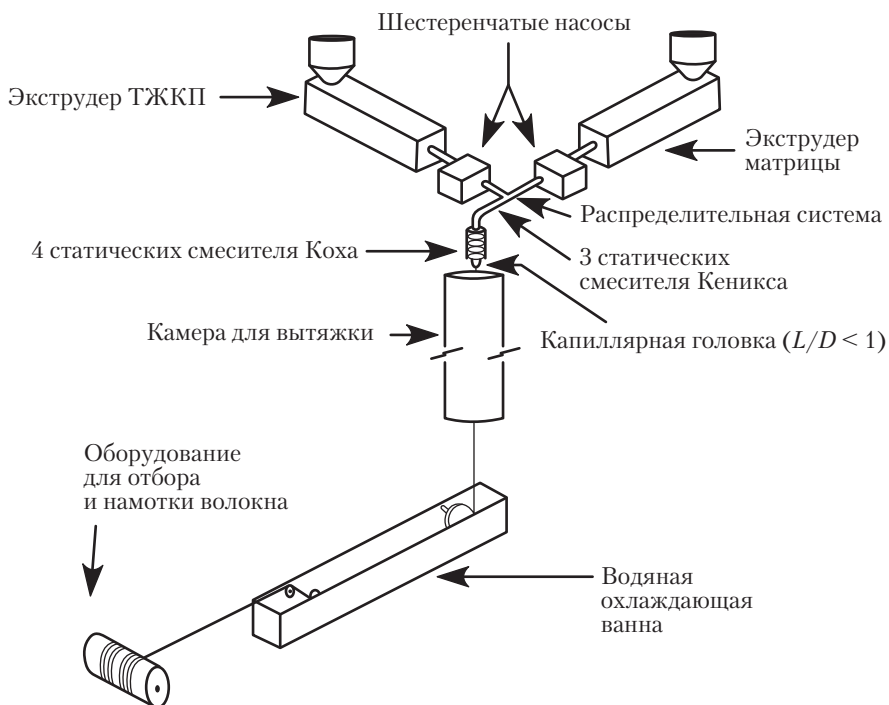


Рис. 32.2. Диаграмма технологической схемы с двумя экструдерами

Расплав композита, покидающий смесительную головку, затем экструдирован через капиллярную головку ($L/D < 1$) и вытягивается, чтобы ориентировать ТЖКП.

Один из ключевых пунктов этого процесса заключается в том, что ТЖКП можно нагреть до высокой температуры, а затем переохладить, оставляя его в жидком состоянии. Этот пункт важен по трем причинам. Во-первых, это позволяет подвергать ТЖКП достаточно высоким температурам, чтобы расплавить любые остаточные кристаллиты, в частности такие, о которых сообщали Лин и Уинтер [43, 44] для *Vectra A900*. Во-вторых, поскольку ТЖКП можно охладить до того, как он будет введен в матрицу, его можно совмещать с матрицей, не опасаясь деструкции. Это делает возможным комбинировать высокотемпературные расплавленные ТЖКП с обычными термопластами, такими как ПП и ПЭТ. В-третьих, путем независимого контроля термической предыстории часто возможно варьировать деформируемость фазы ТЖКП. Конкретно, было замечено, что деформируемость ТЖКП сильно зависит от термической предыстории, причем экспозиция при высоких температурах часто позволяет охладить смеси до низких температур до отверждения [47, 94]. Таким образом, даже в тех случаях, когда температуры переработки перекрываются, ТЖКП может оказаться менее деформируемым, чем хотелось бы. Технология с двумя экструдерами предоставляет средство для поддержания деформируемости фазы ТЖКП, чтобы он мог быть вытянут в фибриллы с высоким размерным отношением.

Вдобавок к выигрышу от пластикации двух полимеров в отдельных экструдерах технология пары экструдеров имеет еще одно важное преимущество. При использовании одного экструдера деформация капель подразумевает создание фибрилл ТЖКП. Это таит потенциальную проблему, потому что если капли не вытянуты до размерного отношения, по крайней мере 100, то фибриллы не будут вести себя как непрерывный усиливающий компонент, и максимальная возможная жесткость не будет достигнута [95]. Однако эта проблема отсутствует в двухэкструдерной технологии, потому что потоки ТЖКП вводятся в матрицу. Эта аксиальная непрерывность сохраняется в конечных композитных стрэндах, так что стрэнды, содержащие фибриллы ТЖКП с, фактически, бесконечным размерным отношением, оказываются распределенными по всей полимерной матрице.

С помощью двухэкструдерной технологии нескольким исследователям удалось вытянуть композитные стрэнды с превосходными свойствами [6, 10, 32, 70, 71, 78, 79, 96–99]. Робертсон с сотр. [10, 96] продемонстрировали, насколько может быть усилена полимерная матрица при использовании этой технологии для вытяжки смесей ПП–*Vectra B950* (50/50 %вес.). Полученные волокна имели модуль на растяжение 44 ГПа и прочность около 400 МПа. Что обращает на себя внимание в их результатах, так это то, что модуль фазы ТЖКП, рассчитанный по правилу смеси, составил примерно 100 ГПа. Эта величина намного превышает значение 75 ГПа для чистого вытянутого *Vectra B950*, показывая, что двухэкструдерная технология создает эффект взаимного усиления. Единственное объяснение, которое дали Робертсон с сотр., состояло в том, что система с двумя экструдерами ориентирует ТЖКП более эффективно. В частности, Йи с сотр. [100] в предположении полной молекулярной ориентации получили экстраполированную величину модуля *Vectra B950*, равную 110 ГПа. Следовательно, ПП мог служить изолятором, позволяющим фибриллам *Vectra B950* сильнее вытягиваться и ориентироваться до отверждения по сравнению с тем, что возможно при вытяжке чистого *Vectra B950*.

Другим исследованием, в котором было продемонстрировано, что стрэнды, произведенные с помощью двухэкструдерной системы, имеют исключительные модули, была работа Кришнасами и Бэрда [98]. В их исследовании вытягивались смеси нейлона 11 и *HX8000* при содержании последнего 13, 22 и 35 %вес. Для чистого *HX8000* было показано, что максимальный модуль на растяжение, равный примерно 47 ГПа, достигался при степенях вытяжки свыше 50 [98, 99]. Однако свойства композитных стрэндов были выше, чем предсказывалось на основании этого модуля. По правилу смеси модуль фазы ТЖКП получался равным от 70 до 80 ГПа. Это различие свойств показывает, что фибриллы ТЖКП в композитных стрэндах имели более высокую молекулярную ориентацию, чем чистые волокна ТЖКП. Отсюда ясно, что двухэкструдерная технология позволяет достичь существенно более высоких уровней усиления, а модули композитных стрэндов часто превышают теоретические значения.

Имея предварительно созданные фибриллы ТЖКП, можно воспользоваться различными технологиями. Во-первых, стрэнды могут быть подвергнуты прессованию в форме с нагревом ниже точки плавления ТЖКП, но выше точки плавления матрицы [27, 70, 71, 98, 99, 101–103]. Во-вторых, они могут быть спрядены в препреги и подвергнуты различным видам дальнейшей переработки, таким как формование под давлением и термоформование [10, 96, 98, 104, 105]. В-третьих, их можно раздробить и пропустить через литьевую машину при температурах ниже технологических температур чистого ТЖКП [6, 70, 99, 106, 107, 108]. Наконец, были предприняты ограниченные исследования, в которых расплавы, содержащие предварительно созданные фибриллы ТЖКП, использовались в таких процессах, как экспресс-приготовление опытных образцов [97], листовая экструзия [70, 109, 110] и пневмоформование с экструзией [6, 111]. Целью каждого из этих способов переработки является создание матриц, наполненных фибриллами ТЖКП при минимальном повреждении этого усиливающего компонента.

Сайбол с сотр. [70] прессовали в форме вытянутые стрэнды смесей ПП–*HX1000* (71/29 %вес.) при 190 °С, чтобы определить, будут ли сохраняться свойства стрэндов при консолидации. Как для одноосно-, так и для случайно ориентированных образцов, подвергнутых прессованию, было найдено, что фибриллы *HX1000*, в целом, не теряют своей способности к усилению. Например, стрэнды со степенью вытяжки 26,8 обладали модулем на растяжение 12,55 ($\pm 1,60$) ГПа (в скобках приведено стандартное отклонение). При консолидации в одноосные композиты модуль оставался таким же в пределах экспериментальной ошибки, а именно 13,55 ($\pm 2,75$) ГПа. При статистической ориентации волокон удавалось получить модуль до 4,55 ($\pm 0,45$) ГПа. Эта величина на 80% выше теоретически рассчитанного модуля для планарного, изотропного композита, что показывает, что большая часть жесткости композитных стрэндов была сохранена.

Робертсон с сотр. [10, 96, 104, 105] провели тщательное исследование тканых заготовок, состоящих из ПП и *Vectra B950*, а также изучили влияние уровня содержания ТЖКП и распределения тканевого слоя на механические свойства и формуемость этих материалов. Было найдено, что при увеличении содержания ТЖКП модуль композитов заметно превышал модуль чистого ПП. В частности, при вве-

дении 9,84 %вес. *Vectra B950* модуль на растяжение консолидированных заготовок составил 3,87 ГПа против 1,01 ГПа у чистого ПП. Между тем, при уровне загрузки 31,5 %вес. модуль консолидированных заготовок был 10,3 ГПа, что десятикратно превышает модуль ПП. Отметим, что на основании композитной теории для этого образца был предсказан модуль 12,0 ГПа, то есть готовый композит сохранил свыше 85% модуля стрэндов.

Было определено, что размещение слоев заготовки может существенно влиять на изгибные свойства. При введении примерно 9,5 %вес. *Vectra B950* модуль на растяжение возрастал от 3,22 ГПа до 5,23 ГПа при изменении распределения слоев заготовки от равномерного по толщине композита до приповерхностного размещения. Причиной этого было то, что в последнем случае усиливающие фибриллы ТЖКП располагались в местах максимального растяжения и сжатия, происходящих при изгибе.

Для оценки способности к формованию композитов ПП–*Vectra B950* (~80/20 вес.%), изготовленных из уплотненных тканых заготовок, предельное удлинение измерялось в зависимости от температуры. Было найдено, что для ортотропного композита с равномерным расположением четырех слоев корда по поперечному сечению можно было достичь удлинения 15% при нагреве композита до 250 °С. Авторы отметили, что такая степень растяжения невозможна для композитов, усиленных обычными волокнами, в частности, стеклянными или угольными. Установив, что композиты способны к растяжению, Робертсон с сотр. доказали их способность к термоформованию. Таким образом, усиленные ТЖКП заготовки можно использовать для изготовления композитных листов без существенной потери свойств; эти композитные листы затем можно с помощью термоформования превращать в полностью термопластичные композитные изделия.

Хотя с помощью тканых заготовок можно достичь хороших механических свойств, термическая предыстория на стадии консолидации также может влиять на механические свойства, что показали Кришнасвами и Бэрд [98]. В их исследовании тканые заготовки смесей ПА-11 с *HX8000* (65/35 %вес.) были консолидированы при трех различных условиях переработки (табл. 32.6). Было найдено, что увеличение температуры консолидации с 195 °С до 205 °С вызывает уменьшение модуля при растяжении с 5,36 ГПа до 4,16 ГПа. Кроме того, все консолидированные заготовки имели модули значительно ниже теоретически предсказанной величины 9,9 ГПа. Для сравнения с ткаными заготовками также подвергались формованию под давлением одноосные композиты. Было получено, что после компрессионного прессования при температуре 195 °С в течение 10 минут модуль на растяжение был 13,4 ГПа, что составляет лишь 67% от модуля оригинального волокна. Это означает, что в данной системе экспозиция фибрилл *HX8000* указанным температурам, фактически, ведет к падению жесткости. Было предположено, что причиной сильной зависимости от температуры консолидации была молекулярная релаксация в фибриллах *HX8000*. В частности, динамические механические опыты на чистых волокнах *HX8000* показали, что нагревание волокон свыше 135 °С вызывает необратимое падение динамического модуля упругости, что согласуется с релаксацией ориентации в волокне ТЖКП.

Таблица 32.6. Влияние условий переработки на механические свойства консолидированных заготовок из найлона-11–НХ8000 (65/35 вес.%)

Условия переработки	Модуль	Модуль
	при растяжении, ГПа ^b	на изгиб, ГПа ^b
Чистый ПА-11 ^a	0,98 (0,07)	0,89 (0,08)
205 °С в течение 10 мин	3,63 (0,20)	4,16 (0,45)
195 °С в течение 10 мин	4,15 (0,88)	5,36 (0,27)
185 °С в течение 5 мин, 195 °С в течение 5 мин	5,18 (0,33)	5,67 (0,38)

^a Свойства ПА-11 отвечают образцам, полученным литьем под давлением.

^b В скобках даны стандартные отклонения.

Источник: [98].

Заранее приготовленные фибриллы ТЖКП также использовались для изготовления композитов литьем под давлением. Хейно с сотр. [106] провел первое исследование на композитных стрэндах ПП–*Vectra A950* (80/20 %вес.) этого вида. При этом для изучения влияния температуры переработки на изгибные и ударные свойства были приготовлены три набора композитов. Первый набор композитов *in situ* был получен литьем под давлением при температуре рабочего цилиндра экструдера от 180 до 200 °С; второй набор — при температуре от 230 до 250 °С, и третий — при температуре не ниже 280 °С. Предварительно созданные микрокомпозиты, произведенные при 230–250 °С, имели худшие свойства, чем композиты, произведенные при более низких температурах. Этот результат был отнесен за счет деформации фибрилл и их агломерации в кластеры, что подтверждалось данными оптической микроскопии. Самые лучшие значения в испытаниях на изгиб — модуль 1,77 ГПа и прочность 45 МПа. Эти величины превышали аналогичные данные для чистого ПП и были сравнимы с величинами 1,97 ГПа и 42 МПа для композитов *in situ*. Авторы также отметили, что предварительно созданные микрокомпозиты проявляли намного более высокую ударную вязкость по Шарпи, чем композиты *in situ* (39 кДж/м² против 22 кДж/м²). Другая работа, в которой изучалось влияние температуры переработки, продемонстрировала близкие результаты; самые лучшие свойства были зафиксированы при самых низких температурах переработки [6, 70, 99, 107].

Одна из проблем, к которой обратились Хэндлос и Бэрд [6, 111], относилась к влиянию степени вытяжки стрэндов на свойства полученных литьем под давлением предварительно созданных микрокомпозитов. Стрэнды ПП–*НХ6000* (60/40 %вес.) вытягивались до степеней вытяжки 4, 13,5 и 25, дробились, смешивались в сухом виде с дополнительным ПП, чтобы уменьшить концентрацию ТЖКП до 30 %вес., и подвергались литью под давлением при установке максимальной температуры рабочего цилиндра экструдера на 190 °С. Сравнение механических свойств этих композитов показало, что увеличение степени вытяжки вело к улучшению прочности на разрыв и модуля на растяжение. Например, использование стрэндов со степенью вытяжки 4 позволило получить композиты с модулем на растяжение в машинном

направлении 3,20 ГПа и прочностью на разрыв 35,0 МПа. Между тем, при степени вытяжки стрэндов 25 пластины имели модуль 3,98 ГПа и прочность 38,5 МПа. Аналогичные тенденции наблюдались при литье под давлением с предварительно созданными микрокомпозитами ПП–*Vectra A950*.

Маклеод и Бэрд [99] проверяли, может ли разбавление композитных стрэндов маловязким матричным полимером улучшить механические свойства. Это было выполнено литьем под давлением двух серий композитов, содержащих 20 %вес. фибрилл *HX1000*, в форму для пластин, отлитых под давлением через пленочный выпуск. Первая серия была сделана из композитных стрэндов *PT 7067–HX1000* (80/20 %вес.); *PT 7067* — сорт пневмоформованного ПЭТ производства фирмы *DuPont*. Вторая серия была приготовлена из дробленых стрэндов *PT 7067–HX1000* (50/50 %вес.), которые разбавлялись для загрузки 20 %вес. *HX1000* сухим смешением дробленых стрэндов с материалом *Rynite* — экспериментальным сортом ПЭТ с низкой вязкостью, произведенным *DuPont*. Предварительно созданные микрокомпозиты *PT 7067–HX1000–Rynite* (20/20/60 %вес.) имели модуль 4,586 ГПа против модуля лишь 3,106 ГПа у композитов *PT 7067–HX1000* (80/20 вес.%). Подобные результаты были получены для модулей на изгиб. Следовательно, опыты продемонстрировали, что при разбавлении полимером с низкой вязкостью достигаются лучшие механические свойства, возможно, из-за того, что такой полимер способствует снижению повреждаемости фибрилл ТЖКП в процессе литья под давлением.

В предварительно созданных микрокомпозитах с ПЭТ в качестве матричного полимера были выявлены два преимущества разбавления материалом *Celenex 1600A* (полученным литьем под давлением полибутилентерефталатом производства фирмы *Hoechst-Celanese*) вместо материала *Rynite* (полученным литьем под давлением ПЭТ) [99]. В частности, из-за того, что *Rynite* имел температуру плавления 257 °С против 228 °С у *Celenex 1600A*, стало возможным несколько снизить температуру части зоны литья, тем самым уменьшив температуру, действующую на фибриллы *HX1000*. Также было найдено, что при разбавлении ПБТ однородный, хорошо перемешанный расплав образуется в цилиндре экструдера раньше. Это означало, что ПБТ был способен раньше смачивать фибриллы *HX1000* в шнеке, и это вело к улучшению механических свойств. Например, композиты, составленные из *PT 7067*, *HX1000* и *Rynite* (30/30/40 %вес.), имели прочность на изгиб в машинном направлении 79,2 МПа, тогда как прочность состава *PT 7067*, *HX1000* и *Celenex 1600A* была 95,7 МПа. Также наблюдалось подобное увеличение прочности на разрыв, предельного удлинения и ударной вязкости на разрыв, тогда как модули на растяжение и изгиб оставались примерно постоянными. Представляет особый интерес тот факт, что *Celenex 1600A* имел более низкую прочность на разрыв и изгиб, чем *Rynite* (45,8 против 49,4 МПа и 60,4 против 69,0 МПа, соответственно). Это показывает, что повышение прочности происходит благодаря лучшему усилению фибриллами *HX1000*, которые, возможно, получают повреждения при использовании ПБТ в качестве разбавляющего полимера.

Поскольку предварительно созданные микрокомпозиты потенциально могут конкурировать с усиленными стекловолокном термопластами, важно было сравнить механические свойства этих двух систем. При выполнении этой работы было

найденно, что термопласты, наполненные стеклом, имеют лучшие свойства [6, 99, 110]. Как можно видеть в табл. 32.7, при введении 30 %вес. *HX1000* модуль на растяжение в машинном направлении составил 5,8 ГПа против 9,2 ГПа при введении 30 %вес. стекловолокна. Кроме того, такие свойства, как прочность, предельное удлинение и ударная вязкость на разрыв стеклонаполненных материалов, проявляли тенденцию к превышению аналогичных свойств предварительно созданных микрокомпозитов.

Таблица 32.7. Сравнение механических свойств предварительно созданных микрокомпозитов с усиленным стеклом ПЭТ при одинаковой весовой доле усиливающего компонента

	Свойства на растяжение		Свойства на изгиб	
	В машинном направлении ^b	В поперечном направлении ^b	В машинном направлении ^b	В поперечном направлении ^b
Предварительно созданный микрокомпозит: <i>HX1000/PT 7067/Celenex 1600A</i> (30/30/40 %вес.) ^a				
Модуль, ГПа	5,85 (0,70)	3,39 (0,60)	6,88 (0,89)	4,13 (0,72)
Прочность, МПа	72,0 (5,3)	42,6 (3,8)	101,0 (3,2)	91,8 (5,5)
Удлинение при разрыве, %	1,41 (0,22)	1,43 (0,21)		
Ударная вязкость, МПа	0,52 (0,10)	0,32 (0,06)		
Наполненный стекловолокном ПЭТ: <i>Rynite 530</i> (30 %вес. стекла)				
Модуль, ГПа	9,21 (0,64)	4,71 (0,55)	10,05 (0,35)	5,00 (0,33)
Прочность, МПа	117,8 (5,1)	59,1 (4,3)	205,4 (4,2)	98,2 (9,2)
Удлинение при разрыве, %	1,72 (0,09)	1,37 (0,18)		
Ударная вязкость, МПа	1,46 (0,21)	0,84 (0,17)		

^a Степень вытяжки стрэнда 108,5 (19,6).

^b В скобках даны стандартные отклонения.

Источник: [99].

Однако потенциал для конкуренции с усилением стекловолокном все же остается. Теоретически, планарный, изотропный композит ПЭТ–*HX1000* (70/30 %вес.) должен иметь модуль 7,26 ГПа против 6,80 ГПа у планарного, изотропного образца ПЭТ, усиленного 30 % вес. стеклянных волокон. Это показывает, что если потери в модуле удастся минимизировать, то предварительно созданные микрокомпозиты, подвергнутые литью под давлением, будут, по крайней мере, такими же жесткими, как стеклонаполненные полимеры. Кроме того, было показано, что ввиду небольшого размера фибрилл ТЖКП, предварительно созданные микрокомпозиты имеют более гладкие поверхности, чем стеклонаполненные термопласты [99]. Термостойкость у предварительно созданных микрокомпозитов также конкурентоспособна, что было определено динамическим механическим термическим анализом микрокомпозитов ПЭТ–*HX1000*, в которых динамический модуль близко совпадал с модулем наполненного стеклом ПЭТ при температурах вплоть до температуры стекло-

вания *HX1000*. Таким образом, если механические свойства композитных стрэндов удастся сохранить, то возникает потенциал для производства легких, полностью термотропных композитов с такой же жесткостью, как у стеклонеполненных термопластов, но с высокой температурой деформации при нагревании и гладкой поверхностью.

IV. Выводы и рекомендации

Применение ТЖКП в качестве усиливающих агентов имеет много преимуществ [112]. Во-первых, их можно перерабатывать в расплаве с термопластами, так что во время формирования композита усиливающий компонент будет все время смачиваться, при этом исключается стадия смешения, которая обычно присутствует при других способах усиления. Кроме того, из-за того, что обе фазы являются термопластами, они более удобны для утилизации. Во-вторых, ТЖКП намного легче, чем другие усиливающие агенты; обычно их плотности составляют от 1,3 до 1,4 г/см³ (против 2,59 г/см³ у стекла *E*). В-третьих, усиливающая фаза становится очень небольшой, поскольку диаметр фибрилл составляет примерно 1 мкм против 10–13 мкм у типичного стекла *E*, используемого в качестве усилителя. В-четвертых, модули упругости на растяжение и прочности на разрыв ТЖКП сопоставимы с таковыми у других видов усиления. Поэтому ТЖКП имеет набор привлекательных характеристик, которые делают его интересной альтернативой более распространенным усиливающим материалам.

Однако, несмотря на эти преимущества, существуют ограничения для реализации всего потенциала усиления этих материалов. Среди технологических ограничений назовем необходимость перекрывания температур переработки в расплаве для обеспечения пластикации обоих компонентов в одном экструдере; анизотропию изделий, полученных литьем под давлением; неполноту использования ТЖКП как усиливающего материала. Кроме проблем переработки, связанных с ТЖКП, ограничения накладывает стоимость материалов [113, 114], которая в настоящее время составляет от 26 до 48 долл. за кг ТЖКП [115] против \$1,65 за кг стекловолокна [116]. Однако можно ожидать, что применение ТЖКП станет преобладающим, а стоимость будет падать по мере разработки новых мономеров.

Как показывает обзор работ, приведенный в этой главе, значительное внимание будет сфокусировано на преодолении технологических ограничений, с которыми приходится встречаться, работая со смесями ТЖКП–термопласт. В частности, двухэкструдерная технология проявила ряд уникальных черт, которые способствуют реализации всего потенциала ТЖКП. Это позволяет сочетать ТЖКП с теми матричными полимерами, с которыми температуры переработки не перекрываются, путем использования возможности переохлаждения ТЖКП. Кроме того, поскольку в матрицу вводятся непрерывные потоки ТЖКП, вытянутые стрэнды и волокна имеют фибриллы фактически с бесконечным размерным отношением. С помощью этого процесса можно всякий раз производить стрэнды, имеющие механические свойства на растяжение, отвечающие теоретическому расчету или превышающие

теоретические значения. Можно ожидать, что по мере развития работ с композитными стрэндами, появится возможность использовать множество технологических методов для производства композитов, в которых сохраняются свойства фибрилл ТЖКП и исключается проблема анизотропии в изделиях, полученных литьем под давлением.

Если удастся реализовать полный потенциал упрочнения, присущий ТЖКП, то они станут привлекательной альтернативой традиционным, наполненным стекловолокном материалам. В частности, их малый вес и гладкая поверхность будут полезны в таких областях, как автомобильная промышленность, в которой имеется высокий спрос на производство легких, окрашиваемых деталей. Например, тканые заготовки потенциально могут превращаться в панели и приборные доски. Кроме того, по мере улучшения свойств полученных литьем под давлением предварительно созданных микрокомпозитов, будет развиваться технология изготовления из них изделий сложной формы. Можно надеяться, что преимущества легкого веса, гладкости поверхности и удобства утилизации, которыми обладают эти новые композиты, позволят найти для них новые применения.

V. Литература

1. C.K. Ober, J.I. Jin, and R.W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, 59, 103 (1984).
2. P. Magagnini, "Molecular Design of Thermotropic. Main-Chain Liquid Crystalline Polymers," in *Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Blends*, F.P. La Mantia (ed.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993, Ch. 1.
3. C.S. Brown and P.T. Alder, "Blends Using Thermotropic Liquid Crystalline Polymer," in *Polymer Blends and Alloys*, M.J. Folkes and P.S. Hope (eds.), Chapman and Hall, London, 1993, Ch. 8.
4. F.P. La Mantia, A. Roggero, U. Pedretti, and P.L. Magagnini, "Fibers of Blends with Liquid Crystalline Polymers: Spinnability and Mechanical Properties," in *Liquid-Crystalline Polymer Systems: Technological Advances*, A.I. Isayev, T. Kyu, and S.Z.D. Cheng (eds.), ACS Books, Washington, DC, 1996, Ch. 8.
5. A. Roggero, "Applications of Thermotropic Liquid Crystal Polymers and Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends," in *Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Blends*, F.P. La Mantia (ed.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993, Ch. 6.
6. A.A. Handlos, "Microcomposites Based on Polypropylene and Thermotropic Liquid Crystalline Polymers," Ph.D. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 1994.
7. H.N. Yoon, L.F. Charbonneau, and G.W. Calundann, *Adv. Mat.*, 4, 206 (1992).
8. G.W. Calundann and M. Jaffe, "Thermotropic Liquid Crystalline Polymers," in *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research*, 26, 247 (1983), Ch. 7.
9. M.C. Muir and R.S. Porter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 169, 91 (1989).
10. C.G. Robertson, J.P. de Souza, and D.G. Baird, "Development of In Situ Reinforced Polypropylene Fibers for Use in Woven Preforms," in *Liquid-Crystalline Polymer Systems: Technological Advances*, A.I. Isayev, T. Kyu, and S.Z.D. Cheng (eds.), ACS Books, Washington,

- DC, 1996, Ch. 6.
11. G.D. Figuly, "Liquid Crystalline Polymers Thermotropic Polyesters," in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J.C. Salamone (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
 12. S. Kessler, "Properties of Glass Fiber Reinforcement," in *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, J. Edenbaum (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, Ch. 48.
 13. P.K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites*, Marcel Dekker, New York, 1988.
 14. PPG Industries, Inc., in *Modern Plastics Encyclopedia '92*, McGraw-Hill, New York, 1992.
 15. W.R. Graner, "Glass Fiber Reinforced Composites," in *Handbook of Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
 16. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 410 (1987).
 17. F.P. La Mantia, A. Valenza, and P.L. Magagnini, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1257 (1992).
 18. J. Seppala, M. Heino, and C. Kapanen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1051 (1992).
 19. M.T. Heino and J.V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 2185 (1992).
 20. A. Datta, H.H. Chen, and D.G. Baird, *Polymer*, 34, 759 (1993).
 21. A.M. Sukhadia, A. Datta, and D.G. Baird, *SPEANTEC Tech. Papers*, 37, 1008 (1991).
 22. M.T. Heino and J.V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 2185 (1992).
 23. M. Amano and K. Nakagawa, *Polymer*, 28, 263 (1987).
 24. P. Zhuang, T. Kyu, and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1095 (1988).
 25. C.U. Ko, G.L. Wilkes, and C.P. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 3063 (1989).
 26. R.A. Weiss, W. Huh, and L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 684 (1987).
 27. B.R. Bassett and A.F. Yee, *Polym. Compos.*, 11, 10 (1990).
 28. G.O. Shonaiki, H. Hamada, S. Yamaguchi, M. Nakamichi, and Z. Maekawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 881 (1994).
 29. H. Verhoogt, C.R.J. Willems, J. Van Dam, and A. Posthuma de Boer, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 453 (1994).
 30. H.J. O'Donnell and D.G. Baird, *Polymer*, 36, 3113 (1995).
 31. J.C. Halpin and J.L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 344 (1976).
 32. A.M. Sukhadia, A. Datta, and D.G. Baird, *Int. Polym. Proc.*, 7, 218 (1992).
 33. A.M. Sukhadia, "The In Situ Generation of Liquid Crystalline Polymer Reinforcements in Thermoplastics," Ph.D. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 1991.
 34. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 532 (1990).
 35. S.S. Bafna, J.P. de Souza, T. Sun, and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 808 (1993).
 36. S. Kenig, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 1136 (1989).
 37. G.G. Viola, D.G. Baird, and G.L. Wilkes, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 888 (1985).
 38. D.E. Turek and G.P. Simon, *Polymer*, 34, 2750 (1993).
 39. K.G. Blizard and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 653 (1987).
 40. D.G. Baird and R. Ramanathan, "The In Situ Generation of Liquid Crystalline Reinforcements in Engineering Thermoplastics," in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol. 6, B.M. Culbertson (ed.), Plenum Press, New York, 1989.
 41. K. Fujiwara, M. Takahashi, and T. Asuda, *Int. Polym. Proc.*, 6, 232 (1991).
 42. M.S. Silverstein, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 157 (1991).
 43. Y.G. Lin and H.H. Winter, *Macromolecules*, 24, 2877 (1991).
 44. Y.G. Lin and H.H. Winter, *Macromolecules*, 21, 2439 (1988).

45. H. Muramatsu and W.R. Krigbaum, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 25, 2303 (1987).
46. W.R. Krigbaum, C.K. Liu, and D.-K. Yang, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 26, 1711 (1988).
47. H.J. O'Donnell and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 963 (1996).
48. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 335 (1987).
49. G.I. Taylor, *Proc. Royal Soc.*, A146, 501 (1934).
50. G.I. Taylor, *Proc. Royal Soc.*, A138, 41 (1932).
51. G.I. Taylor, *Proc. Royal Soc.*, A226, 289 (1954).
52. H.P. Grace, *Chem. Eng. Comm.*, 14, 225 (1982).
53. J.J. Elmendorp and R.J. Maalcke, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 1041 (1985).
54. T. Tavgac, "Deformation and Breaks Up of Drops," Ph.D. Dissertation, University of Houston, TX, 1972.
55. W.J. Milliken and L.G. Leal, *J. Non-Newt. Fl. Mech.*, 40, 335 (1991).
56. R.W. Flumerfelt, *Ind. Chem. Eng. Fund.*, 11, 312 (1972).
57. H.B. Chin and C.D. Han, *J. Rheol.*, 23, 557 (1979).
58. H.B. Chin and C.D. Han, *J. Rheol.*, 24, 1 (1980).
59. S. Torza, R.G. Cox, and S. Mason, *J. Coll. Inter. Sci.*, 38, 395 (1972).
60. P.G. Ghodgaonkar and U. Sundararaj, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1656 (1996).
61. L. Levitt and C. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1647 (1996).
62. A.G.C. Machiels, "Stability of Blends of Liquid Crystalline Polymer Blends," Ph.D. Dissertation, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1998.
63. A.G.C. Machiels, K.F.J. Denys, J. Van Dam, and A. Posthuma De Boer, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2451 (1996).
64. H.J. O'Donnell and D.G. Baird, *Int. Polym. Proc.*, 11, 257 (1996).
65. H.J. O'Donnell, "In Situ Composites of Compatibilized Polypropylene/LCP Blends," Ph.D. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 1993.
66. M. Kyotani, A. Kaito, and K. Nakayama, *Polymer*, 33, 459 (1992).
67. C. Carfagna, L. Nicolais, E. Amendola, and C. Carfagna, Jr., *SPE ANTEC Tech. Papers*, 37, 1004 (1991).
68. C. Carfagna, E. Amendola, L. Nicolais, D. Acierno, O. Francescangeli, B. Yang, and F. Rustichelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 839 (1991).
69. F.P. La Mantia, F. Cangialosi, U. Pedretti, and A. Roggero, *Eur. Polym. J.*, 29, 671 (1993).
70. E.A. Sabol, A.A. Handlos, and D.G. Baird, *Polym. Comp.*, 16, 330 (1995).
71. E.A. Sabol, "The Development of Dual Extrusion Blending Process and Composites Based on Polypropylene and TLCPs," M.S. Thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 1994.
72. K.G. Blizard and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 653 (1987).
73. N. Chapleau, P.J. Carreau, C. Peleteiro, P.-A. Lavoie, and T.M. Malik, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1876 (1992).
74. A. Kohli, N. Chung, and R.A. Weiss, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 573 (1989).
75. A.I. Isayev and M.J. Modic, *Polym. Comp.*, 8, 158 (1987).
76. A.K. Mithal, A. Tayebi, and C.H. Lin, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1533 (1991).
77. A.M. Sukhadia, A. Datta, and D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 37, 1008 (1991).
78. D.G. Baird and A.M. Sukhadia, U.S. Patent 5,225,488 (1993).

79. E.A. Sabol and D.G. Baird, *Int. Polym. Proc.*, 10, 124 (1995).
80. A. Datta, J.P. de Souza, A.M. Sukhadia, and D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 37, 913 (1991).
81. H.J. O'Donnell, A. Datta, and D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 38, 2248 (1992).
82. S.S. Bafna, T. Sun, and D.G. Baird, *Polymer*, 34, 708 (1993).
83. R.M. Holsti-Miettinen, M.T. Heino, and J.V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 573 (1995).
84. A. Datta and D.G. Baird, *Polymer*, 36, 505 (1995).
85. M.T. Heino, in *Polymer Technology Publication Series No. 14*, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1993.
86. M.T. Heino and J.V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1677 (1993).
87. H.J. O'Donnell, A. Datta, and D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 39, 2248 (1993).
88. Y. Seo, S.M. Hong, S.S. Hwang, T.S. Park, K.U. Kim, S. Lee, and J. Lee, *Polymer*, 36, 515 (1995).
89. Y. Seo, S.M. Hong, S.S. Hwang, T.S. Park, K.U. Kim, S. Lee, and J. Lee, *Polymer*, 36, 525 (1995).
90. Y.G. Lin, H.W. Lee, H.H. Winter, S. Dashevsky, and K.S. Kim, *Polymer*, 34, 4703 (1993).
91. R.E.S. Bretas and D.G. Baird, *Polymer*, 33, 5233 (1992).
92. D.G. Baird, S.S. Bafna, J.P. de Souza, and T. Sun, *Polym. Comp.*, 14, 214 (1993).
93. J.P. de Souza and D.G. Baird, *Polymer*, 37, 1985 (1996).
94. D. Done and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 989 (1990).
95. L.A. Utracki and T. Vu-Khanh, in *Multicomponent Polymer Systems*, I.S. Miles (ed.), John Wiley and Sons, New York, 1992.
96. C. Robertson, "Processing of Composite Fibers Based on Polypropylene and a TLCP," M.S. Thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 1995.
97. R. Gray, "Composites for Rapid Prototyping Applications," M.S. Thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 1997.
98. R.K. Krishanaswamy and D.G. Baird, *Polym. Comp.*, 18, 526 (1997).
99. M.A. McLeod, "Injection Molding of Pregenerated Microcomposites," Ph.D. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA, 1997.
100. Q. Lin, J. Jho, and A.F. Yee, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 789 (1993).
101. R.J. Amundsen and A.F. Yee, *Proceedings of the American Society for Composites: 5th Technical Conference: Composite Materials in Transition*, Technomic Publishing Company, Inc., 1990.
102. D. Dutta, R.A. Weiss, and K. Kristal, *Polym. Comp.*, 13, 394 (1992).
103. A.A. Handlos and D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 39, 1170 (1993).
104. C.G. Robertson, J.P. de Souza, and D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 41(II), 1649 (1995).
105. C.G. Robertson, J.P. de Souza, and D.G. Baird, "Composites Based on Fabric Prepregs Generated from In Situ Reinforced Thermoplastic Fibers," in *PMSE Polymeric Materials Science and Engineering (Proceedings of the ACS): Division of Polymeric Materials: Science and Engineering*, 72, 605 (1995).
106. M.T. Heino, T.P. Vainio, and J.V. Seppala, *Polym. & Polym. Comp.*, 1, 439 (1993).
107. A.A. Handlos and D.G. Baird, *Int. Polym. Proc.*, 11, 1 (1996).
108. M.A. McLeod and D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 44, 2618–2622 (1998).

109. A.A. Handlos, E.A. Sabol, and D.G. Baird, *SPE ANTEC Tech. Papers*, 40, 1594 (1994).
110. A.A. Handlos and D.G. Baird, *Polym. Compos.*, 17, 73 (1996).
111. A.A. Handlos and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 378 (1996).
112. A.A. Handlos and D.G. Baird, *J. Macro. Sci.: Rev. Macro. Chem. and Phys.*, C35, 183 (1995).
113. A. Roggero, "Applications of Thermotropic Liquid Crystal Polymers and Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends," in *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, F.P. La Mantia (ed.), Technomic, Lancaster, PA, 1993.
114. D.J. Williams, *Adv. Polym. Tech.*, 10, 173 (1991).
115. L.M. Sherman and J. De Gaspari, *Plast. Tech.*, 46, 71 (1996).
116. Anonymous, in *Modern Plastics Encyclopedia '92*, McGraw-Hill, New York, 1992.

33. От полимерных смесей – к композитам, усиленным микрофибриллами

С. Факиров, М. Евстатьев, К. Фридрих

I. Введение

A. Определение и классификация композитных материалов

Как полимерные смеси, так и композиты имеют первостепенное коммерческое значение среди полимерных материалов; сами по себе полимерные смеси сейчас занимают более 30% рынка полимеров [1].

Композиты определяются как материалы, состоящие из двух или более различных компонентов с четкими межфазными границами. Это определение на практике ограничивается материалами, содержащими волоконное или иное усиление, в том числе пластинками или хлопьями различной длины и поперечного сечения (что описывается размерным отношением), внедренными в непрерывную жесткую матрицу. Введение этих усиливающих компонентов, как правило, улучшает механические характеристики материала матрицы. Влияние на механические свойства является основным отличием между композитами и обычными наполненными системами, в которых наполнители применяются, главным образом, с целью уменьшения стоимости; при этом механические свойства скорее деградируют, чем улучшаются. В ином смысле, различие между усиленными и наполненными системами не вполне четкое [2].

Большая часть замечательных свойств натуральных материалов является результатом сочетания двух и более компонентов, которые легко различаются при исследовании в электронном микроскопе. Например, многие ткани человеческого тела, имеющие высокую прочность и одновременно колоссальную гибкость, состоят из жестких волокон, таких как коллагеновые, встроенных в менее жесткую ма-

трицу. Волокна выровнены таким образом, что максимальная жесткость обеспечивается в направлении высоких нагрузок, но волокна одновременно могут скользить относительно друг друга, в результате чего ткань является очень гибкой. Подобным образом микроскопическое исследование дерева и бамбука обнаруживает выраженную фибриллярную структуру, которая хорошо видна на разрушенном бамбуке. Неудивительно, что бамбук называют «природным стекловолокном» [3].

Особенностью полимерных композитов, которая делает их очень привлекательными для многих применений, является то, что их структура и, следовательно, набор механических свойств могут быть адаптированы к конкретным применениям и условиям использования.

Композитные материалы классифицировались различным образом в зависимости от ведущей идеи или концепции, которую было необходимо определить (например, классификация по типу матрицы, геометрии усиливающего компонента и т. д.). В рамках этой главы рассматривается только классификация по размеру усиливающих элементов. В этом отношении можно выделить три основные группы:

- 1) композиты с непрерывными волокнами (например, композиты с термореактивной или термопластичной матрицей);
- 2) композиты с короткими волокнами (часто с термопластичной матрицей);
- 3) молекулярные композиты (например, жидкокристаллические полимеры в термопластичной матрице).

Важной чертой, характеризующей композиты в третьей группе, является то, что они готовятся смешением. Однако смешение двух полимеров обычно ведет к взаимонерастворимости, так что часто приходится добавлять третий компонент — а именно компатибилизатор, такой как блок-сополимер — чтобы получить более равномерное фазовое распределение. Подобная проблема существует в случае усиленных волокнами композитов, в которых хорошая адгезия между волокном и окружающей матрицей может быть достигнута только с помощью связующих агентов, нанесенных на волокна до их введения в полимерную матрицу.

Недавно был разработан новый тип полимерного композита, в значительной степени обладающего перечисленными свойствами полимерных смесей и композитов и включающего усиливающие элементы с размерами, попадающими в интервал между усиленными волокнами и молекулярными композитами [4–7]. В отличие от классических макрокомпозитов (например, усиленных волокнами макрокомпозитов) и молекулярных композитов (с одиночными, стержнеподобными макромолекулами в качестве усиливающих элементов), эта новая группа полимерных композитов усилена полимерными фибриллами или, что встречается чаще, пучками фибрилл, и они называются *композиты с микрофибриллярным усилением* (КМФ) [4].

Фибриллу можно определить как структурный элемент, обладающий свойствами материала с выделенным направлением вдоль линейного размера или оси симметрии [8]. Подобно природным материалам, таким как целлюлозные структуры и коллагеновые композиты, искусственные полимерные материалы, такие как сверхвысоковязные твердые полимеры, жидкокристаллические полимеры и жесткие упругие материалы, проявляют замечательные механические свойства, поскольку

их базовые структурные единицы являются микрофибриллярными по природе. Перед тем, как перейти к описанию приготовления КМФ, кратко коснемся основных концепций усиления полимерных материалов.

Б. Самоупрочняющиеся полимеры и молекулярно-фибриллярные композиты

Концепция самоупрочнения — то есть усиления полимера его собственными морфологическими единицами, такими как фибриллы, кристаллиты или волокна — касается важного метода улучшения механических характеристик многих полимеров [9, 10]. Усиливающие элементы возникают в аморфной матрице во время процесса кристаллизации. Выбором условий переработки можно формировать усиливающие структуры, например, в процессе литья под давлением или экструзии [11–13]. Особенностью этих систем является то, что они содержат лишь одну составляющую в отличие от композитов распространенных типов.

С появлением жидкокристаллических полимеров (ЖКП) открылись новые перспективы для усиления полимеров. Появилась надежда, что одиночные, жесткие, стержнеподобные молекулы могут выступать в роли усиливающих элементов, то есть эти полимеры представляют собой типичный случай молекулярных композитов. Это ожидание выглядело очень привлекательным, так как в этом случае размерное отношение, то есть отношение длины к диаметру, могло быть многократно увеличено, что, соответственно, очень благоприятно для свойств композита.

После возникновения концепции молекулярных композитов [14] ее приняли многие исследователи [15–19]. Но, несмотря на впечатляющие механические свойства этих упрочненных ЖКП термопластичных полимеров, сравнимые со свойствами традиционных, упрочненных не-непрерывным волокном термопластичных композитов, было показано, что они не являются реальными молекулярными композитами. По причинам, предсказанным Флори в 1978 г. [20], а именно, из-за того, что жесткие и гибкие молекулы термодинамически несовместимы, выделенные в отдельную фазу волоконные домены, содержащие, главным образом, жесткий стержневой полимер, имеют диаметр до 1000 нм и более против типичных 3 нм в истинных молекулярных композитах; то есть эти домены образуют скорее нанокомпозиты, а не молекулярные композиты. В то время как в молекулярных композитах лиотропные ЖКП использовались в качестве усиливающих элементов, что в дальнейшем привело к понятию *композитов in situ* [21], гибкоцепные полимеры смешивались с термотропными ЖКП. Во время их переработки, например, экструзии, ЖКП ориентируется в тонкие фибриллы с высоким размерным отношением.

Важно еще раз подчеркнуть, что описанные выше типы композитов ранее считались молекулярными композитами, но ныне от этого отказались. Чтобы получить композиты с действительно молекулярным усилением, необходимо применять более сложные подходы как в отношении синтеза (например, создавать «волосяные стержни», в которых жесткие и гибкие молекулы химически связаны), так и при-

готовления (например, использовать метод Ленгмюра-Блоджетт) [22] композитов, чем те, которые применяются к обычным ЖКП и их смешению при изготовлении композитов в растворе или расплаве (подробнее о композитах ЖКП см. главу 32).

Суммируя сказанное, подчеркнем, что получение из (разбавленного) раствора лиотропного ЖКП – сложный процесс. Кроме того, применение самоусиления на промышленном уровне требует выполнения ряда особых технологических условий, что делает этот метод весьма дорогостоящим. В то же время разработка истинных молекулярных композитов остается на лабораторном уровне.

Недавно разработанный новый тип композитов полимер-полимер, КМФ, удовлетворяет в большой степени базовым требованиям, предъявляемым к полимерным смесям и композитам; то есть в нем подавляется несовместимость и улучшается адгезия между волокнами и матрицей. Кроме того, в отличие от классических макрокомпозитов (например, композитов на основе стекловолокна) [23–25] или ЖКП и молекулярных композитов [14–19, 22], в этой группе полимерных композитов усиливающими элементами являются микрофибриллы из *гибкоцепных* макромолекул. В отличие от композитов *in situ*, в которых во время переработки генерируются микрофибриллы ЖКП, в случае КМФ во время переработки с помощью специальных температурных условий создается полностью изотропная матрица [4–7].

II. Приготовление КМФ

Макрокомпозиты и их «молекулярные» аналоги готовятся одинаковым образом, то есть смешением материала матрицы и усиливающего материала, как правило, в расплаве. С другой стороны, этот подход неприменим к КМФ, поскольку микрофибриллы как отдельный материал не существуют. Вместо этого они создаются в ходе процесса, называемого «приготовление КМФ». Этот процесс начинается со смешения двух взаимонерастворимых полимерных партнеров. Партнеры должны быть не только взаимонерастворимыми, но также иметь различные температуры плавления T_m . Основные стадии приготовления КМФ следующие: а) смешение; б) экструзия; в) вытяжка (с хорошей ориентацией всех компонентов); г) отжиг при постоянной деформации выше T_m того компонента, точка плавления которого ниже, но ниже T_m компонента, который плавится при более высокой температуре. На стадии вытяжки, также называемой стадией фибриллизации, компоненты смеси ориентируются и формируются в фибриллы. В процессе последующего отжига, когда происходит плавление компонента с более низкой температурой T_m (эта стадия носит название «изотропизации»), необходимо обеспечить условия, при которых сохраняется ориентированная фибриллярная структура компонента с высокой температурой плавления. Стадии приготовления КМФ схематически показаны на рис. 33.1. Здесь важно отметить, что в основе КМФ лежат полимерные смеси, но их нельзя рассматривать как «вытянутые смеси», поскольку шаг изотропизации ведет к образованию изотропной матрицы, усиленной фибриллами из компонента с более высокой температурой плавления; то есть, в конечном счете, мы имеем дело с типичным композитным материалом.

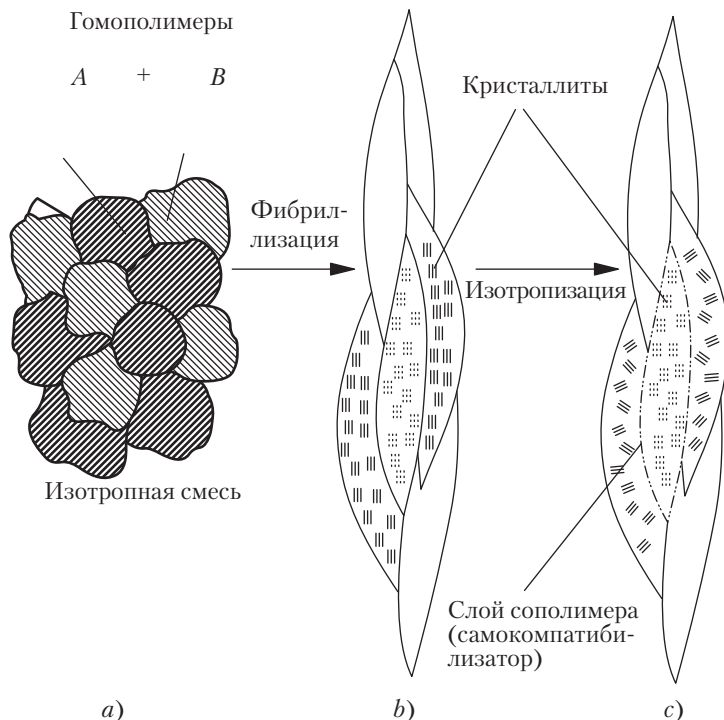


Рис. 33.1. КМФ можно получить: а) из несовместимых полимерных смесей; б) посредством экструзии и ориентации (стадия фибриллизации); в) с последующей термообработкой при температуре, лежащей в интервале между температурами плавления двух компонентов при постоянной деформации (стадия «изотропизации»)

В некоторых случаях рекомендуется отжечь вытянутую смесь (с закрепленными концами) перед шагом изотропизации. Целью такой обработки является улучшение кристаллической структуры фибрилл — таким образом можно, при необходимости, повысить их температуру плавления. Это, в свою очередь, улучшает условия переработки, поскольку предотвращает плавление фибрилл.

III. Существуют ли КМФ на самом деле?

Чтобы ответить на вопрос, поставленный в заголовке этого раздела, следует принять во внимание следующие доказательства обладания КМФ двумя базовыми компонентами композитного материала: изотропную матрицу и усиливающие элементы. Кроме того, можно ожидать проявления эффекта самоусиления некоторых свойств, чаще всего механических свойств, по сравнению со свойствами чистых исходных материалов [3]. Иначе говоря, следует обратиться к стадиям приготовления, схематически показанным на рис. 33.1.

В какой степени две определяющих стадии приготовления КМФ, то есть фибриллизация и изотропизация, эффективны? Ответ можно найти на рис. 33.2, где показаны рентгенограммы широкоугольного рассеяния (ШУРР) для смеси полиэтилентерефталата (ПЭТ) с температурой плавления $T_m = 260^\circ\text{C}$ и полибутилентерефталата (ПБТ) с $T_m = 225^\circ\text{C}$.

Можно видеть, что после смешения, экструзии и холодной вытяжки как ориентация, так и кристалличность были очень низкими (рис. 33.2, *a*). Они резко улучшаются после отжига при 220°C с закрепленными концами. Эта рентгенограмма (рис. 33.2, *b*), типичная для высокоориентированного кристаллического полимера, демонстрирует присутствие фибрилл двух компонентов ПЭТ и ПБТ в соответствии со схемой рис. 33.1, *b*.

Рентгенограмма рис. 33.2, *c* также указывает на высокую кристалличность, но теперь это высокоориентированная фаза (ПЭТ) в изотропной матрице (ПБТ). Иногда эти два полимера дают почти идентичные рентгенограммы ШУРР, так что сделанные выше заключения можно вывести только из температур плавления; то есть ПБТ при 240°C находится в расплавленном состоянии, при котором происходит изотропизация, а кристаллизация имеет место при последующем охлаждении. Дополнительное подтверждение сделанного вывода можно обнаружить при наблюдении за другими системами, например, за ПЭТ и полиамидом 6 (ПА-6) [4]. Присутствие наблюдаемой кристаллической фазы в изотропном состоянии (на рис. 33.2, *c* для ПБТ и в [4] для ПА-6 в виде круговых рефлексов) показывает, что мы имеем дело действительно с изотропной матрицей, что является результатом конечной технологической стадии (рис. 33.1, *c*).

Самое убедительное свидетельство существования микрофибрилл, усиливающих изотропную матрицу, дала сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) при исследовании КМФ на основе смесей ПЭТ и ПА-6 (1:1 по весу) (рис. 33.3). Микрофотографии показывают поверхности образцов после селективного удаления ПА-6 муравьиной кислотой.

Отверстия на рис. 33.3, *a*, ранее занятые частицами ПА-6 в изотропной смеси (до холодной вытяжки), отражают схему рис. 33.1, *a*. Весьма совершенные, разделенные фибриллы ПЭТ видны после вытяжки и удаления матрицы ПА-6 (рис. 33.3, *b*). Те же самые фибриллы, но уже не свободные, а образовавшие агрегаты после длительного (25 часов) отжига при 240°C , можно видеть на рис. 33.3, *c*. Причины последнего изменения мы обсудим в следующем разделе.

Наконец, механические свойства (то есть прочность на разрыв σ и модуль на растяжение E) смесей ПЭТ, ПБТ, ПА-6 и полиамида-66 (ПА-66) различных составов, испытанные после основных стадий приготовления КМФ, графически показаны на рис. 33.4.

Видно, что как σ , так и E резко возрастают после вытяжки экструдированных смесей, имеющих свойства, характерные для невытянутого (изотропного) ПА-6; затем они приближаются (как в случае E ; рис. 33.4, *b*) или даже превосходят (как в случае σ , рис. 33.4, *a*) величины для усиливающих компонентов (то есть ПЭТ или ПА-66) в вытянутом состоянии. Как и ожидалось, последующий шаг изотропизации (отжиг при 240°C в течение 4 часов) ведет к небольшому (для E) или значительному

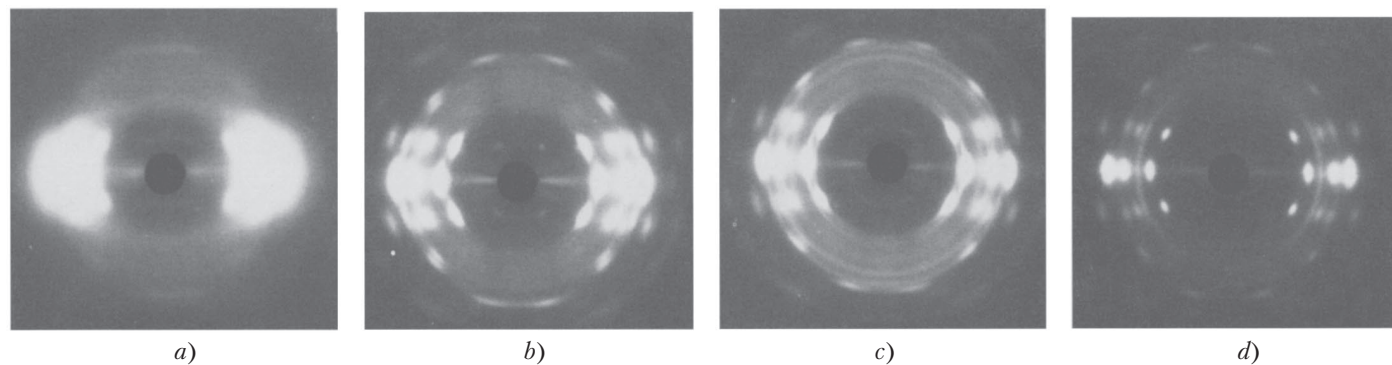


Рис. 33.2. Рентгенограммы ШУРР смеси ПЭТ–ПБТ (1:1 по весу), полученные на различных стадиях приготовления КМФ: *a)* сразу после вытяжки; *b)* после отжига при 220 °С в течение 5 часов; *c)* после отжига при 240 °С в течение 5 часов; *d)* смеси ПЭТ–ПА-6 (1:1 по весу) после вытяжки и отжига при 240 °С в течение 25 часов

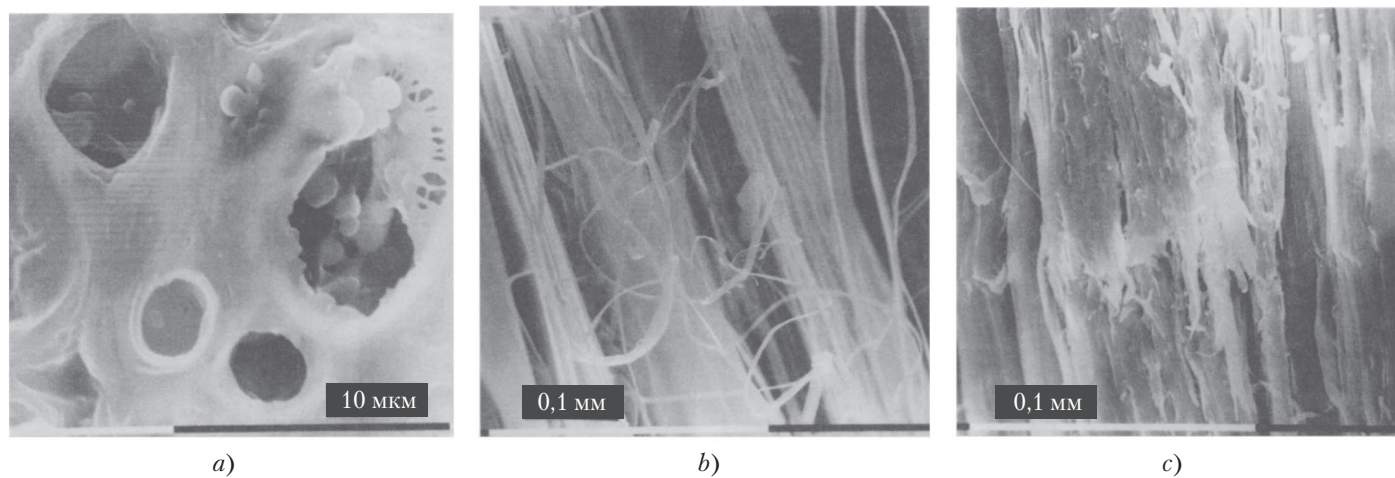


Рис. 33.3. Микрофотографии СЭМ поверхности образца ПЭТ–ПА-6 (1:1 по весу) после селективного удаления ПА-6 на различных стадиях приготовления КМФ: *a)* после смешения; *b)* после вытяжки и отжига при 220 °С в течение 5 часов; *c)* после вытяжки и отжига при 240 °С в течение 25 часов

(для σ) уменьшению этих величин, но важным моментом на этом этапе является то, что мы имеем дело с композитным материалом (свойства которого, очевидно, лучше, чем свойства чистой матрицы), а не с вытянутой смесью. Кроме того, механические свойства на этой стадии примерно одинаковые или слегка превышают (в зависимости от состава КМФ) значения, измеренные в усиленном короткими стеклянными волокнами (СВ) ПА-6 (ПА-6 + 30% СВ на рис. 33.4). Далее следует заметить, что величины для КМФ на 30–40% выше, чем рассчитанные по правилу смесей, исходя из свойств индивидуальных компонентов (изотропного ПА-6 и вытянутого ПЭТ, например [4]); то есть в механических свойствах проявляется эффект самоусиления.

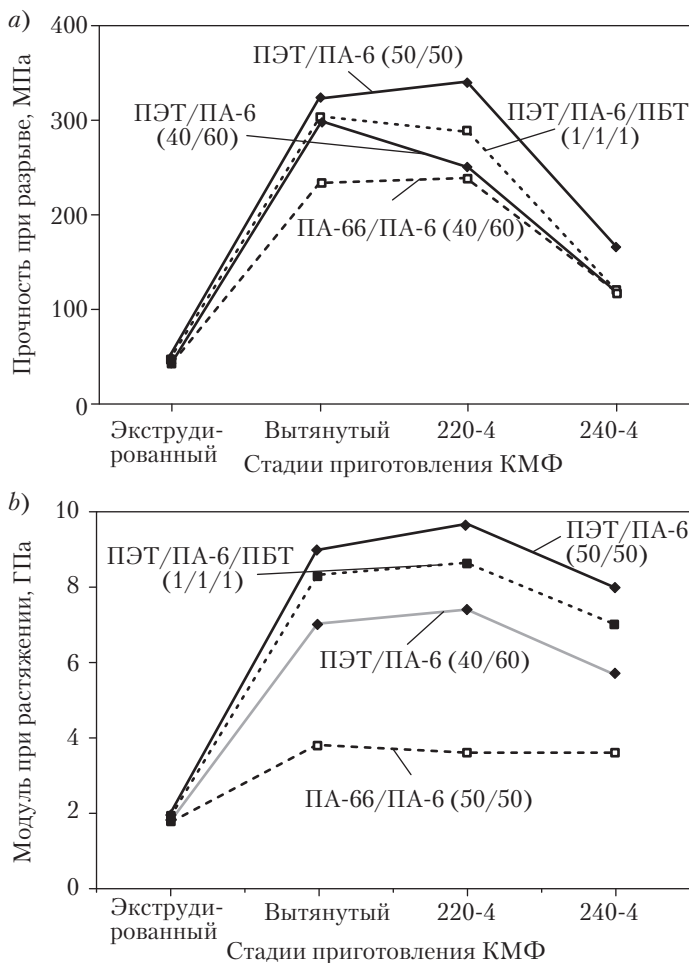


Рис. 33.4. а) Прочность на разрыв; б) модуль при растяжении для различных смесей и составов (по весу) на различных стадиях приготовления КМФ. Для сравнения приведены аналогичные величины для чистых компонентов и ПА-6, усиленного 30% стеклянными волокнами. «220-4» и «240-4» означают отжиг после вытяжки в течение 4 часов при 220 или 240 °С, соответственно

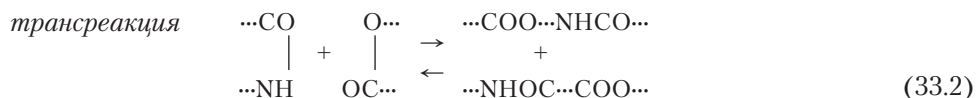
IV. Химические взаимодействия в КМФ и их последствия

В течение четырех десятилетий ученые и инженеры в области полимеров применяли термины взаимная растворимость и совместимость свободно и/или взаимозаменяемо. Для достижения абсолютной ясности и понимания мы определим их здесь. Термодинамическая взаимная растворимость относится к полимерным смесям, которые полностью взаимно растворимы и однородны вплоть до молекулярного уровня, и они вообще не проявляют фазового разделения. Напротив, практическая совместимость относится к полимерным смесям, свойства которых полезны в промышленных применениях. Следует подчеркнуть, что большинство промышленно значимых смесей обладают практической совместимостью, даже когда они не обладают термодинамической взаимной растворимостью; фактически они обычно образуют многофазные морфологии, что дает взаимное усиление в балансе свойств – эффект, невозможный в одиночном полимере [27].

Рассматривая совместимость, следует также отметить, что полимерная смесь, будучи термодинамически взаимонерастворимой, разделяется на две или более фаз, что ухудшает практические свойства. В таких случаях обычно считается, что либо размеры диспергированных доменов не оптимальны, либо взаимонерастворимость двух фаз ведет к слабым межфазным границам и, соответственно, к легкому разрушению смеси под напряжением. Как говорилось выше, наиболее распространенный способ попытаться решить эту проблему состоит в добавлении третьего ингредиента – компатибилизатора. В редких случаях компатибилизатор реально создает термодинамическую взаимную растворимость. В большинстве случаев он просто действует как поверхностно-активное вещество, снижающее размер доменов, или как агент, усиливающий адгезию на границе между двумя взаимонерастворимыми полимерными фазами. Успех оценивается по улучшению различных практических свойств в результате достижения практической совместимости [27]. (Более подробно о реакционной компатибилизации см. главу 17.)

Эти вводные замечания о совместимости важны для лучшего понимания одного из главных преимуществ КМФ, когда они готовятся из конденсационных полимеров. В таких случаях вдобавок к изотропизации во время короткой (несколько часов) термической обработки, на межфазных границах могут возникать химические реакции (например, дополнительная конденсация и трансреакции) между конденсационными полимерами в расплаве [28] и в твердом состоянии [29] по схемам:

дополнительная конденсация

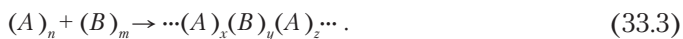


Гомополимеры

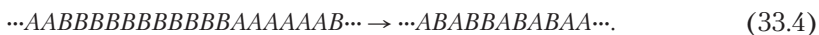
Сополимер

Эти реакции происходят в результате образования сополимерного слоя на границе (рис. 33.1, с). Такой слой выступает в роли компатибилизатора, то есть мы имеем дело с эффектом самокомпатибилизации — в том смысле, что нет необходимости вводить в смесь дополнительный синтезированный сополимер из смеси компонентов, как это делается в традиционном подходе [30, 31].

Компатибилизация может быть эффективной только на начальных стадиях химического взаимодействия. В ходе дальнейшей химической обработки реакция продолжается и захватывает, в конечном итоге, весь изотропный, расплавленный компонент и аморфную долю фибриллизованного компонента с образованием блок-сополимеров, превращая, таким образом, гомополимерную матрицу в сополимерную:



В том случае, когда $(A)_n$ и $(B)_m$ — кристаллизующиеся гомополимеры, блок-сополимеры также кристаллизуются. По мере развития химического взаимодействия блок-сополимеры могут, впрочем, приобрести случайное строение и превратиться в статистические сополимеры:



Важным результатом приобретенной стохастичности (уравнение (33.4)) является потеря матрицей способности к кристаллизации, что может оказать влияние на все поведение КМФ. Все превращения матрицы, которые происходят в результате химических взаимодействий в КМФ из конденсационных полимеров, схематически показаны на рис. 33.5. (Подробнее о химических взаимодействиях в смесях конденсационных полимеров см. в главе 14.)

В этом месте возникает следующий вопрос: какие имеются доказательства протекания указанных реакций и физических изменений в матрице?

На рис. 33.2, *d* показаны рентгенограммы ШУРР КМФ на основе ПЭТ и ПА-6 после продолжительной (25 часов) обработки при относительно высокой температуре (240 °C), при которой ПА-6 находится в расплавленном состоянии. Можно видеть, что после охлаждения ПА-6 не кристаллизовался — в противоположность его поведению после более короткого периода отжига длительностью 4–5 часов (рис. 33.2, *b* и *c* для ПБТ). Такое же заключение было сделано по данным ДСК, полученным для той же самой системы ПЭТ–ПА-6 и показанным на рис. 33.6, *a* [32]; то есть пик плавления ПА-6 утрачивается после такой термообработки.

На рис. 33.6, *b* приведены также термограммы динамического механического термического анализа (ДМТА), записанные на различных стадиях приготовления КМФ из ПЭТ и ПА-6 [33].

Эти температурные кривые модуля потерь E'' показывают, что после конечной обработки (25 часов при 240 °C) ПА-6 в аморфной фазе исчезает, поскольку его температура стеклования более не проявляется. Можно допустить, что ПА-6 был полностью удален (а именно, экстракцией из системы), но это не так; ПА-6 прореагировал

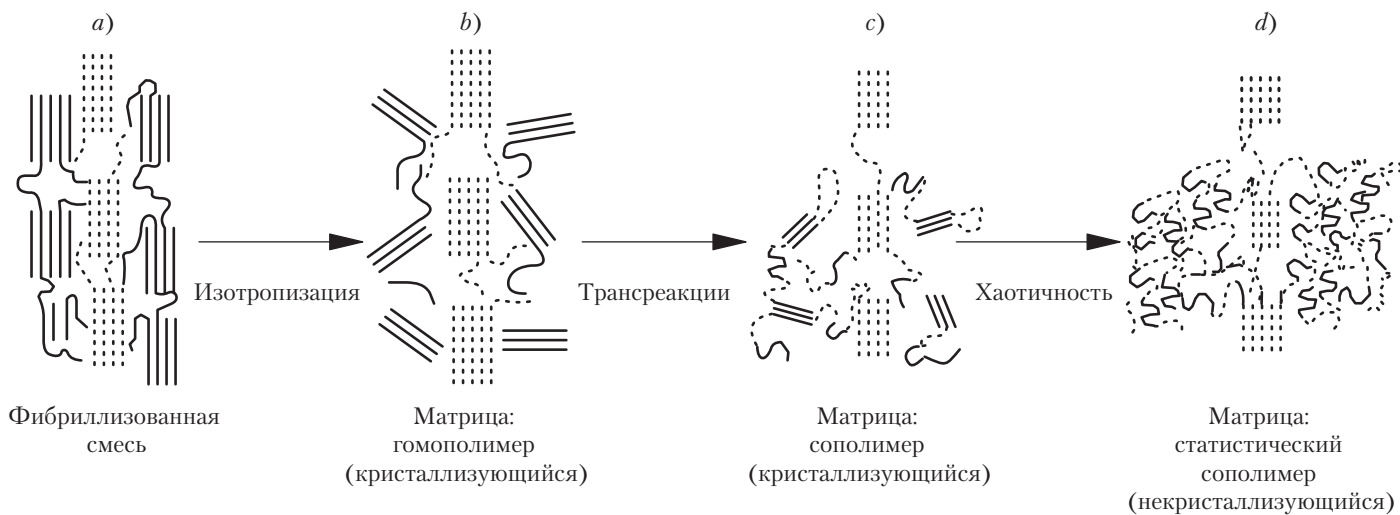


Рис. 33.5. Схематическое представление изменений в матрице КМФ из конденсационных полимеров, происходящих в результате химических реакций

с ПЭТ с образованием сополимера статистического типа (уравнение (33.4)). В таком случае ПА-6 не может ни кристаллизироваться, ни образовывать аморфные домены достаточно большие, чтобы проявить свою собственную T_g . То есть матрица КМФ в этом случае некристаллизующаяся (рис. 33.5, *d*). Кроме того, и это более важно, матрица химически связана с фибриллами; последние образуют агрегаты (рис. 33.3, *c*) вместо свободных, отдельных фибрилл (рис. 33.3, *b*). Этот вывод подтверждается ИК измерениями после селективной экстракции [26], селективного окрашивания [7], а также испытаниями на растворимость [26]. Все эти методы указывают на вовлечение ПА-6 в сополимер с ПЭТ. Более подробно последовательное переупорядочение, вызываемое плавлением, кристаллизацией и взаимным растворением, рассмотрено в [34].

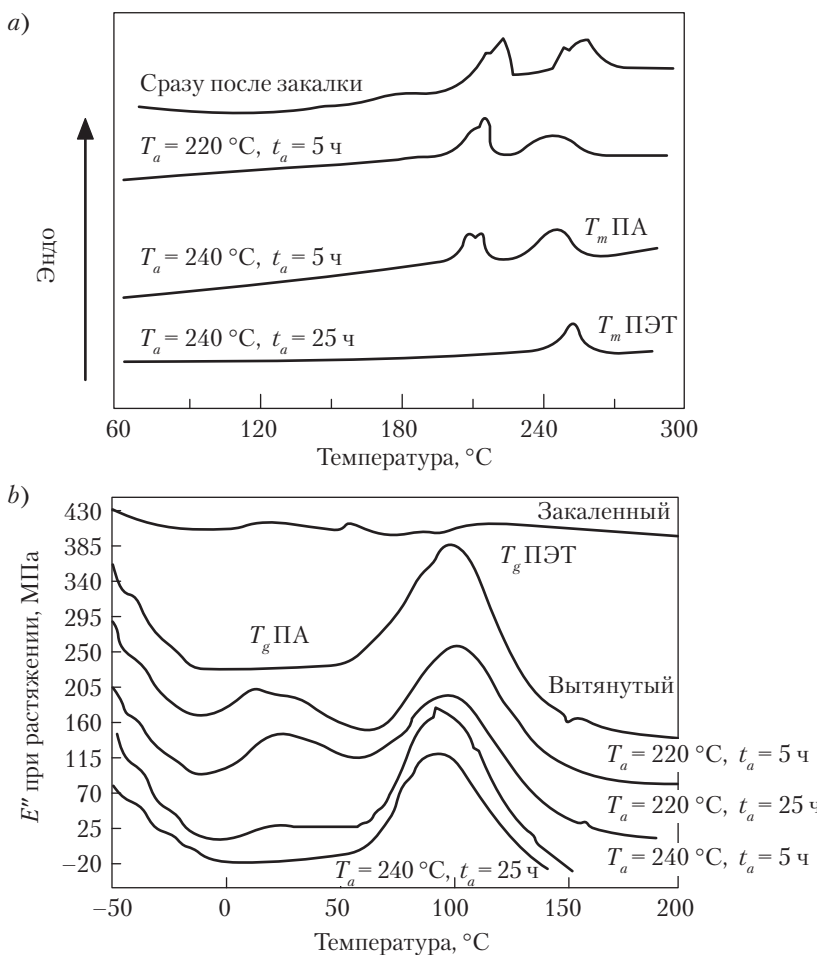


Рис. 33.6. а) Кривые ДСК, записанные после второго режима нагревания; б) кривые ДМТА смеси ПЭТ–ПА-6 (1:1 по весу); условия термообработки приведены около соответствующих кривых

V. Переработка КМФ прессованием в форме или литьем под давлением

Прессование в форме является широко распространенной техникой изготовления усиленных непрерывным волокном термопластов. Поскольку для смесей ПЭТ–ПА-6 можно ожидать очень хорошей консолидации между компонентами, недавно были начаты опыты по формованию под давлением с КМФ [35]. Кроме того, для изготовления КМФ в изделия с более сложной геометрией были применены машины для литья под давлением [36].

Холодновытянутая смесь ПЭТ–ПА-6 (1:1 по весу) в виде непрерывных стержней диаметром 1–1,5 мм, еще не прошедшая стадию изотропизации, нарезалась на отрезки длиной 50 мм. Эти отрезки помещались в форму (50×50 мм), которая нагревалась до 240 °С. При этой температуре образец выдерживался 10 минут под давлением 8 МПа, затем охлаждался до комнатной температуры со скоростью 15 °С/минуту. Чтобы иметь возможность сравнения, пластины одинаковой толщины (2 мм) готовились при одинаковых условиях из невытянутых «иголок» из смеси ПЭТ–ПА-6, а также из одинаковых гранул чистого ПА-6 и ПА-6, усиленного короткими стеклянными волокнами (30% по весу). Пластины, содержащие три слоя «иголок», укладывались либо параллельно (0,0,0), либо с поперечными слоями (0,90,0).

Результаты статических испытаний на разрывную прочность σ и определенные модули на растяжение E представлены на рис. 33.7. При проведении испытаний в направлении 0° σ КМФ с параллельной укладкой (0,0,0) была почти вдвое выше, чем у ламинатов с поперечным слоем (0,90,0) или у ПА-6, усиленного стекловолокном (рис. 33.7, *a*), тогда как величины модуля E для всех трех образцов были почти одинаковыми (рис. 33.7, *b*). В то же время σ превышала прочность чистого ПА-6 и прочность невытянутой смеси ПЭТ–ПА-6 почти в 3 раза.

Эксперименты по литью под давлением проводились на гранулах из экструдированной и вытянутой смеси ПЭТ–ПА-6 в различных пропорциях. Очень важно поддерживать температуру процесса вблизи 240 °С, чтобы избежать плавления ПЭТ, потому что в противоположном случае фибриллярная морфология исчезнет. Результаты механических испытаний, включая образцы с короткими стеклянными волокнами, показаны на рис. 33.8. Можно видеть, что прочность на разрыв σ конечного продукта КМФ выше на 50%, чем чистого ПА-6, и лишь на 15% ниже, чем ПА-6, усиленного 30% стекловолокна (рис. 33.8, *a*). В то же время E конечного продукта КМФ более чем вдвое превышает модуль чистого ПА-6 и на 35% ниже модуля усиленного стекловолокном ПА-6 (рис. 33.8, *b*). Различия в величинах E в пользу наполненных стеклом композитов связаны со свойствами усиливающего материала (стекла или ПЭТ).

Значительные различия в механическом поведении становятся понятными, если принять во внимание структурные особенности смесей, представленных на рис. 33.9.

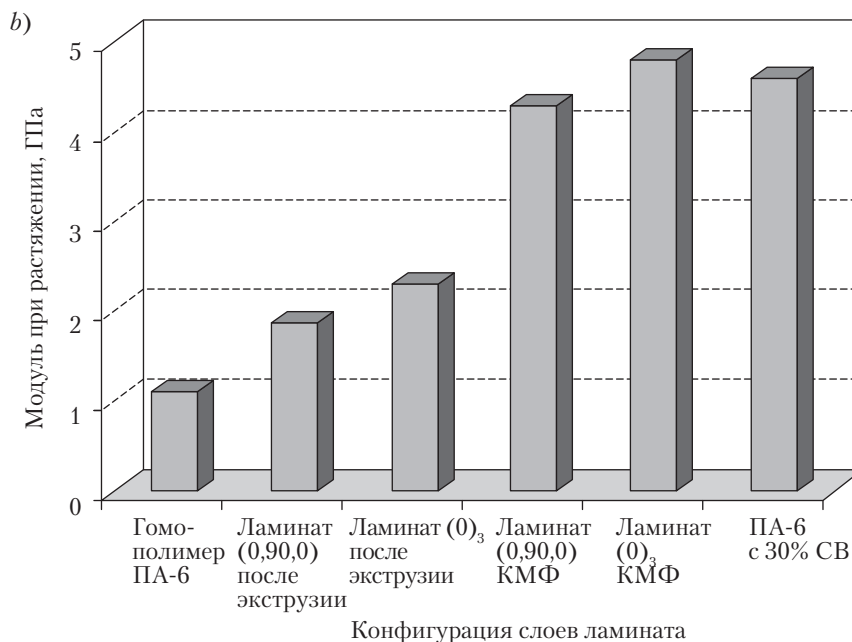
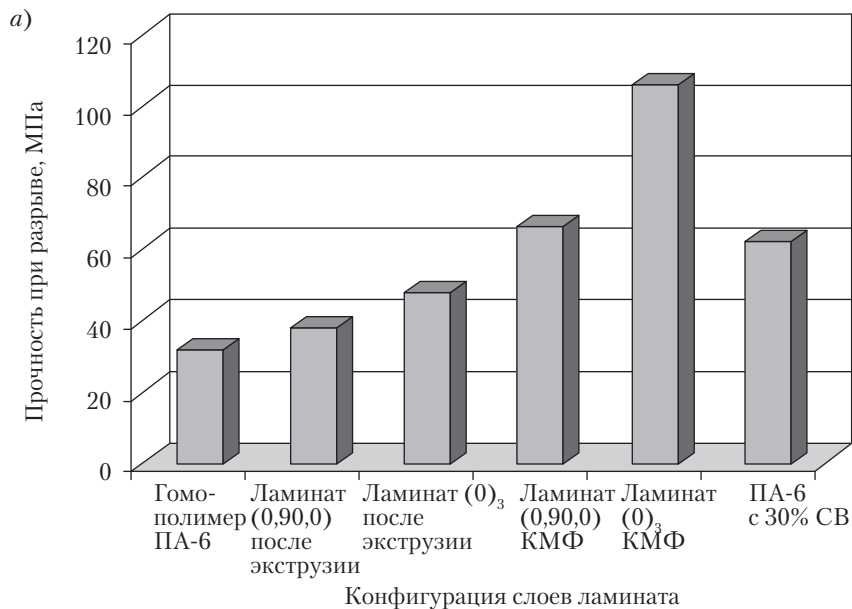


Рис. 33.7. a) Прочность при разрыве; b) модуль при растяжении пластин, полученных прессованием в форму чистого ПА-6, экструдированной смеси ПЭТ–ПА-6 (1:1 по весу) и их КМФ с параллельной (0,0,0) и параллельно-поперечной (0,90,0) укладкой «иголок», а также усиленного 30% стекловолокна ПА-6

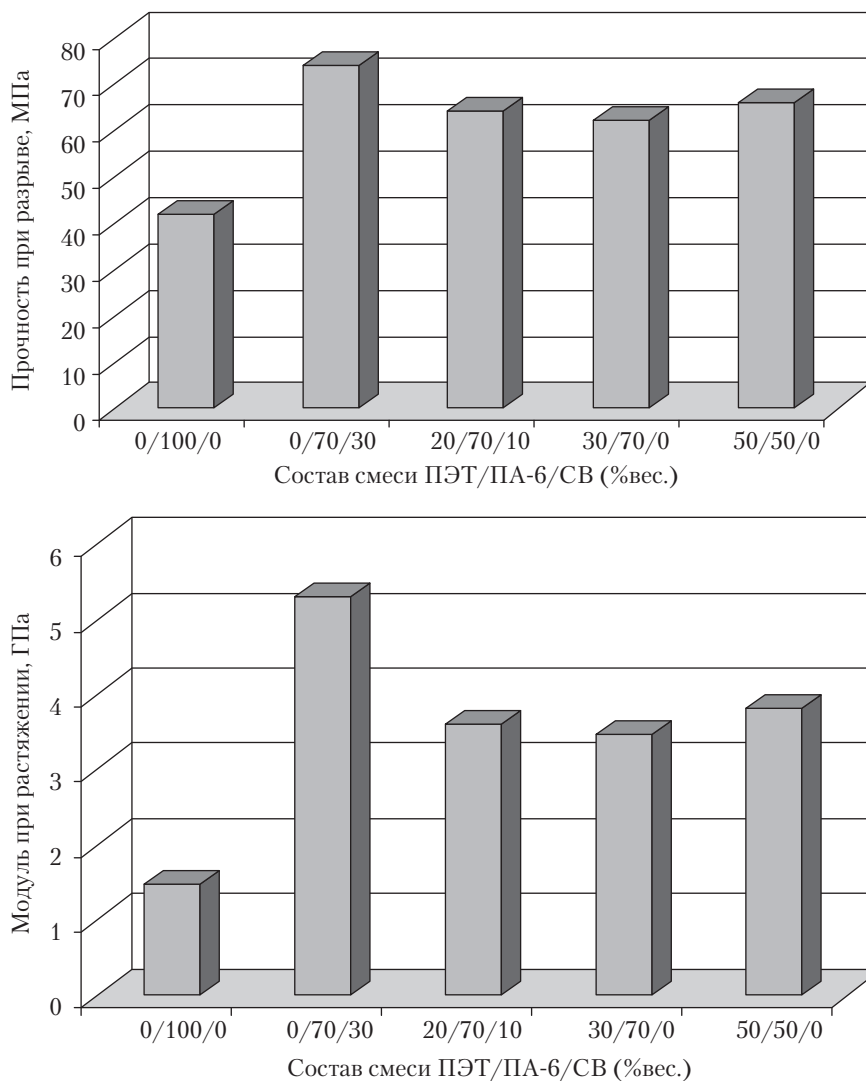


Рис. 33.8. а) Прочность при разрыве; б) модуль при растяжении полученного литьем под давлением КМФ из смеси ПЭТ–ПА-6 различного состава, а также содержащий короткие стеклянные волокна (см. подписи на гистограммах)

В то время как невытянутая смесь характеризуется скорее равномерным распределением компонентов, имеющих почти сферическую форму (рис. 33.9, а), конечные продукты из КМФ, независимо от способа приготовления, различимы по совершенным фибриллам ПЭТ (главным образом, это полученные прессованием в форме пластинки), диспергированным в изотропную матрицу ПА-6; см. рис. 33.9, б и с, соответственно.

VI. Выводы и перспективы

Как говорилось в начале главы, полимерные смеси и композиты являются первостепенными по коммерческому значению полимерными материалами. Научный и промышленный прогресс в этой области стимулируется пониманием того, что новые молекулы не всегда отвечают потребностям в новых материалах, и что смешение можно осуществить быстрее и экономически выгоднее, чем разрабатывать новые химические композиции. По этой причине описанный выше подход к приготовлению КМФ из полимерных смесей представляется шагом в этом направлении. Важно подчеркнуть, что, хотя в рамках этой главы обсуждались КМФ, приготовленные из конденсационных полимеров, описанный метод применим к любой комбинации полимеров-партнеров, если они отвечают базовым требованиям приготовления КМФ, то есть партнеры должны быть взаимонерастворимы и иметь различающиеся температуры плавления или размягчения (в случае аморфных полимеров). Кроме того, при использовании конденсационных полимеров для приготовления КМФ преимуществом является то, что они связаны с присущей полимерам этого типа способности вступать в дополнительные химические взаимодействия.

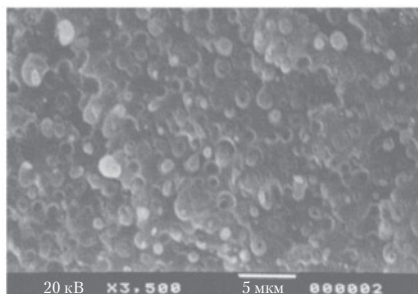
Недавно была продемонстрирована применимость подхода КМФ к полиолефинам, а также к смесям полиолефинов с конденсационными полимерами [37, 38]. КМФ из полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) [37] и КМФ из смесей ПЭТ и ПЭ, ПЭТ и ПП, ПА-66 и ПП и ПА-66 и ПЭ [38] продемонстрировали одинаковое улучшение механических свойств относительно соответствующей изотропной матрицы, причем их механические свойства приблизились к свойствам таких же матриц, усиленных короткими стеклянными волокнами, что выше было показано для системы ПЭТ–ПА-6 (рис. 33.4). Влияние соотношения компонентов на свойства КМФ также изучалось [37–39].

Кроме взаимоусиливающего влияния на механические свойства, КМФ имеет и другие важные преимущества: усиление полимера традиционными (гибкоцепными) термопластами, отсутствие минеральных добавок, уменьшение веса, простота технологии, отсутствие необходимости дополнительных компатибилизаторов, контроль способности к кристаллизации матрицы и ее растворимости, полная утилизация и повторная переработка. Возможность повторного применения КМФ после утилизации схематически показана на рис. 33.10 на примере наиболее хорошо изученной системы: смесей ПЭТ–ПА-6.

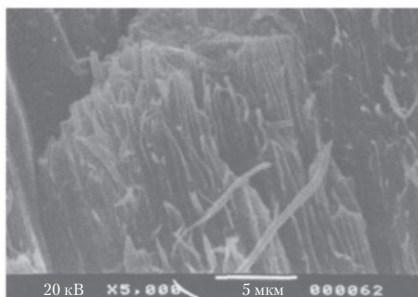
Другое важное преимущество КМФ связано с известным фактом, что увеличением размерного отношения за счет либо увеличения длины, либо уменьшения диаметра волокон можно улучшить модуль Юнга вплоть до двух порядков величины. В этом отношении свойства КМФ приближаются к свойствам молекулярных композитов, для которых предельное усиление достигается использованием одиночных, растянутых, подобных жестким стержням молекул или, по крайней мере, пучков таких молекул.

Наконец, отличие от макрокомпозитов размера усиливающих элементов и, в особенности, метода приготовления КМФ делает КМФ подобными натуральным ком-

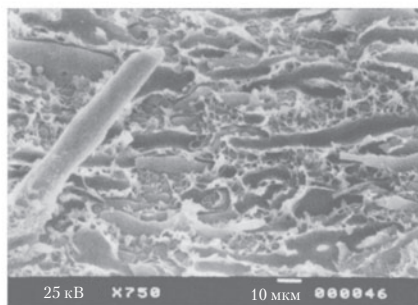
позитам, в которых фибриллы и матрица растут одновременно и с взаимопроникновением путем образования химических связей. Таким образом, КМФ имитируют натуральные материалы.



a)



b)



c)

Рис. 33.9. Микрофотографии СЭМ поверхности разрушения (в жидком азоте) смеси ПЭТ–ПА-6 (1:1 по весу) после: а) смешения и экструзии; б) прессования в форме при 240 °С в течение 10 минут под давлением 8 МПа экструдированной и вытянутой смеси; с) литья под давлением экструдированной и вытянутой смеси

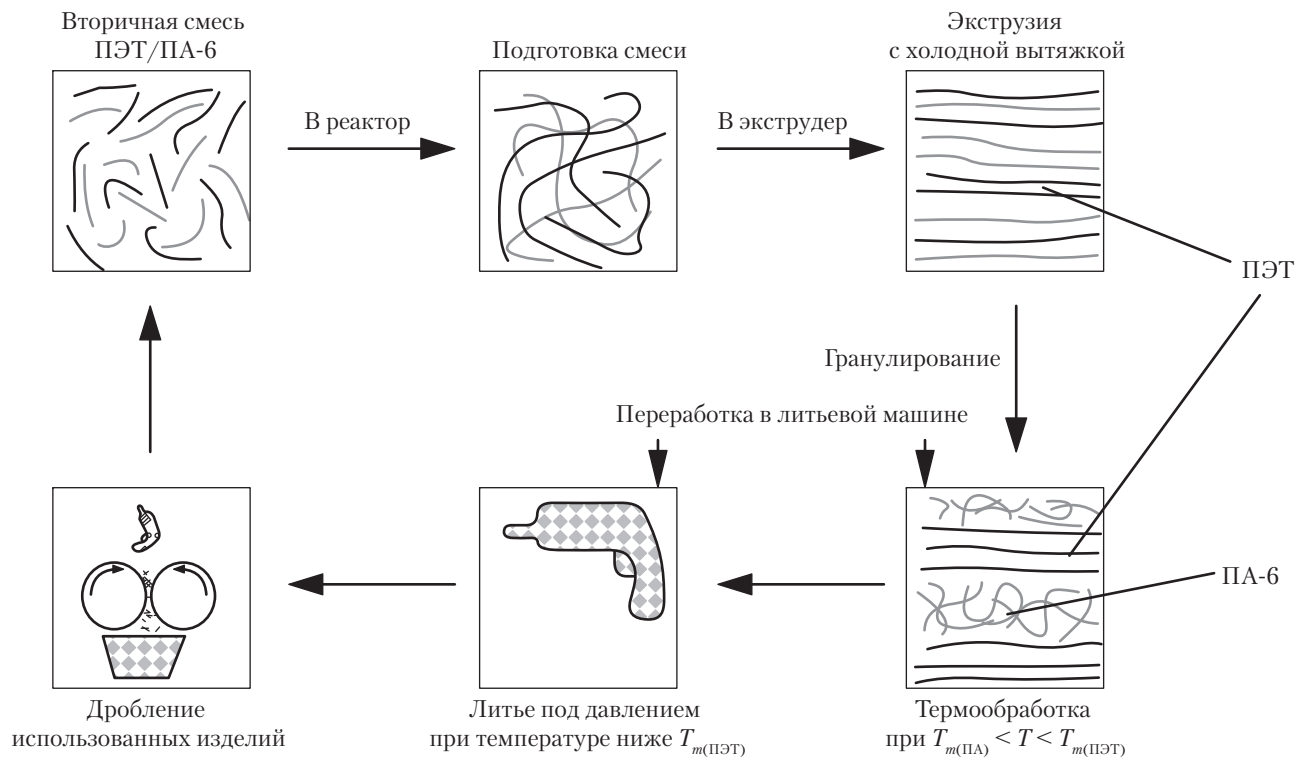


Рис. 33.10. Схематическое представление подготовки, фибриллизации и утилизации материала

VII. Литература

1. L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, Munchen, 1989.
2. J. Karger-Kocsis, "Composites (Structure, Properties, and Manufacturing)", in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 2, J.C. Salamone (ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA, 1996, p. 1378.
3. D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
4. M. Evstatiev and S. Fakirov, *Polymer*, 33, 877 (1992).
5. S. Fakirov, M. Evstatiev, and J.M. Schultz, *Polymer*, 34, 4669 (1993).
6. S. Fakirov, M. Evstatiev, and S. Petrovich, *Macromolecules*, 26, 5219 (1993).
7. S. Fakirov and M. Evstatiev, *Adv. Mat.*, 6, 395 (1994).
8. D.W. Ihm, A. Hiltner, and E. Baer, "Microfiber Systems, A Review," in *High Performance Polymers*, E. Baer and A. Moet (eds.), Hanser, Munchen, 1991.
9. J. Petermann, *Umschau*, 20, 589 (1983).
10. J. Petermann, *J. Mater. Sci.*, 22, 1120 (1987).
11. G.W. Ehrenstein, *Angew. Makromol. Chem.*, 175, 187 (1990).
12. J. Song and G.W. Ehrenstein, "Friction and Wear of Self-Reinforced Thermoplastics," in *Advances in Composites Tribology*, K. Friedrich (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1993.
13. J. Song, M. Prox, A. Weber, and G.W. Ehrenstein, "Self-Reinforcement of Polypropylene," in *Polypropylene, Structure, Blends, Composites*, J. Karger-Kocsis (ed.), Chapman and Hall, London, 1995, p. 273.
14. M. Takayanagi, *Pure & Appl. Chem.*, 55, 819 (1983).
15. J.K. Stille, A. Parker, and J. Tsang, "Molecular Composites from Rod and Flexible Polyquinones," in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol. 6 of *Multiphase Macromolecular Systems*, B.M. Culbertson (ed.), Plenum, New York, 1989.
16. W. Brostow, *Kunststoffe*, 78, 411 (1988).
17. O. Rotting and G. Hinrichsen, *J. Therm. Comp. Mater.*, 8, 252 (1995).
18. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 532 (1990).
19. R. Ding and A.I. Isayev, *J. Therm. Comp. Mater.*, 8, 208 (1995).
20. P.J. Flory and A. Abe, *Macromolecules*, 11, 1119 (1978).
21. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 410 (1987).
22. M. Seifert, C. Fakirov, and G. Wegner, *Adv. Mater.*, 7, 52 (1995).
23. G.W. Ehrenstein and R.K. Bayer, *Z. Plast.*, 32, 1 (1981).
24. G. Menges and P. Geisbusch, *Coll. & Polym. Sci.*, 260, 73 (1982).
25. W. Janzen and G.W. Ehrenstein, *Kunststoffe*, 81, 231 (1991).
26. M. Evstatiev, N. Nikolov, and S. Fakirov, *Polymer*, 37, 4455 (1996).
27. R.D. Deanin and C.-H. Chuang, "Polyolefin Polyblends," in *Handbook of Polyolefins: Synthesis and Properties*, C. Vasile and R.B. Seymour (eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
28. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
29. S. Fakirov, "Solid State Reactions in Linear Polycondensates," in *Solid State Behavior in Linear Polyesters and Polyamides*, J.M. Schultz and S. Fakirov (eds.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1990, p. 1.

30. R. Holsti-Miettinen, J. Seppälä, and O.T. Ikkala, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 868 (1992).
31. A.R. Padwa, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1703 (1992).
32. S. Fakirov, M. Evstatiev, and K. Friedrich, "Interfacial Interactions in Microfibrillar Composites from Condensation Polymers," in *High Technology Composites in Modern Applications*, S.A. Paipetis and A.G. Youtsos (eds.), University of Patras, Patras, Greece, 1995, p. 12.
33. T. Serhatkoulou, I. Bahar, B. Erman, S. Fakirov, M. Evstatiev, and D. Sapundjieva, *Polymer*, 36, 2371 (1995).
34. S. Fakirov and Z. Denchev, "Sequential Reordering in Condensation Polymers," in *Transactions in Condensation Polymers*, S. Fakirov (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999, p. 319.
35. M. Evstatiev, S. Fakirov, and K. Friedrich, *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted for publication.
36. M. Evstatiev, C. Fakirov, S. Fakirov, and K. Friedrich, NATO-ASI on "Structure Development in Processing for Polymer Property Enhancement," Caminha, Portugal, 17–28 May, 1999.
37. M. Evstatiev, S. Fakirov, and K. Friedrich, "Microfibrillar Reinforced Composites – Another Approach to Polymer Blends Processing," in *Structure Development During Polymer Processing*, A.M. Cunha and S. Fakirov (eds.), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 2000.
38. M. Evstatiev, O. Samokovliski, S. Fakirov, and K. Friedrich, unpublished data.
39. M. Evstatiev, S. Fakirov, and K. Friedrich, *Appl. Comp. Mater.*, 2, 93 (1995).
40. M. Evstatiev, S. Fakirov, M. Schnoor, and K. Friedrich, *Kunststoffberater*, 6, 23 (1996).

34. Смеси эластомеров

Судхин Датта

I. Введение

Для улучшения свойств существующих эластомеров были разработаны два технологически важных процесса. Они включают изменения либо в межмолекулярном, либо во внутримолекулярном составе. Простые, но эффективные внутримолекулярные стратегии синтеза сополимерных эластомеров включают изменение состава или микроструктуры внутримолекулярного распределения мономеров. Примером стратегии этого типа является превращение статистических стирол-бутадиеновых сополимеров в блок-сополимеры. Такие внутримолекулярные изменения ограничены доступностью гибких процессов полимеризации для управления микроструктурой. Альтернативная стратегия, которая не требует разработки новых методов синтеза, заключается в смешении различных эластомеров. Смеси коммерчески выгодны, потому что они исключают синтез совершенно различных эластомеров. В этой главе описаны некоторые отличительные черты смесей эластомеров.

Различие между смесями эластомеров и смесями эластомеров с термопластами заключается в наличии подавляющего большинства взаиморастворимых смесей среди смесей эластомеров. Эти взаиморастворимые смеси могут иметь существенные физические и химические отличия от регулярного сополимера с таким же средним составом и молекулярным весом. Смеси этилен-пропиленовых сополимеров различного состава могут давать эластомер, включающий кристаллический компонент с более высоким содержанием этилена и аморфный компонент с более низким содержанием этилена. Эти смеси сочетают высокую прочность на разрыв кристаллических полимеров и хорошие низкотемпературные свойства аморфных полимеров. Подобные композиционные различия стирол-бутадиеновых полимеров ведут к взаиморастворимым смесям с различным содержанием стирола, которые обладают спектром характеристик молекулярной релаксации благодаря присутствию «высокостирольного компонента» (с высокой T_g) и «низкостирольного компонента» (с низкой T_g). Химические различия взаиморастворимых смесей этилен-

пропиленового и стирол-бутадиенового сополимеров могут также возникать из-за различий в распределении и типе узлов вулканизационной сшивки в эластомере. Неравномерное распределение диена, который обретет узел вулканизации в смесях этилен-пропилен-диеновых эластомеров (*EPDM*), может приводить к образованию двух различных, взаимопроникающих сеток вулканизации. Подобные эффекты можно получить в стирол-бутадиеновых полимерах путем изменения характеристик введения бутадиена с 1,4 на 1,2 в компонентах взаиморастворимой смеси. В будущем разработка взаиморастворимых смесей будет включать изменение свойств эластомера за счет введения близких, но различных мономеров (например, октена вместо пропилена в этиленовых сополимерах) в качестве компонентов взаиморастворимых полимерных смесей. Эти существующие и возможные изменения индивидуальных мономеров ведут к большему разнообразию свойств эластомерных смесей по сравнению с тем, что доступно посредством простых изменений отношения составляющих мономеров в данном, композиционно однородном эластомере. Обычно используются взаиморастворимые смеси эластомеров, хотя они очень редко признаются таковыми. Анализ подобных смесей, в особенности после вулканизации весьма сложен. Современная аналитическая техника лишь немногим превосходит классические методы селективного осаждения компонентов невулканизованной эластомерной смеси из раствора [1].

Теоретически смеси химически разнородных (то есть взаимонерастворимых) эластомеров могут иметь более широкий диапазон свойств, чем смеси взаиморастворимых и, следовательно, химически близких эластомеров. Сочетание взаимонерастворимых эластомеров ведет к изменению их свойств либо из-за различия собственных свойств их составляющих, либо из-за различий в усилении и вулканизации составляющих. Первый случай иллюстрируется примером потенциального улучшения теплового старения и стойкости к растворителям эластомеров. На рис. 34.1 показано положение некоторых из наиболее распространенных эластомеров согласно их свойствам. Этот выбор местоположений приблизителен, поскольку свойства зависят как от состава эластомеров (то есть содержания сомомера для *SBR*¹ и *EPR*, степени галогенизации для хлорированных эластомеров, статистического либо блочного распределения), так и от конкретной рецептуры (а именно, наполнитель, пластификатор, степень вулканизации), использованной для оценки. В семействе эластомеров при сопоставимых аналитических условиях расположение зависит от химической микроструктуры полимерных цепей. Смеси эластомеров, сочетающих эти предельные свойства, может дать эластомер с приемлемым уровнем стойкости по отношению к данным внешним факторам. Изменение свойств эластомеров путем неравномерного распределения наполнителя и вулканизации, однако, более типично для смесей взаимонерастворимых эластомеров [2]. Инженерные свойства эластомеров (прочность на разрыв, гистерезис, сдвиг пиков $\text{tg } \delta$ (потери)) в вулканизованных смесях зависят не только от самого эластомера, но также и от количества и типа наполнителей и пластификаторов и, кроме того, от степени вулканизации. Во взаимонерастворимой смеси количество этих моди-

¹ Список сокращений приведен в конце главы (с. 531).

фицирующих добавок в любой фазе может регулироваться изменениями вязкости и химического строения эластомера, химических свойств поверхности наполнителя, химической природы пластификатора, последовательности добавления компонентов и деталей процесса смешения. Разработано множество экспериментальных процедур (см. ниже) для удержания термодинамически метастабильного межфазного распределения добавок в смесях. При вулканизации это распределение становится фиксированным, что ведет к желаемому конструированию смеси. Оба эти отличия и высокая гибкость экспериментального конструирования привели к созданию большого набора промышленно полезных, но запатентованных процедур для получения взаимонерастворимых полимерных смесей.

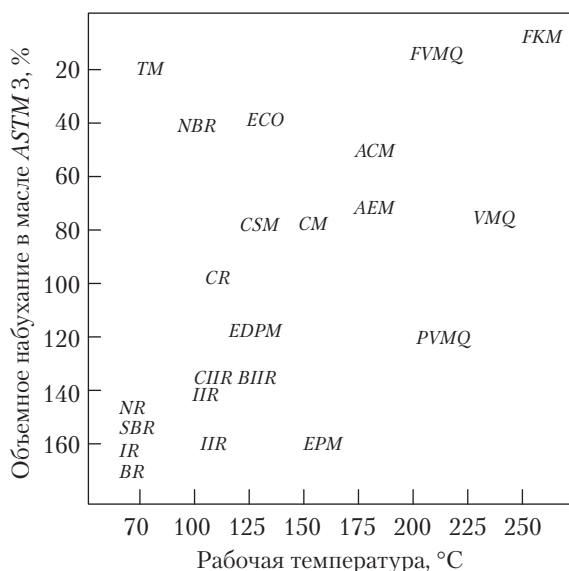


Рис. 34.1. Распределение эластомеров по стойкости к ароматическим растворителям (ордината) и температуре (абсцисса)

Опубликованы два выдающихся обзора по эластомерным смесям. В первом из них, принадлежащем Гессу, Верду и Вегвари [3], рассматриваются применения, анализ и свойства взаимонерастворимых эластомерных смесей. Во втором обзоре (Роланд [4]) обсуждаются физика смешения взаимонерастворимых полимерных смесей и последние достижения в области аналитических методов. Другие обзоры, например, обзоры Кориша [5] и Макдонела [6], посвящены специфическим проблемам эластомерных смесей. Они также касаются взаимонерастворимых смесей эластомеров. В этой главе мы дополним предшествующие работы информацией о взаиморастворимых смесях. Однако мы не будем касаться гетерофазных эластомерных смесей (таких как блок-сополимеры [7] и термопластичные вулканизаты [8]), которые не являются смесями индивидуальных эластомеров.

II. Взаиморастворимые смеси эластомеров

А. Термодинамика

Термодинамику смесей эластомеров рассматривал Роланд [4]. Взаиморастворимые смеси обычно образуются из эластомеров с близкими трехмерными [9] параметрами растворимости. Примером этого являются сополимерные эластомеры (в частности, этилен-пропилен и стирол-бутадиен) из полимерных компонентов различного состава, микроструктуры и молекулярного веса. Взаиморастворимые смеси эластомеров также образуются с преимущественно стабилизирующими взаимодействиями между компонентами, такими как водородная связь и диполь-дипольное взаимодействие. Однако, хотя эти методы синтеза полезны, их применимость ограничена достаточно низкомолекулярными эластомерами, поскольку указанные специфические взаимодействия ведут к увеличению вязкости эластомерных смесей. Кроме того, использование этих эластомерных смесей требует синтеза новых эластомеров со специфическим типом и уровнем химической функциональности и реакционной способности. Если силы взаимодействия между компонентами почти полностью дисперсионные, то взаимная растворимость достигается только в чистых полимерах с очень близкими параметрами Гансена трехмерной растворимости [9]. Простой расчет параметра растворимости достоверен только при сравнении в одном семействе эластомеров (например, стирольных). Применение однопараметрических процедур к эластомерам, принадлежащим различным семействам (например, полиолефинам и акрилатам), ведет к завышенным и ошибочным оценкам взаимной растворимости эластомеров.

Взаиморастворимые смеси эластомеров отличаются от взаиморастворимых смесей термопластов по трем важным позициям. Во-первых, необходимость получения определенных упругих свойств, а также приемлемых вулканизационных характеристик требует, чтобы эластомеры были высокомолекулярными полимерами с ограниченной полидисперсностью. Это требование снижает взаимную растворимость разнородных эластомеров за счет взаимной диффузии низкомолекулярных компонентов смесей. Во-вторых, эластомеры пластифицируются в традиционные соединения технологическими маслами и усиливаются дисперсными наполнителями. Технологические масла являются низкомолекулярными растворителями эластомеров. Присутствие пластификаторов ведет к увеличению свободного объема для компонентов смеси и, соответственно, к увеличению числа возможных конформаций для эластомерных молекул. Введение технологических масел также ограничивает образование разнородных $i-j$ контактов [4], что дестабилизирует смесь. Технологические масла вызывают увеличение энтропии и уменьшение энтальпии при образовании взаиморастворимой смеси. Степень такого стабилизирующего влияния невелика, и образование взаиморастворимых смесей посредством пластификации предполагается только для смесей близких эластомеров. Применение смеси пластификаторов, различающихся по параметрам растворимости, в качестве общего растворителя для смеси разнородных эла-

стомеров не обязательно ведет к образованию единой пластифицированной фазы. Термодинамически стабильная система состоит из двух фаз, причем каждая фаза содержит единственный полимер и пластификатор, содержащий, как правило, единственный компонент, максимально близкий к полимеру по параметру растворимости (образование комплекса донорно-акцепторного типа). В-третьих, структуры эластомеров планируются так, чтобы они не имели температуру плавления или температуру стеклования в практическом температурном диапазоне (от -35 до $+120$ °C). Изменения во взаимной растворимости эластомеров из-за этих эффектов обычно отсутствуют.

Сравнительно малоизученной областью является влияние наполнителей на взаимную растворимость эластомеров. Мы полагаем, что хемисорбция эластомеров на поверхности наполнителей из мелких частиц (например, сажи) уменьшает число возможных конформаций, доступных для полимерной цепи, и стабилизирует разнородные $i-j$ контакты между непохожими полимерными цепями на поверхности наполнителя. Оба эффекта способствуют взаимной растворимости разнородных эластомеров, хотя количественные данные, которые могли бы поддержать это умозаключение, отсутствуют. Таким образом, термодинамические предсказания взаимной растворимости эластомеров весьма неубедительны для соединений, содержащих пластификаторы в виде технологических масел и дисперсные наполнители. Тем не менее, действительно взаиморастворимые смеси разнородных эластомеров имеют место, в основном, в сополимерах различных составов и в некоторых смесях из разнородных полимеров.

Б. Кинетика

Взаимная растворимость многих эластомерных смесей зависит от уменьшения частоты и прочности разнородных $i-j$ контактов. Развертывание макромолекулы в сдвиговом поле должно, по предположению, увеличивать число таких разнородных контактов. Кроме того, известно, что в результате ориентационной кристаллизации [10, $a-c$] при сдвиговом течении происходит разделение фаз полимеров в растворе. Оба эти процесса могут вести к фазовому разделению во взаиморастворимых смесях эластомеров. Вывод о фазовом разделении в привитом сополимере под действием деформации был сделан на основании изучения физических свойств эластомера [11], хотя это не было подтверждено морфологическими исследованиями. Обратный эффект имеет место в смесях со специфическими взаимодействиями между компонентами смеси, когда увеличение числа разнородных контактов может улучшать взаимную растворимость [12].

Образование взаиморастворимых каучуковых смесей замедляет скорость кристаллизации [13, a, b], когда один из компонентов является кристаллизующимся. Это явление объясняет данные по снижению скрытой теплоты, которая коррелирует с увеличением фазовой однородности в эластомерных смесях [14]. Например, в то время как чистый *IR* имеет кристалличность около 30%, кристалличность *IR* в смесях гораздо ниже даже после длительного отжига. Была закристаллизова-

на серия взаиморастворимых смесей *IR* и *1,2-BR*, но эндотермы плавления не обнаруживались для образцов, содержащих более 25% *1,2-BR*. Кроме того, характер плавления полимера может изменяться во взаиморастворимой смеси. Стабилизация жидкого состояния при образовании взаиморастворимой смеси уменьшает относительную тепловую стабильность кристаллического состояния и снижает равновесную точку плавления [15, *a, b*]. Это снижение точки плавления невелико во взаиморастворимой смеси с только дисперсионными взаимодействиями между компонентами. В смесях *IR* и *1,2-BR* снижения не наблюдалось. Отмечено небольшое снижение точки плавления кристаллического полимера *EP* во взаиморастворимой смеси с аморфным полимером *EP* в диапазоне составов от 5 до 40% кристаллического полимера. Величина снижения составила 7 °C для смесей, содержащих минимальное количество кристаллического полимера [16].

В. Анализ

1. Температура стеклования. Главным эффектом, связанным с взаимной растворимостью смесей из разнородных эластомеров, является изменение температуры стеклования. Образование взаиморастворимых смесей подобно образованию сополимеров из мономерных составляющих смеси. Поскольку взаиморастворимые смеси должны иметь пренебрежимо малые изменения в конформационном строении цепей, плотность зацеплений в них должна быть средневзвешенной по составу от плотности зацеплений в чистых компонентах. Это было проверено на смесях *IR* и *1,2-BR*. Даже в смесях со слабыми специфическими взаимодействиями влияние на размеры цепей было небольшим [17, *a–c*]. Полуэмпирические расчеты модулей в области плато эластичности каучуков по молекулярным характеристикам [18, *a–e*] пренебрегают структурой цепей и имеют ограниченное применение. Поэтому предсказание плотности зацеплений и модулей плато эластичности во взаиморастворимых смесях представляет трудную задачу.

2. Магнитно-резонансное исследование. Ядерный магнитный резонанс применялся для исследования однородности полимерных взаиморастворимых смесей; см. обзор Ченга [19, *a*]. Роланд [19, *b*] сделал обзор различных вариантов метода ЯМР, применяемых для определения характеристик смесей эластомеров. Если компоненты смеси имеют различные T_g , ЯМР на протонах может использоваться для оценки фазовой структуры смеси, благодаря быстрому уменьшению протон-протонного взаимодействия при разделении ядер [19, *c*]. При температурах между температурами стеклования компонентов наблюдается одиночная, широкая линия, свидетельствующая о пространственной однородности в масштабе одного нанометра. Этот результат имеет место только в случае появления подвижности обоих компонентов взаиморастворимой смеси при одинаковой температуре [19, *d*].

В случае смесей, содержащих эластомеры с почти одинаковыми T_g , необходимо применение слегка отличных методов. Протонная ЯМР с вращением образца

под магическим углом применима к смесям, в которых один из компонентов почти полностью дейтерирован [20]. Сильные дипольные взаимодействия между остаточными протонами имеют место только в том случае, когда компоненты хорошо смешаны. Другой метод — это кросс-поляризация ^{13}C ЯМР с вращением образца под магическим углом [21]. Перенос спиновой поляризации от протонов к атомам ^{13}C дейтерированного компонента возникает, если эти углероды находятся в нанометровой близости от протонов.

3. Кристалличность. Изменения в кристалличности полимеров служили для изучения однородности эластомерных смесей [22]. Моррис [22, *a*] изучал скорость кристаллизации *cis*-1,4-*BR* в смесях с *SBR*. При любом составе данной смеси скорость кристаллизации *BR* уменьшалась при большей однородности смеси. Сиркар и Ламонд [22, *c*] также изучали изменения кристалличности *BR* в смесях с *NR*, *IR*, *EPDM*, *CIIR*, *NBR* и *CR*. Природа компонента смеси производила больший эффект, поскольку более совместимые смеси (меньшие домены) имели более значительную потерю кристалличности *BR*.

4. Взаимная диффузия. Взаимная диффузия в паре полимеров является демонстрацией их термодинамической взаимной растворимости. Низкие скорости диффузии эластомеров требуют теста, чувствительного к составу и структуре межфазной границы между полимерами, поскольку объем полимера может оставаться композиционно чистым. Если компоненты имеют исключительно высокий молекулярный вес или они сильно разветвлены, временная шкала взаимной диффузии доступна в эксперименте. Адгезия между находящимися в контакте каучуковыми листами развивается параллельно взаимной диффузии полимерных цепей [23, *a*]. Когда имеет место взаимная диффузия, адгезия ограничена когезионной прочностью материалов. Если контактные листы сделаны из взаимонерастворимых каучуков, взаимная диффузия отсутствует. Натуральный каучук (*NR*) и 1,2-полибутадиен (1,2-*BR*) взаиморастворимы даже при высоких молекулярных весах [23, *b, c*]. Поэтому, когда *NR* вступает в контакт с 1,2-*BR*, изначально разделенные полимеры спонтанно взаимно диффундируют. Если между материалами существует какая-либо форма контраста рассеяния, взаимная диффузия усиливает интенсивность рассеяния (рентгеновских лучей или нейтронов) в контактирующих листах, хотя взаимная диффузия должна быть достаточно сильной, чтобы наблюдать измеряемое рассеяние. Инфракрасная [23, *d, e*] диффузия с радиоактивными метками [23, *f*] и спектроскопия рассеяния вперед [23, *g*] применялись для описания концентрационных профилей непосредственно взаимно диффундирующих материалов. Также могут применяться рассеяние света, нейтронов и рентгеновских лучей [23, *h-j*] и флуоресцентная спектроскопия.

5. Механические свойства. Взаиморастворимые смеси должны иметь большую механическую однородность, чем многофазные структуры. Взаиморастворимые смеси, вступающие в химические реакции, испытывают механическое уплотнение

и высокую плотность энергии когезии. Эти факторы могут способствовать улучшению механических свойств, но они проявляются только ниже T_g смеси [24, *a*]. Изменение механических свойств при изменении морфологии фаз не вполне однозначно, так как вблизи критической температуры раствора отсутствует непрерывность механических свойств смесей гомополимеров [24, *b, c*].

Г. Сополимеры с градиентом состава

Значительное развитие в последнее десятилетие получило использование взаиморастворимых смесей композиционно различных EPDM [25]. Такие смеси разрабатываются с целью сбалансировать вязкоупругие свойства, такие как адгезия и скорость экструзии, с физическими свойствами, такими как прочность на разрыв, путем изменения релаксационных характеристик. Баланс достигается использованием компонентов, имеющих различные средние молекулярные веса, или благодаря различиям в кристалличности (вытянутые этиленовые последовательности), или с помощью того и другого. Пример компонентов такой смеси показан в табл. 34.1. Смеси полимерного компонента *A* с компонентом *B* являются взаиморастворимыми и получаются смешением растворов эластомеров в гексане. Смешение компонентов в расплаве часто не удается, потому что оно требует молекулярного диспергирования компонентов, различающихся по вязкости. На рис. 34.2 и 34.3 показано влияние на прочность на разрыв сформованных, но не вулканизированных смесей компонентов, приведенных в табл. 34.1. Смеси на рис. 34.2 различны по молекулярно-весовому распределению, а смеси на рис. 34.3 различны по составу и кристалличности. Различия по составу и молекулярному весу компонентов взаиморастворимых смесей ведут к улучшению прочности на разрыв. Это ожидаемый эффект, потому что как внесение кристалличности, так и добавление высокомолекулярной фракции замедляет вязкую релаксацию, увеличивая прочность при разрыве. Это различие молекулярного веса и кристалличности также очевидно в других вязкоупругих свойствах, таких как адгезия по отслаиванию. На рис. 34.4 и 34.5 показана аутогезия, измеренная по силе, необходимой для отрыва соединенных частей в смесях, идентичных указанным на рис. 34.2 и 34.3, соответственно. Адгезия возрастает с увеличением молекулярного веса и композиционной неоднородности смеси. Эта связь показана через сравнительные данные для B_1 и B_2 на рис. 34.4 и для B_4 и B_2 на рис. 34.5. Дальнейшее увеличение различий по молекулярному весу (B_3 на рис. 34.4) или составу (B_5 на рис. 34.5) оказывает негативное действие. Адгезия усиливается переплетением цепей на границе раздела при длительном контакте и при низких скоростях сдвига, а также стойкостью к расцеплению при разрыве за намного более короткое время и при более высоких скоростях сдвига. Небольшое увеличение различий в кристалличности и молекулярном весе в результате смешения усиливает адгезию путем замедления последнего и не оказывая существенного влияния на первое. Дальнейшее увеличение любого из этих факторов резко снижает переплетение цепей, необходимое для аутогезии.

Таблица 34.1. Компоненты смеси этилен-пропилен, различающиеся по молекулярному весу и кристалличности^a

Образец	Состав C_2 , %вес.	Вязкость, $ML(1 + 4)$ 125 °C
A	60	41
B ₁	74	72
B ₂	76	247
B ₃	78	1900
B ₄	68	189
B ₅	84	291

^a Вязкость определялась по стандарту *ASTM D1646*. C_2 — содержание этилена, $ML(1 + 4)$ 125 °C — вязкость по Муни.

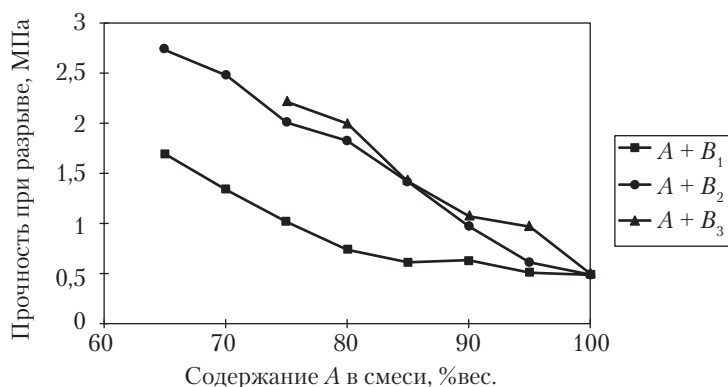


Рис. 34.2. Изменение прочности на разрыв невулканизованных смесей сополимера этилен-пропилен в зависимости от молекулярно-вещного распределения

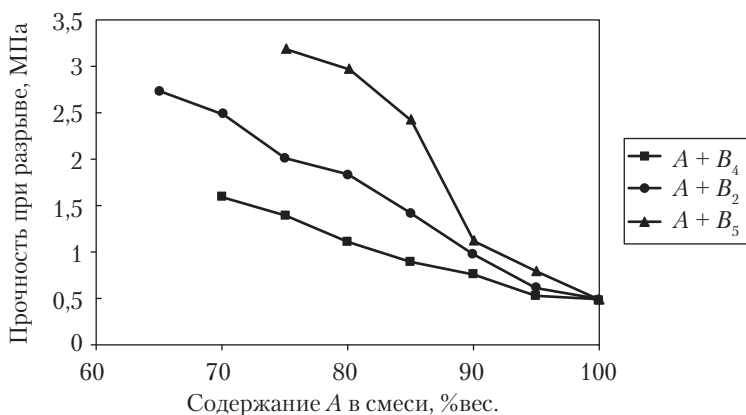


Рис. 34.3. Изменение прочности на разрыв невулканизованных смесей сополимера этилен-пропилен в зависимости от распределения состава и кристалличности

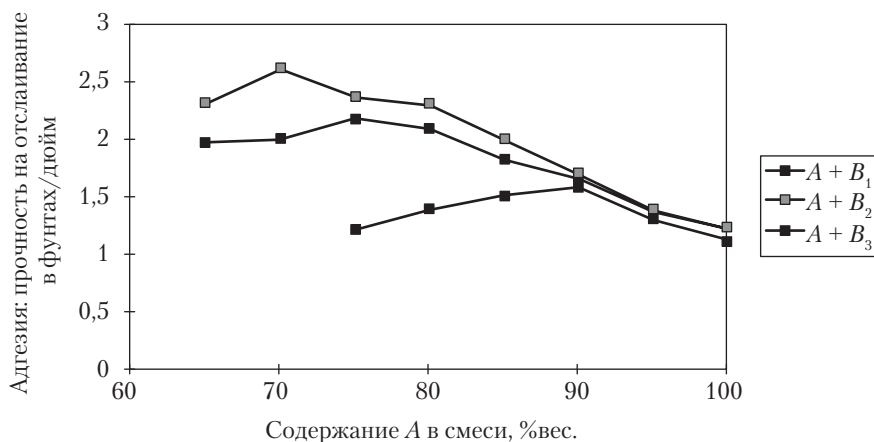


Рис. 34.4. Изменение адгезии отслаивания в невулканизованных смесях сополимера этилен-пропилен в зависимости от молекулярно-веса распределения

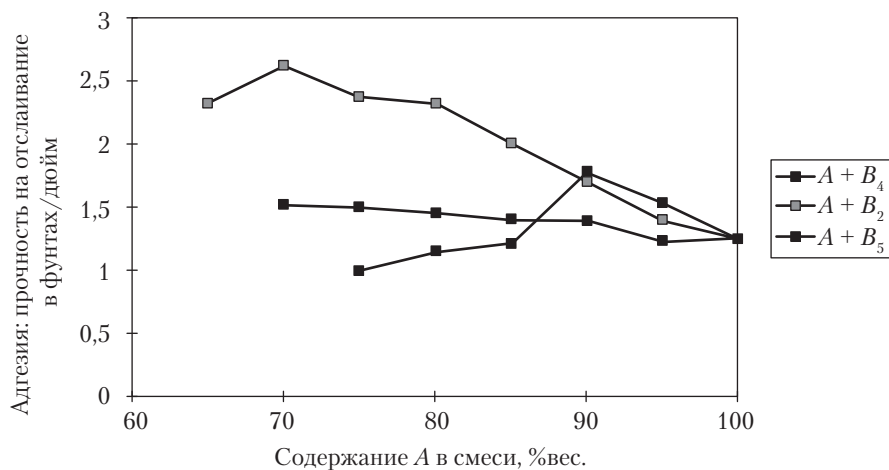


Рис. 34.5. Изменение адгезии отслаивания в невулканизованных смесях сополимера этилен-пропилен в зависимости от распределения состава и кристалличности

Нерегулярные вулканизационные сетки во взаиморастворимых смесях эластомеров оказывают сильное влияние на прочность на разрыв и разрывное удлинение. Эти сетки имеют межмолекулярное распределение плотности сшивок, обусловленное разными концентрациями сшиваемых элементов в компонентах смеси. Различия в уровне диена (5-этилиден-2-норборнен) в цепях сополимеров EPDM [25, 26] или в уровне неопределенности вулканизующихся концов цепей в силоксановых полимерах определяет эти смеси [27]. Нерегулярные сетки чаще всего имеют место в смесях с распределением молекулярных весов, превышающем тот наиболее вероятный молекулярный вес, где плотность сшивания ниже для компонентов с более высокими

ми молекулярными весами. Удлинение при разрыве этих вулканизованных смесей ведет к увеличению как удлинения, так и прочности при разрыве при большом удлинении по сравнению с вулканизатами с близкой вязкостью, имеющими однородную сетку. В частности, неоднородные сетки проявляют нелинейное увеличение модуля при растяжении при большом удлинении. Эта нелинейность происходит из-за не-аффинной деформации сетки при высоком удлинении, которая непрерывно перераспределяет напряжение во время удлинения на слабо сшитый компонент смеси, который более способен к адаптации деформации. Большой вклад индуцированной напряжением кристаллизации (например, в натуральном каучуке) не имеет значения, поскольку этот эффект существенен при высоких температурах.

Смеси полимера *A* с различным количеством полимера *B* (табл. 34.2) были получены в растворе гексана, в них введены ингредиенты и они вулканизованы. Оба полимера были аморфными, а полимеры *A* различались по молекулярному весу и содержали примерно 3% вулканизующегося диена (*ENB*). Полимер *B* имел намного меньшее количество диена и имел 0,9% *ENB*. Прочности на разрыв были определены для смесей из всех полимеров *A* при изменении содержания полимера *B* (рис. 34.6). Во всех случаях, когда в смесь включались небольшие (< 25%) количества *B*, прочность смеси была выше, чем прочность исходного полимера *A*, даже несмотря на то, что степень вулканизации была ниже в смеси, чем в ее компоненте *A*, из-за уменьшения общего количества диена.

Таблица 34.2. Компоненты смеси этиленпропиленовых каучуков, различающиеся по плотности сшивания^a

Образец	Состав C_2 , %вес.	Состав <i>ENB</i> , %вес.	Вязкость, <i>ML</i> (1 + 4) 125 °C
<i>A</i> ₁	57,0	3,2	20
<i>A</i> ₂	60,2	2,9	32
<i>A</i> ₃	60,3	2,8	41
<i>A</i> ₄	59,4	2,6	51
<i>A</i> ₅	60,5	3,2	67
<i>B</i>	64	0,9	2100

^a Вязкость определялась по стандарту *ASTM D1646*.

Подобные результаты были получены для взаиморастворимых смесей *SBR* [28, *a*, *c*] и *NBR* [28, *b*], содержащих различное количество стирола и акрилонитрила. В этих опытах было трудно определить точную степень неоднородности молекулярного веса и состава для всех компонентов смеси. К тому же, кроме различия молекулярного веса и состава, эти два эластомера имели различные T_g и параметры растворимости из-за изменений содержания стирола в *SBR* и акрилонитрила в *NBR*. В результате, для того чтобы уменьшить или исключить различия всех параметров во взаиморастворимых смесях этой системы, потребовалась кропотливая работа [28, *d–g*].

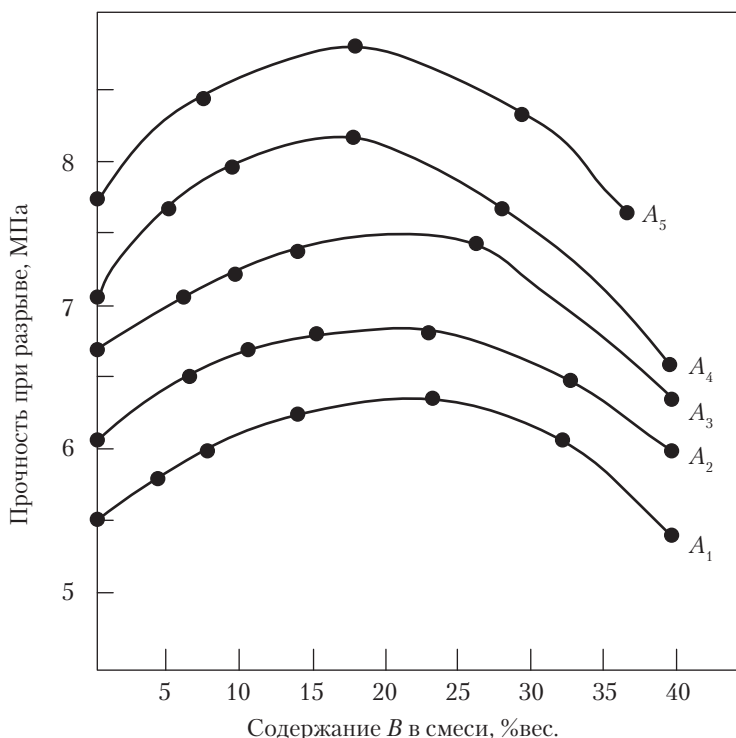


Рис. 34.6. Прочность на разрыв в смесях, указанных в табл. 34.2, отличающихся плотностью сшивания

Д. Примеры смесей эластомеров

1. Смеси *IR-BR*. Смеси 1,4-*IR* с 1,2-*BR* уникальны в своем роде, потому что они являются взаиморастворимыми, химически различными, высокомолекулярными гомополимерами [29, *a-e*], хотя между компонентами нет даже диполь-дипольных или специфических взаимодействий [29, *c*]. В смесях, содержащих менее 15% изомеров 1,4 в 1,2-*BR*, фазового разделения с *IR* не наблюдалось. Инфракрасный анализ взаиморастворимых смесей подтверждает наличие простого ван-дер-ваальсового взаимодействия в этих смесях [29, *a*]. При увеличении концентрации единиц 1,4 в *BR* происходит уменьшение взаимной растворимости с *IR*. Это предполагает равенство поляризуемостей мономерных единиц 1,2-*BR* и 1,4-*IR*.

Параметр взаимодействия, измеренный для смесей *IR* с *BR* с изменяющейся геометрией 1,2 и 1,4, показывает, что обменная энтальпия между *IR* и *BR* становится более эндотермичной при увеличении концентрации единиц 1,4 [29, *b, d*]. Измерения плотности для смесей *IR* с 1,4-*BR* и 1,2-*BR* выявили аддитивность объемов

в смесях с 1,2-*BR*, тогда как в смесях с 1,4-*BR* имелся отрицательный избыточный объем. Это указывает на наличие структурных отличий между 1,4-*BR* и *IR*. Различия строения очевидны при сравнении коэффициентов теплового расширения компонентов. Различие коэффициентов теплового расширения *IR* и *BR* намного уменьшается при увеличении содержания 1,2 в последнем. Смеси синдиотактического 1,2-*BR* с *IR* проявляли фазовое разделение при молекулярном весе, для которого соответствующие смеси атактического 1,2-*BR* с *IR* должны были быть взаиморастворимыми.

2. Эпоксидированные смеси *PI-CPE*. Внутримолекулярное эпоксидирование 25 %мол. *PI* ведет к получению взаиморастворимых смесей с *CPE*, содержащим 25 %вес. хлора. При более высоких уровнях эпоксидирования (например, 50 %мол.) получали смеси с разделенными фазами, пока не увеличили содержание хлора в полиэтилене [30, *a, b*]. Источником взаимной растворимости являются специфические взаимодействия оксирана эпоксидного кольца *PI* с хлором.

Е. Реакционноспособные эластомеры

Образование взаиморастворимых смесей эластомеров посредством общей химической реакции компонентов наиболее успешно исследовано Колеманом с сотр. [31, *a-d*]. Химическая реакция во взаиморастворимой смеси обеспечивает избыточную отрицательную свободную энергию, необходимую для компенсации неоднородных контактов *i-j* между непохожими эластомерами. Взаиморастворимые смеси формировались стабилизацией слабой водородной связи между сополимером 2,3-диметилбутадиен-4-винилфенол и карбонильными группами таких полимеров, как *EVA* и полиалкилметакрилатами. Фазовые диаграммы взаиморастворимых и взаимонерастворимых смесей были получены для ряда *EVA* с различным содержанием винилацетата и алкилметакрилатов с различной длиной алкильной цепи. Степень стабилизации водородной связи управлялась концентрацией фенольных остатков в неопределенном сополимере. Образование взаиморастворимых смесей определялось по изменениям в инфракрасном спектре карбонильной группы, а также по оптическому наблюдению взаимной растворимости. Выбор стабилизирующей химической связи между эластомерами весьма важен. Стабильная, локализованная химическая связь ведет к потере вязкоупругих свойств невулканизированного эластомера. Слабая водородная связь является подвижной, то есть допускает течение в ответ на напряжение, приложенное к эластомерной смеси. Стерическая ассоциация фенола в результате введения алкильных групп во 2 и 6 позиции ароматического кольца ведет к большей взаимной растворимости с *EVA* и алкилметакрилатами. Этот эффект, по-видимому, принципиально связан с усилением межмолекулярной водородной связи между разнородными эластомерами в заторможенной системе за счет стерически удерживаемой межфазной водородной связи в бутадиен-фенольном сополимере.

III. Смеси взаимонерастворимых эластомеров

А. Получение

Взаимонерастворимая смесь может быть приготовлена из двух разнородных эластомеров. Их можно получить сополимеризацией *in situ*, смешением полимерных растворов или суспензий и механическим смешением. Эти методы обсуждаются в обзоре Кориша [5]. В отличие от смесей других полимеров, эластомеры могут либо быть предварительно смешаны, либо быть подвергнуты фазовому смешению друг с другом [32]. Предварительно смешанные системы — это системы, в которых ингредиенты смеси (например, наполнители, пластификаторы и вулканизующие агенты) добавляются одновременно в смесь взаимонерастворимых полимеров. В смесях, полученных фазовым смешением, ингредиенты добавляются отдельно в каждый отдельный полимер в ходе компаундирования. Образовавшие компаунды эластомеры затем смешиваются друг с другом. Фазовое смешение обеспечивает лучшее распределение по фазам наполнителей, пластификаторов и вулканизующих агентов, чем предварительное смешение.

Предварительное смешение — одна из наиболее распространенных процедур получения эластомерных смесей. Компоненты смеси обычно смешиваются незадолго до добавления остальных ингредиентов смеси. Латексное смешение [33, *a–d*] и смешение в растворе [33, *e*] применяются для приготовления исходных смесей эластомеров. Однако преимущества в однородности смесей при использовании этих методов, по сравнению с преимуществами обычного смешения полимеров в массе, незначительны. При фазовом смешении отдельные компаунды индивидуальных эластомеров перемешиваются, чтобы распределить агенты вулканизации [34, *a–c*] или наполнители [34, *d–i*] по типам и количествам в различных фазах. В первых исследованиях по фазовому смешению маточные смеси *NR* и *BR* при различной загрузке сажи смешивались с *цис*-1,4-*BR* для приготовления резиновой смеси для протектора покрышки с различным распределением сажи. Обширные исследования по фазовому смешению *NR*, *BR* и *SBR* провели Гесс с сотр. [34, *e, h, i*]. Важно подчеркнуть, что фазовое смешение создает определенность лишь начального распределения модифицирующих добавок, поскольку наполнители, вулканизующие агенты и технологические масла мигрируют через границы фаз при последующих операциях.

Б. Кинетика фазового структурообразования

Кинетика формирования морфологии фаз смеси определяется двумя конкурирующими факторами. Во-первых, вязкоупругое течение эластомеров, присутствие пластификаторов, длительный (дни) период между смешением и вулканизацией и технологические этапы с малой сдвиговой деформацией (например, каландрование) являются идеальными для развития равновесной морфологии. Однако вялая диффузия высокомолекулярных эластомеров, присутствие дисперсных наполнителей и предельное сшивание создают устойчивые неравновесные морфологии.

Токита [35, *a*] и Авгеруполос с сотр. [35, *b*] изучали смешение *EPDM* с диеновыми каучуками — *NR* или *BR* — в зависимости от отношения вязкостей. Более мелкодисперсная фаза была получена при более интенсивном перемешивании и уменьшенной концентрации диспергированной фазы. Многочисленные исследования смесей *EPDM-BR* с широким разнообразием реологических свойств показывают, что наилучшая дисперсия достигается для эластомеров с близкими вязкостями в условиях смешения.

Особенности морфологии эластомерных смесей зависят от: *a*) технологии смешения; *b*) реологии компонентов смеси; *c*) энергии поверхности раздела фаз. Обычная эластомерная смесь представляет собой дисперсию одного компонента в матрице из другого компонента. Как и другие полимерные смеси, эластомеры с более низкой вязкостью стремятся сформировать непрерывную фазу [36, *a, b*]. Морфология со-непрерывной смеси наблюдается только в эластомерах с близкими вязкостями. В основном морфологию определяют вязкоупругие силы, возникающие при образовании смеси из двух реологически непохожих эластомеров. Межфазное натяжение вследствие химических различий между эластомерами имеет менее существенное значение [36, *c*]. Подобные данные получили Гесс с сотр. [36, *d*] для эластомеров, наполненных сажей. При исследовании смесей *NR-BR* и *SBR-BR*, полученных фазовым смешением, дисперсность фазы *BR* в матрице *NR* или *SBR* была хуже, когда фаза *BR* имела значительно большую вязкость, и постепенно улучшалась при снижении вязкости *BR* [34, *c*].

В. Методы исследования морфологии

1. Микроскопия. Оптическая микроскопия с фазовым контрастом широко применялась для анализа ненаполненных бинарных комбинаций эластомеров. Этот метод основан на различии показателей преломления полимеров; ему посвящен обзор Крузе [37, *a*]. Каллан с сотр. [37, *b-d*] показали универсальность метода для широкого круга бинарных смесей, содержащих *NR*, *SBR*, *BR*, *CR*, *NBR*, *EPDM*, *IIR* и *CIIR*. Они также применяли в измерениях анализ первой плоскости изображения, чтобы классифицировать совместимость различных смесей с помощью изображений с фазовым контрастом. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 34.3, которая содержит измеренные площади дисперсной фазы в более чем полусотне комбинаций, полученных в смесителе Бэнбери смесей 75/25, содержащих восемь различных эластомеров. Смеси *IIR-CIIR* и *SBR-BR* исключены, поскольку они имели низкий контраст. Эти соотношения компонентов использованы для надежного получения дисперсной фазы, а не со-непрерывной смеси. Можно видеть, что *NBR* дает наибольшую гетерогенность во всех смесях, за исключением смесей с *CR*. Метод фазового контраста ограничен низким разрешением, иногда низким контрастом в определенных смесях, искажением полимерных фаз из-за набухания и, что особенно важно, неприменимостью к системам, наполненным сажей. Сажа поглощает свет и подавляет механизм фазового контраста. Однако этот метод применим, если дисперсная фаза не удерживает наполнитель при миграции в непрерывную фазу.

Таблица 34.3. Средняя поверхность (мкм²) дисперсной фазы смесей чистых эластомеров в соотношении 75/25

Дисперсная фаза 25%	Матрица 75%							
	<i>NR</i>	<i>CR</i>	<i>BR</i>	<i>SBR</i>	<i>NBR</i>	<i>EPDM</i>	<i>IIR</i>	<i>CIIR</i>
<i>NR</i>	—	45	1,5	1,2	300	1,5	2,0	3,2
<i>CR</i>	35	—	4,0	2,5	1,5	25	20	15
<i>BR</i>	0,7	4,5	—	—	15	2,2	2,1	2,5
<i>SBR</i>	0,5	2,7	—	—	20	2,1	12	10
<i>NBR</i>	400	1,3	17	30	—	250	100	225
<i>EPDM</i>	3,5	75	2,8	2,6	225	—	2,0	1,5
<i>IIR</i>	3,0	15	3,0	4,2	75	1,0		
<i>CIIR</i>	2,2	25	2,3	2,5	85	1,2		

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (см. главу 8) применима как к наполненным, так и ненаполненным эластомерным смесям. Однако в большинстве сочетаний эластомеров отсутствует контраст между полимерными фазами в просвечивающем электронном микроскопе. Если полимеры существенно различаются по неопределенности, то лучшим способом получения контраста является окрашивание тетраоксидом осмия (OsO_4) или тетраоксидом рутения (RuO_4). Оксиды металлов селективно окисляют двойные связи, и место атомов металла в фазе с большей неопределенностью дает контраст электронной плотности для ПЭМ. Эндрюс [38, *a*] и Бан с сотр. [38, *b*] применяли окрашивание тетраоксидом осмия для изучения морфологии смесей *NR-EPDM*. Контраст эластомерных смесей диеновых каучуков достигался методом серного отверждения, разработанного Ронингером [39, *a*] и использованного Смитом и Эндрисом [39, *b*]. В этом методе небольшие образцы каучука погружаются в смесь расплавленной серы, ускорителя и стеарата цинка. Происходит селективное поглощение солей цинка в фазу *SBR*, которое делает фазу *SBR* темнее, чем фазу *BR*, в просвечивающем электронном микроскопе. Техника пиролитического отжига была разработана Гессом и Чирико [34, *i*], и она использовалась Шехуплесовым с сотр. [40] для изучения смесей *NR* с *BR* и *SBR*. Эта процедура отжига использует различия в пиках термодеструкции этих полимеров. Расширение метода Ронингера, предложенное Кресге (Kresge) [41], использует процедуру экстракции растворителем для приготовления образцов смесей для анализа методом СЭМ. В невулканизованных смесях *SBR* и *EPDM* фаза *SBR* сшивалась монохлоридом серы, а несшитая фаза *EPDM* экстрагировалась *n*-гептаном [41].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) требует более простой техники приготовления образца, чем ПЭМ. Методы окрашивания OsO_4 и RuO_4 работают с СЭМ и могут применяться как к объемным образцам, так и к пленкам. Контраст достигается с помощью изображения, формируемого электронами, рас-

сеянными назад, тогда как эмиссия увеличивается в направлении элементов с более высоким атомным номером. Поэтому окрашенная OsO_4 полимерная фаза в смеси проявляется в СЭМ ярче, чем неокрашенная фаза, то есть противоположно случаю ПЭМ.

Атомно-силовой микроскоп является улучшенной версией сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и потенциально может обеспечивать атомное разрешение. Атомно-силовой микроскоп [42, *a–d*] работает как миниатюрный поверхностный профилометр и дает топографические изображения. Микроскопия латеральной силы (МЛС) основана на фрикционном сопротивлении зонда при его сканировании через образец. Метод микроскопии латеральной силы создает изображения, построенные на вариациях модуля упругости на поверхности. Альтернативно изображения зонда с периодическим контактом основаны на затухании острого зонда при его осцилляциях во время движения по поверхности. Этот метод сканирования дает более высокое разрешение, потому что отсутствует латеральное взаимодействие острого зонда с поверхностью полимера. Потенциальным преимуществом этих методов является высокое разрешение, простота приготовления образца и более высокая универсальность при выборе способов достижения контраста изображения. Цифровой анализ изображений позволяет осуществлять быстрый анализ микрофотографий с предельным разрешением в несколько ангстрем [42, *e–h*].

2. Температура стеклования. Наиболее распространенным методом оценки степени однородности эластомерных смесей является измерение температуры перехода каучука в стеклообразное состояние (см. главу 10) [43]. В эластомерах этот переход обычно происходит при температурах ниже температуры окружающей среды. Однако измерения температуры стеклования не дают никакой информации о морфологии смесей. Наблюдение характеристических переходов, относящихся к определенным компонентам смеси, указывает на существование многофазной структуры. Потенциальным источником ошибки является то, что вулканизация стремится поднять T_g смеси из-за ограничения подвижности цепей; это увеличение T_g может быть интерпретировано как свидетельство взаимной растворимости. Обычно для измерения T_g применяется калориметрия или динамический механический анализ. Ядерный магнитный резонанс и диэлектрический отклик используются реже. Отметим, что методы для измерения температуры стеклования дают ошибочные результаты, когда эластомеры почти взаиморастворимые. Когда размер доменов небольшой, определение T_g по термическому и механическому отклику нечувствительно к гетерогенной структуре. Например, когда домены смеси *NR* и полипентенамера были от 5 до 10 нм в диаметре, динамический механический анализ обнаруживал лишь одну температуру стеклования, которая лежала в промежутке между T_g чистых компонентов [44, *a*]. Это также подтверждает предположение о том, что когда межфазная поверхностная энергия для пары полимеров (например, *NR* и 1,4-*BR* [44, *b*] или *BR* и *SBR* [44, *c–e*]) невелика, промежуточная межфазная область, возникающая при вулканизации, может вызывать исчезновение ожидаемой характеристической температуры стеклования.

3. Магнитно-резонансное исследование. ЯМР интроскопия твердых тел применялась для определения размеров фаз с пространственным разрешением менее 50 мкм во взаимонерастворимых смесях, содержащих полибутадиен. Бутера с сотр. [44, *f*] сообщали об улучшенном варианте метода ^{13}C -ЯМР с использованием вращения под магическим углом для полимерных смесей, содержащих дейтерированный и протонированный полимеры. Недавно Кениг с сотр. [44, *g-j*] применили ЯМР для определения эффективности вулканизации в эластомерных смесях.

4. Рассеяние света, рентгеновских лучей и нейтронов. Угловая зависимость упругого рассеяния рентгеновских лучей, света или нейтронов несет морфологическую информацию, поскольку рассеяние происходит на неоднородностях структуры облучаемого материала (см. главы 12 и 28). В ненаполненных, многофазных полимерных смесях угловое распределение рассеяния отражает размеры и пространственное разделение фаз, которые можно рассчитать с помощью известных методов (см. главу 11) [45, *a, b*]. Методы рассеяния света [45, *c, d*] применялись для изучения растворов полимерных смесей, но они имеют ограничения при анализе твердых систем из-за проблем многократного рассеяния и прозрачности образца. Что касается эластомерных смесей, то большая часть работ по светорассеянию была посвящена блок-сополимерам [45, *e, f*]. Разделение фаз в эластомерных смесях иногда выявляется по появлению усиленного светорассеяния (измерения температуры помутнения). Измерения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и нейтронов (МУРН) (см. главы 11 и 12) применялись для изучения однородности многокомпонентных полимерных систем. Глэттер и Кратки [46] обсуждали применение анализа МУРР для гетерофазных полимерных систем.

Роланд и Бом [47, *a*] использовали МУРР и МУРН в сочетании с ПЭМ для оценки размера бутадиеновых доменов (5% по весу) в матрице *CR*. Эти три различных метода показали сравнимые распределения по размерам, причем результаты МУРР были ближе к результатам МУРН, чем к результатам *ТЕМ*. Роланд с сотр. исследовали различные маточные смеси, содержащие дейтерированный и протонированный бутадиен. Эти маточные смеси смешивались на двухвалковых вальцах с целью изучения коалесценции фазы полибутадиена. По данным МУРН, коалесценция минимизировалась низкотемпературным смешением или значительным увеличением молекулярного веса дисперсной или непрерывной фаз с целью создания большого различия в вязкости. Замещение водорода дейтерием в полимерной цепи создает механизм контраста для рассеяния нейтронов без влияния на химические характеристики системы (см. главу 12). Купер и Миллер [47, *b*] применяли МУРН для исследования конформаций цепей в объемных образцах полимеров. Сообщалось о предварительных измерениях методом МУРН смеси *IR* с дейтерированным 1,2-*BR* [47, *c, d*]. Все методы рассеяния чувствительны к присутствию наполнителей, рассеяние на которых превышает рассеяние, обусловленное морфологией фаз. Это обстоятельство вносит существенное ограничение на широкое применение указанных методов для большинства эластомеров.

Г. Межфазное распределение наполнителя, вулканизующих агентов и пластификаторов

Как при обычной температуре, так и при температуре переработки эластомеры представляют собой вязкие жидкости с выраженными явлениями переноса. Во взаимонерастворимых смесях явления переноса ведут к изменениям размера и формы эластомерных фаз и миграции наполнителей, пластификаторов и вулканизующих агентов из одной фазы в другую. Эти изменения ускоряются переработкой и пластификацией, но замедляются последующей вулканизацией. Сохранение благоприятных свойств метастабильной смеси, которое часто присуще лишь определенной межфазной морфологии и определенному распределению наполнителей-пластификаторов, требует, таким образом, тщательного контроля способов переработки и вулканизации.

1. Миграция вулканизующего агента и пластификатора в эластомерных смесях. При смешении вулканизующие агенты изначально расположены внутри непрерывной фазы [48, *a*]. Поскольку вулканизующий агент растворяется в эластомере, он может мигрировать через границы фаз [48, *b–e*]. Благодаря более высокой подвижности серы в эластомерах, содержащих диеновые или стирольные группы, и более высокому сродству многих ускорителей для полярных каучуков, при вулканизации образуется большая неравномерность плотности сшивания по фазам. Кроме того, увеличение степени вулканизации в диен- или стирол-содержащих эластомерах может вызвать истощение вулканизующих агентов в этом компоненте, приводя даже к усилению их миграции (по принципу Ле-Шателье). Для большинства эластомерных смесей эти эффекты действуют совместно, и результатом становится значительный дисбаланс вулканизации между фазами [48, *f*]. Миграция вулканизующего агента приводит не только к различию плотности сшивания в различных фазах, но также к различию в концентрациях сшивания между объемом и межфазной границей. Когда в смеси присутствует мономерный компонент (вулканизующий агент или ускоритель), растворимый в обоих полимерах, межфазная граница может быть обогащена этим компонентом в большей степени, чем объемы обеих фаз. Это происходит в результате растворения в условиях энергетически неблагоприятных взаимодействий между разнородными полимерными цепями на границе из-за присутствия низкомолекулярных пластификаторов и вулканизующих агентов [48, *g*]. Кроме того, граничные слои обоих эластомеров, соседствующие на границе раздела, могут отличаться от объема, поскольку самая сильная миграция вулканизующих агентов и пластификаторов имеет место именно в этой области. Перенос вулканизующих агентов в одну из фаз за счет другой создает морфологию, в которой граничные слои отделяют слабо сшитый эластомер с истощенным вулканизующим агентом от находящегося рядом плотно сшитого эластомера, обогащенного вулканизующим агентом. Очевидно, что значение этих проблем особенно возрастает, когда эластомерные компоненты разнородны. Фазовое смешение каучуков может улучшить распределение узлов сетки в смеси [48, *a*], хотя подобные смеси имеют тенденцию к подвулканизации.

Таблица 34.4. Коэффициенты диффузии вулканизирующего агента в смесях эластомеров

Вулканизирующий агент	Из	<i>B</i>	$D \times 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$
Ускоритель (<i>TDDC</i>)	<i>IIR</i>	<i>BR</i>	12,66
		<i>EPDM</i>	1,09
		<i>CR</i>	1,08
		<i>SBR</i>	0,58
		<i>NR</i>	0,70
Сера	<i>IIR</i>	<i>SBR</i>	4,73
		<i>SBR & 50 PHR N700 CB</i>	17,2
		<i>NR</i>	2,82

Амеронген [49, *a*] анализировал миграцию вулканизирующего агента в гетерофазных эластомерных смесях по данным оптического и радиохимического анализов. В более поздней, значительно более подробной работе Гардинера [49, *b–d*] оптический анализ использован для изучения диффузии вулканизирующего агента через границы эластомерных смесей, состоящих из бинарных комбинаций полимеров *CIIR*, *IIR*, *EPDM*, *CR*, *SBR*, *BR* и *NR*. Гардинер измерил градиент диффузии для изменения концентрации в зависимости от расстояния и времени. Результаты его измерений диффузии ускорителя и серы из *IIR* в другие эластомеры приведены в табл. 34.4. Данные оптического анализа были подтверждены экстракционным анализом эластомеров, полученных фазовым смешением с растворителем с целью определения количества несшитого материала. Эластомер с более низкой функциональностью всегда был полимером, поддающимся экстракции, независимо от начального местоположения вулканизирующих агентов. Важным результатом было обнаружение того, что миграция вулканизирующего агента связана с диффузией во время вулканизации и не имеет места во время смешения.

2. Совместимость вулканизирующего агента. Позитивные свойства вулканизированной каучуковой смеси зависят от совулканизации фаз. Совулканизация — это формирование единой сетчатой структуры, включающей сшитые макромолекулы обоих полимеров. Степень вулканизации находится на одинаковых уровнях в обеих фазах, а сшивки проходят через межфазные границы. Формирование сетки зависит от присутствия вулканизирующих агентов, наполнителей и пластификаторов в каждой из фаз. В отсутствие совулканизации либо одна из фаз, либо межфазная граница могут быть существенно недовулканизованными. Шершневу [50, *a*] и Ренер и Уай [50, *b*] суммировали экспериментальные требования к совулканизации компонентов эластомерных смесей следующим образом:

1. Фазовое смешение, за которым следуют очень короткие, высокотемпературные циклы вулканизации [50, *c*].
2. Агенты вулканизации химически связаны с эластомером [50, *d–f*].
3. Ускорители с близкими параметрами растворимости по отношению к менее реакционноспособным эластомерам [50, *g–j*].

4. Нерастворимые вулканизирующие системы, неспособные мигрировать.

5. Неполярные вулканизирующие агенты, равномерно распределенные и имеющие близкую реакционную способность по отношению к различным эластомерам (например, пероксиды и реакционноспособные олигомеры).

Гардинер [49, *b–d*], Вудс и Дэвидсон [51] улучшали совулканизацию смесей *EPDM–NR* и *IIR–NR*, применяя нерастворимый вулканизирующий агент на основе свинца для менее непереломного эластомера. Нерастворимый вулканизирующий агент замедляет диффузию вулканизирующих агентов. Улучшенная совулканизация этих смесей придает им такие свойства, как средневзвешенные по составу от свойств двух отдельных эластомеров. Смесы с растворимыми вулканизирующими агентами были гораздо хуже смесей с нерастворимыми вулканизирующими агентами для одних и тех же эластомеров. Коран [50, *f*] совулканизировал смесы *EPDM–NR* посредством модификации *EPDM* малеиновым ангидридом. Модифицированный *EPDM* можно было сшивать оксидом цинка для образования ионной сетки сшивков. Сшивки этого типа не являются ни мигрирующими, ни конкурирующими с системой на основе серы для *NR*. Превосходные механические свойства этой смесы по сравнению со смесью с чистым *EPDM* указывают на наличие совулканизации. Модификацию малеиновым ангидридом также применяли Сума с сотр. [52] по отношению к смесям *IIR* и *EPDM* с *NR*. Эффективность этой процедуры определяется экстракцией растворителем.

Бауэр и Дадли [53] улучшали совулканизацию смесей *CIIR–BR*, используя комбинацию различных ускорителей в серной системе вулканизации. Вулканизирующие агенты добавлялись отдельно в полимерные компоненты до смешения; улучшение было определено по изменениям в коэффициентах демпфирования. Миграция вулканизирующих агентов исследовалась Боумиком и Де [50, *c*] в бинарных смесях *NR*, *BR* и *SBR*. Степень вулканизации уменьшалась в указанном порядке, а миграция вулканизирующих агентов была самой большой в смесях *NR–SBR*.

Состояние сшивания фаз смесы может быть определено по изменениям амплитуд пиков затухания [54, *a*] и по депрессии температуры замерзания в набухших сетках. Хониболл и Макгилл [54, *b*] провели измерения депрессии температуры замерзания растворителя в набухших смесях *NR–BR* с целью определения плотности сшивания фаз отдельных полимеров. Депрессия температуры замерзания растворителя в набухшем вулканизате зависит от объемной доли растворителя в эластомерной фазе. Равновесное набухание ограничено плотностью сшивания. Это ограничение ведет к корреляции точки замерзания растворителя в набухшем вулканизате с объемной долей каучука. Уравнение Флори–Ренера связывает объемную долю с плотностью сшивков. Измерения набухания дают величину средней плотности сшивков в смесы, тогда как депрессия температуры замерзания характеризует степень сшивания в менее сшитой фазе. В смесях 50/50 *NR–BR* плотность сшивания *BR* изменялась, будучи от 2 до 4 раз выше таковой в *NR* [54, *c*].

Запп [55] разработал метод дифференциального набухания для определения степени межфазного связывания в смесях *CIIR* с *BR* и *SBR*. Если образуются связи через межфазную границу, то слегка набухающая дисперсная фаза в смесы ограничивает набухание непрерывной фазы, так что оно падает ниже ожидаемого по правилу

смесей. Если ограничение по набуханию отсутствует из-за низкого связывания через границы, то получаемые величины для смеси лежат вблизи линии аддитивности. Связь через межфазную границу была продемонстрирована для смесей *CIIR-SBR* и *CIIR-BR*.

Сшивание ионизирующей радиацией позволяет избежать осложнений при распределении вулканизирующего агента, хотя равномерная плотность сшивания достигается не всегда. Как правило, степень радиационного сшивания в данном компоненте незначительно зависит от природы другого компонента, по крайней мере, в смесях типичных углеводородных каучуков [56].

3. Межфазный перенос наполнителя. Распределение наполнителей (например, сажи и кремнезема) и различных технологических добавок в гетерогенных эластомерных смесях может быть неравномерным. Межфазный перенос наполнителей наблюдался в смесях как диеновых, так и насыщенных эластомеров. Эта миграция происходит благодаря сольватации между наполнителем и одним из полимеров в смеси, полученной смешением в расплаве. Гесс, Скотт и Каллан [57, *a*] продемонстрировали значительный перенос сажи из *NR* в *BR* и кремнезема из *BR* в *NR* в смесях из раствора и латекса. Последующие исследования [57, *b*] показали, что термическая предыстория и вязкость маточной смеси, а также неопределенность полимера оказывают большое влияние на объем переноса. Не было зарегистрировано значительного переноса в *BR* или *SBR* из типичных расплавов смесей сажа-*NR* в смеси-теле Бэнбери. Этот результат был подтвержден Сиркаром и Лямондом [57, *c*] для бинарных смесей *SBR*, *NR* и *BR*. Однако Коттон и Мэрфи [57, *d*] сообщали о противоположных результатах для подобных смесей.

Большой перенос сажи из эластомера с низкой неопределенностью (например, *IIR* и *EPDM*) в эластомеры с высокой неопределенностью (например, диены) происходит независимо от процедуры смешения, используемой для приготовления маточной смеси [57, *a*]. Это наблюдается в смесях *EPDM* или *IIR* с *NR* или *SBR*. Во время механического смешения происходит хемисорбция неопределенного полимера на сажу, что предотвращает последующий перенос сажи. На всех стадиях сажа почти полностью расположена на фазе *NR* при ее добавлении в предварительно смешанные эластомеры. Хемисорбция замедляется и не наблюдается в экспериментах по смешению в растворе.

Перенос и преимущественное удержание сажи в одной фазе не имеют места в смесях предельных углеводородов. Такой межфазный перенос масел, полимеров и других ингредиентов благодаря их различному сродству компонентам смеси наблюдался в работах [58, *a-c*]. Перенос мог замедляться, когда сажа была частично графитизирована нагревом в инертной атмосфере до 1500 °С. Такие сажи ведут себя по отношению к полимерному взаимодействию как инертные наполнители. При фазовом смешении смесей 50/50 *EPDM-NR* некоторое количество сажи не мигрировало из *EPDM* в *NR*. Частично графитизированная сажа переходила из какой-либо маточной смеси в другой полимер, тем самым формируя более равномерное распределение фаз. Подобные результаты были получены для смесей *IIR* с *NR* и смесей *CIIR* с *NR* [57, *c*], где обычная сажа почти полностью переходила в фазу *NR*. Пере-

нос частично графитизированной сажи был лишь немного более полным. *SBR* имеет большее сродство к саже, чем *NR*. В тройных смесях *EPDM* со смесью *NR* и *SBR* происходил сильный перенос сажи, как активной, так и графитизированной, на не-предельную фазу. Перенос сажи от *EPDM* к *NBR* может быть обращен, если *EPDM* функционализирована первичным амином [58, *d*]. Амины прочно хемисорбируются на поверхность сажи, а функционализация позволяет фазе *EPDM* удерживать значительные количества наполнителя. Распределение сажи показано на рис. 34.7, *a* для смеси *EPDM* с *NBR* и его можно сравнить с данными рис. 34.7, *b*, где показана смесь функционализированного аминами *EPDM* с *NBR*.

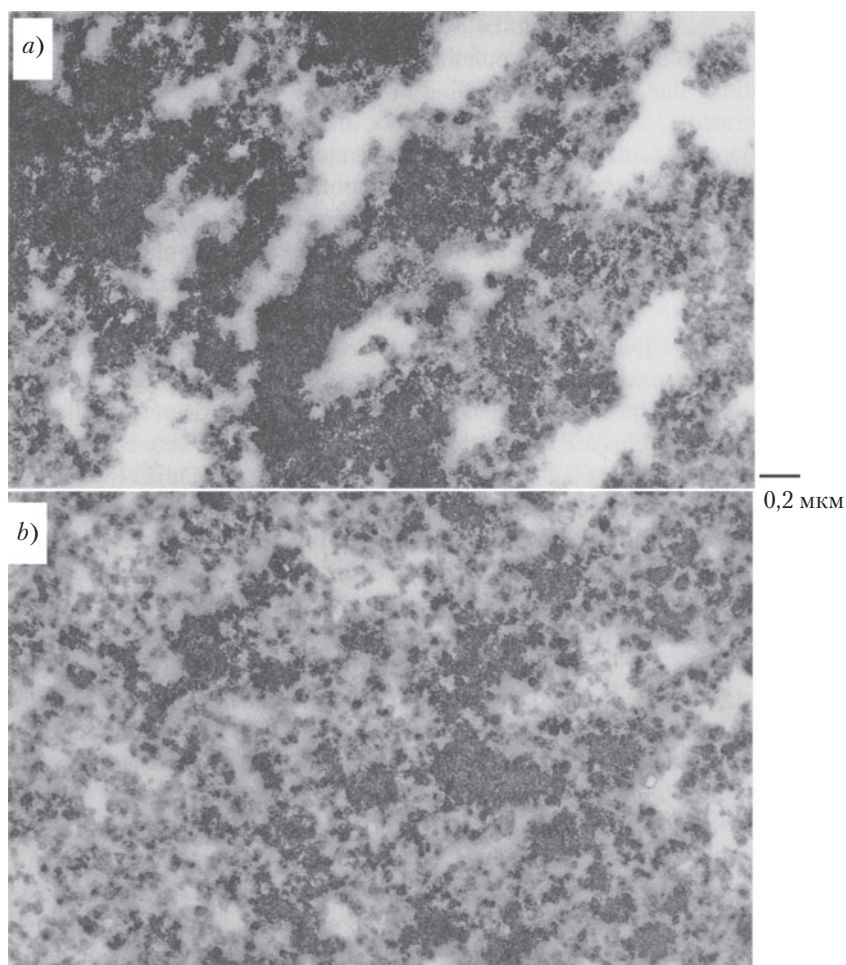


Рис. 34.7. Микрофотографии распределения сажи *N234* в смеси 70:30 *NBR* и *EPR*. *a*) *EPR* — это сополимер с 42 %мол. этилена; *b*) *EPR* содержит 43 %мол. этилена и 0,9 %мол. первичных аминных функциональных групп

Гесс с сотр. [57, *a, b*] применили метод дифференциального набухания (см. ниже) для определения относительного сродства сажи к различным эластомерам. Результаты были получены для бинарных смесей 50/50, и сажа добавлялась в 25 бинарных сочетаний эластомеров. Удержание сажи в каждой фазе оценивалось по микрофотографиям ПЭМ смеси. Сродство сажи к различным эластомерам проявилось в следующем порядке: $SBR > BR, CR, NBR > NR > EPDM > CIIR, IIR$. В аналогичном эксперименте Коттон и Мерфи [57, *d*] определяли распределение сажи для семи различных видов сажи в предварительно смешанных смесях $SBR-BR$ и $SBR-NR$. Данные приведены в табл. 34.5. Сажа различалась по структуре и удельной поверхности: удельная поверхность варьировалась от 43 до 136 м²/г. Во всех смесях $SBR-NR$ сажа располагалась преимущественно в фазе SBR . Степень переноса хорошо коррелировала с площадью поверхности, а именно, от 54% сажи в фазе SBR при самой низкой удельной поверхности до 70% при самой высокой площади. Перенос в смесях $SBR-BR$ [32, *e*] зависел от молекулярных весов полимерных компонентов: полимер с более высоким молекулярным весом в большей степени адсорбировал сажу [57, *f, 59*]. В компонентах с равным молекулярным весом было заметно некоторое предпочтение фазы SBR с сажей. Не отмечено существенных изменений в фазовом распределении в зависимости от удельной поверхности сажи.

Таблица 34.5. Влияние типа сажи на ее распределение в смесях 50:50 натурального каучука с SBR , содержащих 45 вес. ч. сажи

Сажа Тип	Удельная поверхность, м ² /г	Связанный каучук, %	Содержание сажи, вес. ч.	
			NR	SBR
N560	43	17,0	41,2	48,8
N347	87	28,0	33,9	56,1
N339	95	30,2	31,1	58,9
N234	120	30,4	30,0	60,0
<i>Vulcan</i> (10H)	136	33,1	27,2	62,8
N326	84	22,5	31,9	68,1
N330	81	25,0	34,0	66,0

Д. Анализ межфазного переноса

1. Микроскопия. Электронная микроскопия широко используется для оценки распределения наполнителя в гетерогенных смесях эластомеров. В то же время для анализа методами как ПЭМ, так и СЭМ, большую проблему представляет плохой межфазный контраст. Решением служит интенсивное окрашивание. Шонг Лин [60, *a*] применял для анализа эластомеров сканирующую Оже-микроскопию (COM). Наконец, Диас с сотр. [60, *b*] использовали время-пролетную вторичную масс-спектроскопию для одновременного определения морфологии и диффузии вулканизирующего агента в смесях $BIMS$ –диеновый эластомер.

2. Дифференциальное набухание. Метод дифференциального набухания тонких срезов смесей *EPDM* и *IIR* впервые применили Кэллэн, Топсик и Форд [61, *a*]. В смесях с *EPDM* фаза *IIR* поглощает больше растворителя; поэтому домены *IIR* тоньше и выглядят более светлыми в просвечивающем электронном микроскопе. Контраст еще более улучшается при деструкции и удалении *IIR* в результате бомбардировки электронами во время сеанса микроскопии. Гесс, Марш и Экерт [61, *b*] применили тот же метод дифференциального набухания для анализа распределения сажи при низком содержании наполнителя. Метод использовался, главным образом, для смесей *IR–BR*. Проблема, связанная с этой процедурой, была обнаружена Маршем с сотр. [61, *c*], которые показали, что на набухание влияет присутствие значительного количества сажи, и метод имеет ограниченную применимость для практических компаундов с большим содержанием сажи. Ванг с сотр. [61, *d*] улучшили метод дифференциального набухания путем раздельного набухания двумя растворителями, по одному для каждой из фаз. Гесс с сотр. [57, *a, b*] также улучшили этот метод, полимеризуя смесь бутилметакрилата и метилметакрилата, насыщенного пероксидами, внутри тонких образцов смеси. Этот прием облегчает получение срезов смеси.

3. Окрашивание. Окрашивание летучими реакционноспособными оксидами металлов, а именно OsO_4 и RuO_4 , является наиболее предпочтительным методом достижения межфазного контраста, необходимого для применения ПЭМ. Оно применимо к смесям эластомеров с различной степенью неопределенности, таким как смеси *NR–EPDM*. В этих смесях сажа расположена преимущественно в неопределенной фазе. Ли и Синглтон [62] использовали метод пропитки цинком и серой неопределенной фазы для получения контраста, необходимого для изучения распределения сажи в предварительно смешанных и полученных фазовым смешением смесях *SBR–BR*.

4. Дифференциальный пиролиз. Дифференциальный пиролиз применим к смесям, содержащим полимеры с сильно различающимися температурами термодеструкции. Он использовался для анализа распределения сажи в смесях *NR–SBR* и *NR–BR* [63, *a, b*] благодаря тому, что фаза *NR* значительно менее термостабильна и удаляется при пиролизе. Эксперименты с полимерами, полученными фазовым смешением, показывают, что сажа не переносится во время смешения из одного высоко неопределенного эластомера в другой.

5. Анализ методом газовой хроматографии связанного каучука. Связанный каучук — это эластомер, нерастворимый в растворителях из-за его хемисорбции на саже во время смешения. Он экстрагируется набуханием невулканизованного полимера в растворителе в течение продолжительного времени. Любой растворимый низкомолекулярный полимер, не связанный с сажей, удаляется. Анализ этого раствора на содержание и состав эластомера отражает распределение сажи в смеси эластомеров. Этот метод был впервые введен Калланом, Гессом и Скоттом [57, *a*] для ряда эластомерных смесей с целью изучения переноса сажи в неопределенные эластомеры в смесях *IIR* с *NR* и *SBR*.

6. Механический демпинг. Величина $\operatorname{tg} \delta$ при T_g эластомера ниже для наполненного эластомера, чем для чистого эластомера [64, *a, b*]. Это различие возникает из-за увеличения динамического упругого модуля наполненного компаунда с высокотемпературной стороны пика T_g . Эффект зависит от концентрации наполнителя и нагрузки. Майти, Де и Боумик [64, *c*] использовали это уменьшение $\operatorname{tg} \delta$ при T_g для оценки распределения наполнителя во взаимонерастворимой эластомерной смеси. Они изучали распределение сажи и кремнезема в смесях 50/50 *NR* с эпоксидированным *NR* (*ENR*). *ENR* продемонстрировал значительно более сильное изменение $\operatorname{tg} \delta$ по сравнению с *NR*, что указывало на более высокую пропорцию наполнителя (сажи или кремнезема) в *ENR*. При одинаковых уровнях наполнителя кремнезем имел более высокую концентрацию в *ENR*, чем сажа, что указывало на взаимодействие между эпоксидными группами *ENR* и силанольными группами кремнезема. С другой стороны, сажа имела более высокое сродство к *NR*, чем кремнезем. Преимущественное расположение кремнезема в *ENR* имело место независимо от полимера, в котором он изначально находился. При исследовании эластомеров, полученных фазовым смешением, конечное распределение наполнителя составило 70% сажи в *ENR* и 30% в *NR*.

Е. Компатибилизация

Компатибилизация сильно несовместимых эластомеров имеет ограниченное применение [65, *a–d*]. Компатибилизация — это добавление небольшого количества агента, воздействующего на межфазную границу, с единственной целью стабилизировать развитую поверхность дисперсной фазы в мелкодисперсной морфологии. Количество и состав граничных агентов не рассчитан на воздействие на объемные свойства любой из фаз. Характеристики эластомера определяются интенсивными свойствами, такими как энергия когезии, плотность сшивания и хемисорбция наполнителей в каждом из компонентов; эти свойства не зависят от добавления компатибилизаторов. Однако в бинарных смесях эластомеров с большим различием параметров растворимости, например, в смесях полиолефиновых эластомеров с полярными эластомерами, свойства определяются большим размером доменов и отсутствием межфазной адгезии. Эти смеси эластомеров значительно улучшаются при введении компатибилизатора.

Сетуа и Уайт [66, *a, b*] использовали хлорированный полиэтилен (*CM*) в качестве компатибилизатора с целью улучшения однородности бинарных и тройных смесей *CR*, *NBR* и *EPR*. Смеси *NBR–EPM* и *CR–EPDM* гомогенизируются быстрее, когда в них вводится небольшое количество *CM*. Присутствие компатибилизатора ведет к уменьшению как времени смешения, что можно наблюдать путем визуализации потока, так и размеров доменов диспергированной фазы, наблюдаемых методом СЭМ. Арунян с сотр. [66, *c*] использовали сополимер этилена и акриловой кислоты и *EPR-g*-акрилат в качестве компатибилизатора для смесей *EPDM* и *CR*. Введение компатибилизатора ведет к уменьшению размера фазы диспергированного *EPDM*, а также к увеличению прочности смеси при разрыве. Эти изменения

коррелировали с увеличением адгезии на границе фаз в компатибилизированных смесях. Поверхностно-активные вещества с олигомерной углеводородной концевой группой и фенол, способный вступать в водородную связь с *NBR*, использовались в качестве компатибилизатора в смесях с *EPR* [66, *d, e*]. *TOR* также является эффективным компатибилизатором для смесей *EPDM* и *NBR* [66, *f*].

Интенсивные свойства компонентов смеси, которые доминируют над свойствами эластомера как вулканизата, улучшаются, если компатибилизатор является преобладающей фракцией в эластомерной смеси. Дэвисон с сотр. [67, *a*] описали формирование компатибилизированных смесей полиалкилакрилатов и получили *EPDM-g*-акрилат, который, будучи вулканизованным, оказался устойчив к действию растворителей. Привитые акрилатом *EPDM* были сополимерами метил-, этил- или *n*-бутилакрилата. Каждая из этих вулканизованных смесей имела отличную прочность на разрыв и модуль, близкий к таковому одиночного эластомера. Стойкость к растворителям возрастает с уменьшением объема алкильной группы на акрилате. Подобный подход привел Пэддока [67, *b*] к созданию полезных компатибилизированных смесей из *EPDM* и *SBR*, а Шедд [67, *c*] использовал полимеры, привитые *EPDM* и акрилонитрилом, для совмещения смесей *NBR* и *EPDM*. Датта с сотр. [58, *d*] сумели создать привитой полимер *in situ* при формировании компаунда. Сополимеризованный с первичным амином *EPDM* смешивался с *NBR* с образованием привитого полимера путем реакции амидирования амина с нитрилом. Реакция прививки каталитически стимулировалась присутствием льюисовского кислотного фосфитного пластификатора в фазе *NBR*. Компатибилизатор способствовал образованию очень мелких доменов дисперсной фазы. На рис. 34.8, *a* и *b* представлены микрофотографии дисперсии *EPDM* и функционализированного амином *EPDM*, соответственно, в матрице *NBR*. Для тех же смесей представленные ранее микрофотографии (рис. 34.7) показывают удержание сажи в объеме фазы *EPDM*. Вулканизация смесей функционализированного амином *EPDM* и *NBR* с неполярными пероксидами, которые, по предположению, равномерно распределены по обоим фазам, ведет к смесям с превосходной стойкостью к действию растворителей и температуры.

Ж. Свойства взаимонерастворимых смесей

В то время как истинная взаимная растворимость может не требоваться для эластомеров, адгезия между взаимонерастворимыми фазами является необходимой. Взаимонерастворимые полимерные смеси, удовлетворяющие этому критерию, предоставляют значительные возможности для изменения реологических и прочностных свойств, а также для влияния на износостойкость эластомерных смесей по сравнению с взаиморастворимыми смесями.

1. Переработка. Смеси часто используются для улучшения обрабатываемости каучуков. Улучшение может заключаться либо в снижении вязкости, либо в получении материала, менее склонного к разрыву расплава во время течения. Вторичные упругие эффекты, такие как разбухание экструдата, также могут испытывать

влияние смешения. Авгеруполос с сотр. [68, *a*] показали, что фаза с низкой вязкостью в бинарной смеси стремится стать непрерывной. Действие этого эффекта ускоряется при сдвиге, поскольку морфология смеси реагирует на приложенные напряжения. Вблизи стенки скорости сдвига стремятся к максимальным значениям, и компонент с меньшей вязкостью аккумулируется на поверхности [68, *b*]. Введение нескольких процентов *EPDM* во фторэластомер, или *PDMS* в *SBR* [68, *c*] снижает, как оказалось, вязкости в режиме стационарного течения. Это происходит потому, что компонент с более низкой вязкостью располагается на межфазной границе. Гесс, Суор и Вегвари [68, *e, f*] изучали свойства смесей *SBR–BR* и *NR–BR* в зависимости от состава (то есть %вес. *BTR*, %вес. сажи) и типа сажи. Они связали вязкость и разбухание экструдата с параметрами состава и пришли к выводу, что эффект возникал из-за аккумулирования наполнителя в фазе *SBR* и увеличения вязкости фазы *BR* при добавлении сажи.

Значительная часть знаний в этой области появилась из практического опыта или получена из отдельных наблюдений. Теоретические предсказания вязкости эластомерных смесей [68, *f, g*] имеют ограниченное значение, поскольку морфология негомогенной фазы эластомерной смеси легко изменяется в ответ на приложенное напряжение, а неравномерное распределение наполнителей и пластификаторов в фазах реагирует на течение. Указанные структурные изменения в смесях эластомеров при сдвиге ведут к аномальным реологическим свойствам, весьма отличающимся от ожидаемых, усредненных свойств чистых компонентов.

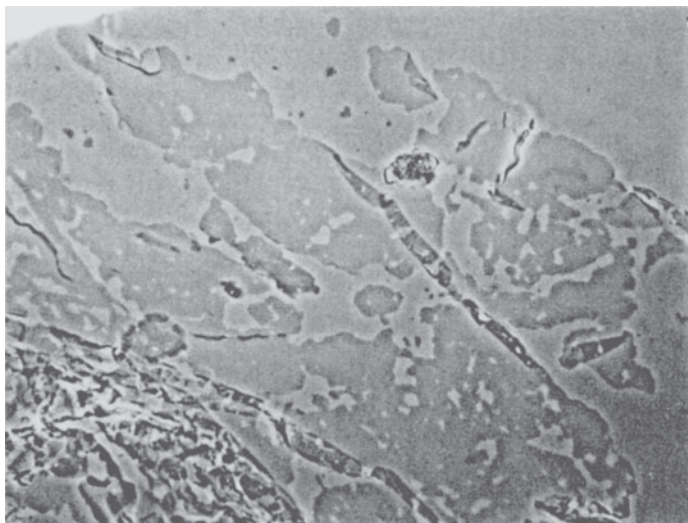
2. Модуль. В гетерогенной смеси детали морфологии обычно не оказывают большого влияния на вид зависимости напряжения от деформации растяжения. Однако вопреки ожиданию того, что однородная фаза будет испытывать большее влияние, зависимость напряжения от деформации в ненаполненных смесях *EPDM–BR* оказалась нечувствительной к переходу доменов *BR* от непрерывного к дисперсному строению [69, *a*]. Более того, зависимость модуля от размера доменов дисперсной фазы не проявилась на смесях *NR* с *SBR* или с *BR* [69, *b*], также на смесях *EPDM* с *BR* [69, *c*].

Распределение сажи оказывает глубокое влияние на модуль. Мейнеке и Тафтаф [69, *d*] показали, что увеличение неравномерности распределения этого наполнителя ведет к уменьшению модуля смеси. Переход части сажи из одной фазы в другую уменьшает модуль в большей степени, чем увеличивается модуль фазы с большей концентрацией сажи. Этот эффект связан с нелинейной зависимостью модуля каучука от содержания сажи [69, *e, f*].

3. Клейкость и адгезия. Адгезия является поверхностным явлением, связанным с зацеплением цепей на поверхности. Адгезия разнородных эластомеров до (клейкость) и после вулканизации (совулканизация) часто может быть обеспечена только через смешение разнородных эластомеров с одним компонентом. Однако состав поверхности и, следовательно, характеристики адгезии могут быть изменены без использования высокой концентрации конкретного эластомера в смеси. Кроме того, в наполненных эластомерах улучшение адгезии зависит от состава смеси, распреде-

ления наполнителя и метода ее приготовления. Роланд и Бом [23, а, с] связали адгезию эластомеров с их взаимной растворимостью. Адгезия наблюдалась в смесях *NR* с 1,2-*BR* (взаиморастворимая пара), но не для взаимонерастворимых смесей *NR* с *цис*-1,4-*BR*.

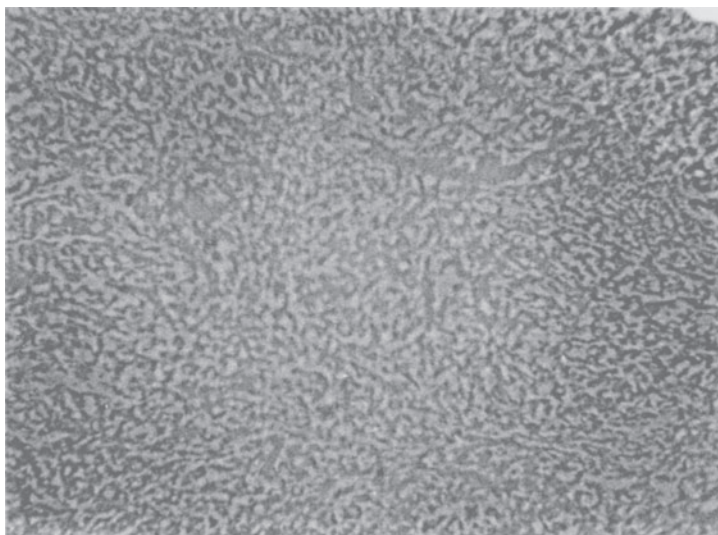
а)



25 мкм



б)



10 мкм



Рис. 34.8. Микрофотографии дисперсии смеси 70:30 *NBR* и эластомера *EP*. а) *EP* — это сополимер с 42 %мол. этилена; б) эластомер *EP* содержит 43 %мол. этилена и 0,9 %мол. первичных аминных функциональных групп

Смеси из компонентов, различающихся по вязкости, при переработке проявляют тенденцию к концентрации каучука с меньшей вязкостью на поверхности. Баранваль [70, *a*] получил улучшенную клейкость при добавлении *NR* в синтетические эластомеры, так что *NR* имел более низкую относительную вязкость и концентрировался на поверхности. Подобная демонстрация влияния относительных вязкостей на распределение компонентов в смеси выполнена также Ли [70, *b*]. Когезионная прочность сырых смесей *NR* и синтетических эластомеров улучшалась через управление распределением сажи в направлении создания обогащенной *NR* меньшей фазы в смеси с меньшим содержанием сажи. Такой фазой, по-видимому, является фаза в смеси с более низкой вязкостью. Недден с сотр. [70, *c*] сообщали о значительно возросших величинах когезионной прочности компаундов *NR* при использовании смесей с полиоктеноймером (*TOR*). Смеси, содержащие всего 10% *TOR*, который действует как граничный агент, имели 50% или более прироста когезионной прочности.

Наиболее распространенный метод повышения клейкости и совулканизации эластомерных смесей заключается в использовании одного эластомера в качестве преимущественной фазы в каждой из смесей. Моррисси [70, *d*] показал, что клейкость разнородных эластомеров, смешанных с *NR*, монотонно улучшается с увеличением содержания *NR* в смеси. Увеличение пропорции одного и того же эластомера в обеих смесях повышает способность сопряженных поверхностей сплавляться вместе. Когда *BR* смешивали с *BR*, содержащим группы привитого изопропилазодикарбоксилата, полимер, проявляющий очень высокую аутогегию и высокую клейкость в стопах смеси, получался лишь в том случае, когда сополимерный каучук составлял непрерывную фазу [70, *e*].

Использование единственного эластомера в качестве компонента смеси не ограничено случаем *NR*. В смесях с хлорбутиловым каучуком полихлоропрен дает более значительное увеличение клейкости, чем *NR* [71, *a*]. Примером использования смешения с целью улучшить совулканизационную адгезию является случай, когда высоконепредельные каучуки соединены с эластомерами с низкой непредельностью. Хорошая адгезия между смесями *IR* или *BR* с хлорированным бутилкаучуком и смесей *EPDM* с бутилкаучуком была получена, когда уровень хлорированного бутилкаучука превышал 75% [71, *b*]. С другой стороны, уменьшение содержания хлорированного бутилкаучука и увеличение содержания полиизопрена давало отличную адгезию к *SBR*. Адгезия эпихлоргидринового каучука к непредельным каучукам достигалась смешением эпихлоргидрина с 25–50 вес. ч. полихлоропрена [71, *a*].

4. Гистерезис. Главным применением эластомерных смесей являются боковины автомобильных шин. Уменьшение гистерезисных потерь («сопротивление качению шины») является задачей конструирования. Более низкий гистерезис в единственном эластомере требует снижения содержания сажи или увеличения плотности сшивания. Эти изменения отрицательно влияют на другие аспекты работоспособности. Смешение эластомеров позволяет уменьшить гистерезис при минимальных отрицательных эффектах. Гистерезис наполненных эластомеров, содержащих зоны различных концентраций сажи, ниже, чем гистерезис равномерно наполненного эластомера. Создание смесей из разнородных эластомеров с различной способно-

стью удерживать сажу предоставляет простой экспериментальный способ получения такого неравномерного распределения. Когда фаза с истощенным наполнителем является непрерывной фазой, можно получить низкий гистерезис смеси [34, *i*]. Пониженный гистерезис, сопровождающий неравномерное распределение сажи, возникает вследствие нелинейной связи между гистерезисом и содержанием сажи. Влияние фазовой морфологии на гистерезисные свойства, по-видимому, менее значительно, чем распределение наполнителя.

Гесс и Чирико [34, *i*] изучали влияние межфазного распределения и распределения агрегатов сажи по размерам на гистерезис различных смесей 50/50, содержащих *NR*, *SBR* и *BR*. В смесях *NR-SBR* повышенное содержание сажи (а именно 75%) в фазе *NR* уменьшало разогрев при деформировании и увеличивало способность к упругой деформации. В смесях *NR-BR* разогрев при деформировании обнаруживал подобную картину низких гистерезисных потерь при уменьшении содержания сажи в фазе *BR*. Смеси с наибольшим различием величины E'' между полимерными компонентами (то есть *NR-SBR* и *NR-BR*) демонстрировали наибольший выигрыш по гистерезису при нахождении сажи в полимере с самым низким модулем потерь (то есть в *NR*).

5. Разрушение. При смешении эластомеров может происходить увеличение сопротивления разрушению, в результате чего рабочие характеристики смеси могут превосходить аналогичные характеристики каждого из чистых компонентов. Важным аспектом структуры каучуковых смесей является природа межфазной связи. Механическая целостность межфазной сшитой морфологии ведет к отличным функциональным свойствам. Например, в смесях *SBR* с хлорбутилкаучуком созданием межфазного сшивания было получено увеличение продолжительности жизни под динамической нагрузкой [71, *b*]. Подобным образом межфазное взаимодействие улучшает прочность при разрыве смесей *EPDM*–силиконовый каучук [73, *a*].

Наиболее детальные разработки в этой области проводятся на смесях, содержащих *NR*, и они касаются компонентов автомобильных шин. Гесс и Чирико [34, *i*], Кравовски и Тинклер [72, *a*] и Ли [72, *b*] показали, что для смесей *NR-SBR* и *NR-BR* достижение максимальной прочности при отрыве требует, чтобы полимер с наибольшей прочностью находился в непрерывной фазе. Выполнение этого требования обусловлено, главным образом, составом и относительными вязкостями смеси. Дальнейшее улучшение достигается оптимальным содержанием сажи в непрерывной фазе. В смеси *NR-BR* 50/50 фаза *NR* остается с непрерывной даже при высоком содержании сажи. Поэтому высокая прочность на отрыв была получена при большой загрузке сажи в фазу *NR*. При неравномерном распределении сажи более высокая прочность на разрыв была найдена для смесей 1,4-*BR-NR* и *SBR-NR*, когда усиливающий наполнитель располагался, преимущественно, в непрерывной фазе, в данном случае в синтетическом эластомере [72, *c*]. Это наблюдение находится в согласии с концепцией, предполагающей, что прочность непрерывной фазы увеличивает прочность смеси. Ли [72, *d*] также нашел, что увеличение содержания сажи в главной (непрерывной) фазе улучшает сопротивление распространению трещины. Автор утверждал, что вытянутые домены дисперсной фазы, будучи ориентированными, должны вызывать анизот-

тропию сопротивления образованию трещин. Однако эта простая модель не всегда работает для смесей с сонепрерывной фазой *NR*. Более высокая прочность получается в тех случаях, когда усиливающий наполнитель находится в другом компоненте, поскольку способность *NR* к кристаллизации при деформировании вызывает самоусиление, которое не имеет места в некристаллизующихся каучуках.

Улучшение стойкости к абразивному износу связано с преимущественным распределением фазы сажа–*BR* в смесях *NR* с *BR* и *SBR* с *BR*. Первые исследования по влиянию на абразивный износ фазового распределения сажи в смесях *NR–BR* были выполнены Гессом, Скоттом и Калланом [34, *e*], за которыми последовали Краковски и Тинкер [72, *a*]. Было найдено, что сопротивление износу протектора прогрессивно растет при увеличении содержания сажи в фазе *BR*, что выявил анализ, проведенный методом ПЭМ. Це с сотр. [72, *e*] показали для смесей *BIMS*, диспергированных в матрице *BR*, что усталостное разрушение может замедляться, если среднее расстояние между сшивками *BIMS* менее 60 нм.

Для смесей *NR–EPDM* изучалась вероятность образования трещин в результате агрессивного действия озона [73, *b–f*]. Эндрюс [73, *g*] показал, что небольшие зоны *EPR* в смеси *EPR–NR* создают барьер, препятствующий росту трещин, вызванных действием озона. Амбеланг с сотр. [73, *h*] обнаружили, что важно, чтобы *EPDM* имел в смесях *EPDM–SBR* домены малого размера. Мэттью [73, *b*] показал, что сажа улучшает стойкость к озону смесей *NR–EPDM*. Улучшение было достигнуто в смесях со сбалансированной фазой сажи, полученной инверсией фаз. Этот результат обусловлен: *a*) лучшим усилением фазы *EPDM*; *б*) тем фактом, что сажа в *EPDM* увеличивает объем этой фазы. В смесях *BIMS–BR* разрушение под действием озона может быть замедлено путем уменьшения размера частиц *BIMS* [72, *e*].

6. Транспорт. Транспортные свойства полимерных смесей представляют интерес как с точки зрения практического применения смесей, так и в плане понимания их морфологии. Имеются данные по измерениям влияния состава на проницаемость различных каучуков [73, *i*]. Проницаемость эластомерных смесей зависит от концентрации непрерывной фазы и морфологии дисперсной фазы. Распространенные структуры дисперсной фазы, в частности, находящиеся в конфигурации стоп или ламелей, могут вызывать снижение проницаемости ввиду более длинного пути, который должна преодолеть проникающая субстанция [73, *j*].

Таблица 34.6. Смесей эластомеров в автомобильных шинах^a

Компонент	Шины для легковых автомобилей	Шины для грузовых автомобилей
Протектор	<i>SBR–BR</i>	<i>NR–BR</i> или <i>SBR–BR</i>
Брекер	<i>NR</i>	<i>NR</i>
Каркас	<i>NR–SBR–BR</i>	<i>NR–BR</i>
Боковина	<i>NR–BR</i> или <i>NR–SBR</i>	<i>NR–BR</i>
Герметизирующий слой	<i>NR–SBR–IIR</i>	<i>NR–IIR</i>

^a [3].

3. Применения

1. Смеси ненасыщенных эластомеров. К наиболее широко используемым смесям непредельных эластомеров относятся те смеси, которые находят применение в различных деталях автомобильных шин. В табл. 34.6 приведен список важных компонентов шин и типичных смесей, используемых при их производстве. Большая часть литературы по эластомерным смесям отражает это важное применение. Однако обсуждение всех применений непредельных эластомеров лежит за рамками этой главы. Поэтому мы ограничимся только рассмотрением главных принципов, используемых при получении этих смесей.

2. Смеси насыщенных и ненасыщенных эластомеров. Применение смесей из полиолефиновых эластомеров, таких как *IIR* и *EPDM*, в качестве основных компонентов в смесях с ненасыщенными эластомерами является быстро развивающейся областью. Моури с сотр. [74, *a*] сравнивали свойства смесей *EPDM-NR* и *BIMS-NR* в качестве компонентов боковин для шин. Во многих применениях предельный эластомер рассматривается как полимерный антиоксидант для диенового каучука. Считается, что более высокомолекулярные полиолефины работают лучше в этих применениях ввиду ограниченной взаимной диффузии и более стабильной морфологии. Некоторый выигрыш в свойствах растяжения и сопротивления абразивному износу может достигаться благодаря взаимной диффузии высокомолекулярных цепей неодинаковых эластомеров через межфазные границы. Значительные преимущества можно получить, модифицируя структуру полиолефиновых эластомеров с целью увеличения их совместимости с непредельными эластомерами. Це с сотр. [72, *e*] показали, что некомпатибилизированные смеси предельных и непредельных эластомеров возможны, если первые из них содержат достаточное количество ($> 12\%$) стирольных остатков. Можно думать, что это направление будет важным для дальнейшего развития по мере появления новых методов синтеза полиолефинов.

IV. Выводы

Составление и использование смесей эластомеров — технологический вызов. Взаиморастворимые смеси широко используются, но обычно они плохо идентифицированы, потому что аналитическое разделение вулканизованного эластомера экспериментально неосуществимо. Взаимонерастворимые смеси, как и другие полимерные смеси, требуют тщательного диспергирования фаз и межфазной адгезии. Кроме того, они требуют контроля распределения наполнителя и плотности сшивания в каждом компоненте. Это требование возникает вследствие необходимости достижения механической однородности в вулканизованных эластомерах. Настоящие конструкционные критерии для производства автомобильных шин в Северной Америке требуют, чтобы протекторы выдерживали, по крайней мере, 80 000 миль с износом 0,4 дюйма. Вулканизованные кровельные покрытия должны выдерживать

35 лет наружной эксплуатации с минимальным изменением разрывного удлинения и прочности при разрыве. Техническая сложность анализа и использования эластомерных смесей привела к неразглашению многих используемых составов. Несмотря на трудности анализа и пробелы в знании, применение смесей, содержащих эластомеры, продолжает быть активной и все более популярной областью. Частично побуждающим мотивом к растущему интересу к этим смесям является доступность прямого синтеза многих более старых эластомеров. Новые методы синтеза, которые делают это возможным, включают новые катализаторы («одночеистые») и технологические решения для производства полиолефиновых эластомеров на основе этилена, полимеризацию с переносом групп для акрилатов и анионную полимеризацию для диеновых эластомеров. Доступность эластомеров с узкими композиционным и молекулярно-весовым распределениями в результате применения этих методов синтеза делает применение смешения более ясным и продуктивным. Кроме того, значительные усилия в настоящее время направлены на синтез эластомерных смесей, содержащих кристаллические термопласты. Это быстро развивающаяся область применения эластомеров; один из ее аспектов рассмотрен в этой главе.

V. Сокращения для распространенных эластомеров

<i>ABR</i>	Акрилбутадиеновый каучук
<i>ACM</i>	Сополимер этилакрилата и сомомера (акриловый каучук)
<i>AHM</i>	Сополимер этилакрилат-акрилонитрил (акрилатный каучук)
<i>BIMS</i>	Бромированный изобутилен-параметилстирольный каучук
<i>БК</i>	Бутадиеновый каучук (полибутадиен)
<i>ББК</i>	Бромбутилкаучук
<i>CIIR</i>	Хлорбутилкаучук
<i>CFM</i>	Полихлортрифторэтилен (фтор-каучук)
<i>CM</i>	Хлорированный полиэтилен (предшествующее обозначение <i>CPE</i>)
<i>CO</i>	Эпихлоргидриновый гомополимерный каучук (полихлорметилоксиран)
<i>CR</i>	Хлоропреновый каучук (полихлорпрен)
<i>CSM</i>	Хлорсульфонполиэтилен
<i>EAM</i>	Сополимер этиленэтилакрилат (<i>Vamac</i>)
<i>ECO</i>	Сополимер этиленоксида (оксирана) и хлорметилоксирана
<i>ENM</i> или <i>H-NBR</i>	Предлагаемая кодировка для гидрогенизованного <i>NBR</i>
<i>ENR</i>	Эпоксидированный <i>NR</i>
<i>EPDM</i>	Тройной полимер этилен-пропилен-диен
<i>EPM</i>	Сополимер этилен-пропилен
<i>EVM</i>	Сополимер этилен-винилацетат (предшествующее обозначение: <i>EVA</i> или <i>EVAC</i>)
<i>FMQ</i>	Метилсиликоновый каучук с группами фтора (предшествующее обозначение <i>FSI</i>)
<i>FPM / FPM</i>	Каучук с замещающими группами фтора или фторалкила или фторалкокси
<i>UR</i>	Изобутилен-изопреновый каучук (бутилкаучук)

IR	Изопреновый каучук (синтетический)
MQ (PVMQ)	Метил-силиконовый каучук (с винильными и фенильными концевыми группами)
NBR	Акрилонитрил-бутадиеновый каучук (нитрильный каучук)
NR	Изопреновый каучук (натуральный каучук)
PUR	Родовой код для уретановых каучуков
Q	Родовой код для силиконовых каучуков
SBR	Стирол-бутадиеновый каучук
TM	Полисульфидные каучуки
TOR	Транс-полиоктеномер
VMQ	Метилсиликоновый каучук с винильными группами

VI. Литература

1. R. German, R. Hank, and G. Vaughan, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 569 (1967).
2. The sampling of polymer blends in *Polymeric Compatibilizers*, by S. Datta and D.J. Lohse (Hanser-Gardner, 1996), indicates that > 93% of polymer blends are combinations of thermoplastics and elastomers. However, automotive tires (4000 kt/yr in 1995), made from a blend of elastomers, represents the largest application for any immiscible polymer blend.
3. W.M. Hess, C.R. Herd, and P.C. Vergari, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 329 (1993).
4. C.M. Roland, *Rubber Chem. Technol.*, 62, 456 (1989).
5. P.J. Corish, in *Science and Technology of Rubber*, F.R. Eirich (ed.), Academic Press, New York, 1978, Ch. 12.
6. E.T. McDonel, K.C. Baranwal, and J.C. Andries, in *Polymer Blends*, Vol. II, D.R. Paul and S. Newman (eds.), Academic Press, New York, 1978, Ch. 19.
7. J.R. Wolfe, Jr., in *Thermoplastic Elastomers*, N.R. Legge, G. Holden, and H.E. Schroeder (eds.), Hanser, New York, 1987, Ch. 6.
8. (a) A.Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 63, 141 (1980).
(b) S. Abdou-Sabet and S. Datta, in *Polymer Blends*, D.R. Paul and C. Bucknall (eds.), Wiley, New York, 1999, Ch. 35.
9. (a) C.M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficients*, Danish Technical Press, Copenhagen, 1967.
(b) C.M. Hansen and A. Beerbower, "Solubility Parameters," in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Supplement Volume, 2nd Ed., Wiley, New York, 1971.
10. (a) A. Keller, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 68, 395 (1977).
(b) A.Y. Malkin, S.G. Kulichikhin, and A.E. Chalykh, *Polymer*, 22, 1373 (1981).
(c) G. Ver Strate and W. Philippoff, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 12, 267 (1974).
11. G.R. Hamed, C.-H. Shieh, and D.N. Schulz, *Polym. Bull.*, 9, 525 (1983).
12. H. Takahashi, T. Matsuoka, T. Ohta, K. Fukumori, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 1821 (1988).
13. (a) J.P. Runt and L.M. Martynowicz, *Adv. Chem. Ser.*, 211, 111 (1985).
(b) H.D. Keith and F.J. Padden, *J. Appl. Phys.*, 36, 1286 (1964).
14. A. Ghijsels, *Rubber Chem. Technol.*, 60, 278 (1977).

15. (a) T. Nishi and T.T. Wang, *Macromolecules* 8, 909 (1975).
(b) B. Rim and J.P. Runt, *Macromolecules*, 17, 1520 (1984).
16. S. Datta, unpublished results.
17. (a) M. Shibayama, H. Yang, and R.S. Stein, *Macromolecules*, 18, 2179 (1985).
(b) S. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 26, 2511 (1987).
(c) S. Wu, *Polymer*, 28, 1144 (1987).
18. (a) T.G. Fox and V.R. Allen, *J. Chem. Phys.*, 41, 344 (1964).
(b) D.W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1976.
(c) R.F. Boyer and R.L. Miller, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 718 (1978).
(d) P. Privalko, *Macromolecules*, 13, 370 (1980).
(e) S.M. Aharoni, *Macromolecules*, 16, 1722 (1983).
19. (a) H.N. Cheng, in *Polymer Analysis and Characterization IV*, H.G. Barth and J. Janca (eds.), John Wiley and Sons, New York, 1992, p. 21.
(b) C.M. Roland, *Rubber Chem. Technol.*, 62, 456 (1989).
(c) B. Albert, R. Jerome, P. Teyssie, G. Smyth, N.G. Boyle, and V.J. McBrierty, *Macromolecules*, 18, 388 (1985).
(d) C.M. Roland and C.A. Trask, *Polym. Mater., Sci. Eng.*, 60, 832 (1989).
20. (a) D.L. Vander Hart, W.F. Manders, R.S. Stein, and W. Herman, *Macromolecules*, 20, 1726 (1987).
21. (a) J. Schaefer, M.D. Sefcik, E.O. Stejskal, and R.A. McKay, *Macromolecules*, 14, 188 (1981).
(b) T.R. Steger, J. Schaefer, E.O. Stejskal, R.A. McKay, and M.D. Sefcik, *Annals NY Acad. Sci.*, 371 (1981).
22. (a) M.C. Morris, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 341 (1967).
(b) A. Ghijsels and H.J.M.A. Mieras, *J. Inst. Rubber Ind.*, 6, 259 (1972).
(c) A.K. Sircar and T.G. Lamond, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 178 (1973).
23. (a) C.M. Roland and G.G.A. Bohm, *Macromolecules*, 18, 1310 (1985).
(b) C.M. Roland, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 866 (1988).
(c) C.M. Roland, *Macromolecules*, 20, 2557 (1987).
(d) J. Klein, *Philos. Mag.*, 43, 771 (1981).
(e) J. Klein, D. Fletcher, and L.J. Fetters, *Nature (London)*, 304, 526 (1983).
(f) Y. Kumugai, K. Watanabe, T. Miyasaki, and J. Hata, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 12, 1 (1979).
(g) T. Gilmore, R. Falabella, and R.L. Lawrence, *Macromolecules*, 13, 880 (1980).
(h) T. Hashimoto, Y. Tsukahara, and H. Kawai, *Macromolecules*, 14, 708 (1981).
(i) J.E. Anderson and J.-H. Jou, *Macromolecules*, 20, 1544 (1987).
(j) G.C. Summerfield and R. Ullman, *Macromolecules*, 20, 401 (1987).
24. (a) L.W. Kleiner, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 519 (1979).
(b) E.V. Gouinlock and R.S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, 17, 535 (1977).
(c) F.S. Bates, H.E. Bair, and M.A. Hartney, *Macromolecules*, 17, 1987 (1984).
25. (a) S. Datta and E.N. Kresge, U.S. Patent 4,722,971 (1988).
(b) S. Datta, L. Kaufman, and P. Ravishankar, U.S. Patent 5 571,868 (1996).
26. F. Morrar, L.L. Ban, W.G. Funk, E.N. Kresge, H.C. Wang, S. Datta, and R.C. Keller, U.S. Patent 5,428,099 (1996).
27. (a) Z.M. Zhang and J.E. Mark, *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 473 (1982).
(b) J.E. Mark and A.L. Andrady, *Rubber Chem. Technol.*, 54, 366 (1981).

28. (a) D.I. Livingston and R.L. Rongone, paper No. 22, *Proc. 5th, Int. Rubber Conf.*, Brighton, England (1967).
- (b) G.M. Bartenev and G.S. Kongarov, *Rubber Chem. Technol.*, 36, 668 (1983).
- (c) P.A. Marsh, A. Voet, L.D. Price, and T.J. Mullens, *Rubber Chem. Technol.*, 41, 344 (1968).
- (d) R. Couchman, *Macromolecules*, 20, 1712 (1987).
- (e) T.K. Kwei, E.M. Pearce, J.R. Pennacchia, and M. Charton, *Macromolecules*, 20, 1174 (1987).
- (f) M.-J. Brekner, H.A. Schneider, and H.-J. Cantow, *Polymer*, 29, 78 (1988).
- (g) M. Aubin and R.E. Prud'homme, *Macromolecules*, 21, 2945 (1988).
29. (a) C.M. Roland, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 26, 839 (1988).
- (b) C.A. Trask and C.M. Roland, *Polym. Comm.*, 29, 332 (1988).
- (c) C.M. Roland, *Macromolecules*, 20, 2557 (1987).
- (d) C.M. Roland and C.A. Trask, *Rubber Chem. Technol.*, 62, 456 (1989).
- (e) C.A. Trask and C.M. Roland, *Macromolecules*, 22, 256 (1988).
30. (a) I.R. Gelling, *NR Technol.*, 18, 21 (1987).
- (b) A.G. Margaritis, J.K. Kallitsis, and N.K. Kalfoglou, *Polymer*, 28, 2122 (1987).
31. (a) M.M. Coleman, G.J. Pehlert, and P.C. Painter, *Macromolecules*, 29, 6820 (1996).
- (b) G.J. Pehlert, P.C. Painter, B. Veytsman, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 30, 3671 (1997).
- (c) M.M. Coleman, G.J. Pehlert, X. Yang, J. Stallman, and P.C. Painter, *Polymer*, 37, 4753 (1996).
- (d) G.J. Pehlert, X. Yang, P.C. Painter, and M.M. Coleman, *Polymer*, 37, 4763 (1996).
32. P.J. Corish and B.D.W. Powell, *Rubber Chem. Technol.*, 47, 481 (1974).
33. (a) B.S. Gesner, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, N.M. Bikales (ed.), Wiley, New York, 1969, p. 697.
- (b) D.C. Blackley and R.C. Charnock, *J. Inst. Rubber Ind.*, 7, 60 (1973).
- (c) D.C. Blackley and R.C. Charnock, *J. Inst. Rubber Ind.*, 7, 113 (1973).
- (d) Japan Synthetic Rubber, Ltd., British Patent 1,046,215 (1966).
- (e) D.I. Livingstone and R.L. Rongone, *Proc. Int. Rubber Conf.*, Brighton, England, 1968, p. 337.
34. (a) C.E. Scott, J.E. Callan, and W.M. Hess, *J. Rubber Res. Inst. Malays.*, 22, 242 (1969).
- (b) J.B. Gardiner, *Rubber Chem. Technol.*, 42, 1058 (1969).
- (c) R.F. Bauer and E.A. Dudley, *Rubber Chem. Technol.*, 60, 35 (1977).
- (d) R.W. Smith and J.C. Andries, *Rubber Chem. Technol.*, 47, 64 (1974).
- (e) J.E. Callan, W.M. Hess, and C.E. Scott, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 814 (1971).
- (f) P.A. Marsh, A. Voet, and L.D. Price, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 359 (1967).
- (g) A. Marsh, A. Voet, L.D. Price, and T.J. Mullens, *Rubber Chem. Technol.*, 41, 344 (1968).
- (h) W.M. Hess, R.A. Swor, and P.C. Vegvari, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 38, 1114 (1985).
- (i) W.M. Hess and V.E. Chirico, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 301 (1977).
35. (a) N. Tokita, *Rubber Chem. Technol.*, 60, 292 (1977).
- (b) G.N. Avgeropoulos, R.C. Weissert, P.H. Biddison, and G.G.A. Bohm, *Rubber Chem. Technol.*, 49, 93 (1976).

36. (a) M. Takenaka, T. Izumitani, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 20, 2257 (1987).
(b) H. Yang, M. Shibayama, and R.S. Stein, *Macromolecules*, 19, 1667 (1986).
(c) J. Kumaki and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 19, 763 (1986).
(d) W.M. Hess, R.A. Swor, and P.C. Vegvari, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 38, 1114 (1985).
37. (a) J.E. Kruse, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 653 (1973).
(b) J.E. Callan, W.M. Hess, and C.E. Scott, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 814 (1971).
(c) C.E. Scott, J.E. Callan, and W.M. Hess, *J. Rubber Res. Inst. Malays.*, 22, 242 (1969).
(d) J.E. Callan, B. Topcik, and F.P. Ford, *Rubber World*, 161, 60 (1965).
38. (a) E.H. Andrews, *J. Polym. Sci.*, 10, 47 (1966).
(b) L.L. Ban, M.J. Doyle, and G.R. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, 69, 176 (1986).
39. (a) F.H. Roninger, Jr., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6, 251 (1933).
(b) R.W. Smith and J.C. Andries, *Rubber Chem. Technol.*, 47, 64 (1979).
40. V.G. Shehuplesov, S.V. Obekhov, and V.N. Kuleznev, *Polym. Sci., U.S.S.R. (Engl. Transl.)*, 23, 1325 (1981).
41. E. Kresge, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 39, 37 (1984).
42. (a) E.W. Stroup, A. Pungor, V. Hilady, and J.D. Andrade, *Polym. Prepr. ACS, Div. Polym. Chem.*, 34(2), 86 (1993).
(b) W. Stocker, B. Bickmarm, S.N. Magonov, and H.J. Cantow, *Ultramicroscopy*, 42, 1141 (1992).
(c) Y.H. Tsao, S.X. Yang, and D.F. Evans, *Langmuir*, 8, 1188 (1992).
(d) E. Hamada and R. Kaneko, *Ultramicroscopy*, 42, 184 (1992).
(e) J.E. Sax and J.M. Ottino, *Polymer*, 26, 1073 (1985).
(f) T. Nishi, T. Hayashi, and H. Tanaka, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 16, 91 (1988).
(g) J. Kruse, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 653 (1973).
(h) D. Vesely and D.S. Finch, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 16, 329 (1988).
43. (a) R. Buchdahl and L.E. Nielsen, *J. Polym. Sci.*, 15, 1 (1955).
(b) M.C. Morris, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 341 (1967).
(c) H.K. de Decker and D.J. Sabatine, *Rubber Age*, 99(4), 73 (1967).
(d) L. Bohn, *Rubber Chem. Technol.*, 41, 495 (1968).
(e) W. Scheele, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 24, 387 (1971).
(f) A.R. Ramos and R.E. Cohen, *Polym. Eng. Sci.*, 17, 639 (1977).
(g) K.A. Mazich, M.A. Samus, P.C. Kilgoar, Jr., and H.K. Plummer, *Rubber Chem. Technol.*, 59, 623 (1986).
44. (a) H.G. Braun and G. Rehage, *Angew. Makromol. Chem.*, 131, 107 (1985).
(b) R.F. Bauer and E.A. Dudley, *Rubber Chem. Technol.*, 60, 35 (1977).
(c) T. Inoue, F. Shomura, T. Ougizawa, and K. Miyasaka, *Rubber Chem. Technol.*, 68, 873 (1985).
(d) Y. Takagi, T. Ougizawa, and T. Inoue, *Polymer*, 28, 103 (1987).
(e) S. Lipatov, T.S. Chramova, L.M. Sergeeva, and L.V. Karabanova, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16, 427 (1977).
(f) R.J. Butera, J.B. Lando, and B. Simic-Glavaski, *Macromolecules*, 20, 1724 (1987).
(g) M.R. Krejsa and J.L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 64, 635 (1991).
(h) M.R. Krejsa and J.L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 65, 956 (1992).

- (i) S.R. Smith and J.L. Koenig, *Macromolecules*, 24, 3496 (1991).
- (j) S.N. Sarkar and R.A. Komoroski, *Macromolecules*, 25, 1420 (1992).
45. (a) O. Glatter and O. Kratky, *Small-Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
- (b) J.S. Higgins and R.S. Stein, *J. Appl. Crystal.*, 11, 346 (1978).
- (c) J.S. Higgins and R.S. Stein, *J. Appl. Crystal.*, 11, 346 (1978).
- (d) B.J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, 1976.
- (e) M. Moritani, T. Inoue, M. Motegi, H. Kawai, and K. Kato, in *Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers*, G.E. Molau (ed.), Plenum Press, New York, 1971.
- (f) E.R. Pico and M.C. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, 17, 573 (1977).
46. (a) O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
47. (a) C.M. Roland and G.G.A. Bohm, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22, 79 (1984).
- (b) S.L. Cooper and J.L. Miller, *Rubber Chem. Technol.*, 68, 899 (1985).
- (c) C.A. Trask and C.M. Roland, *Macromolecules*, 22, 256 (1989).
- (d) C.M. Roland and G.G.A. Bohm, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22, 79 (1984).
48. (a) J.L. Leblanc, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, 2, 361 (1982).
- (b) G.J. Van Amerongen, *Rubber Chem. Technol.*, 37, 1065 (1964).
- (c) V.A. Shershnev, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 537 (1982).
- (d) M.G. Huson, W.J. McGill, and R.D. Wiggett, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, 6, 319 (1985).
- (e) R.F. Bauer and A.H. Crossland, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 585 (1988).
- (f) A.K. Bhowmick and S.K. De, *Rubber Chem. Technol.*, 63, 960 (1980).
- (g) R.L. Zapp, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 251 (1973).
49. (a) G.J. Amerongen, *Rubber Chem. Technol.*, 37, 1065 (1964).
- (b) J.R. Gardiner, *Rubber Chem. Technol.*, 41, 1312 (1968).
- (c) J.R. Gardiner, *Rubber Chem. Technol.*, 42, 1058 (1969).
- (d) J.R. Gardiner, *Rubber Chem. Technol.*, 43, 370 (1970).
50. (a) V.A. Shershnev, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 537 (1982).
- (b) J. Rehner, Jr. and P.E. Wei, *Rubber Chem. Technol.*, 42, 985 (1969).
- (c) A.K. Bhowmick and S.K. De, *Rubber Chem. Technol.*, 63, 960 (1980).
- (d) K.C. Baranwal and P.N. Son, *Rubber Chem. Technol.*, 47, 88 (1974).
- (e) K. Hashimoto, M. Miura, S. Takagi, and H. Okamoto, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 3, 84 (1976).
- (f) A.Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 281 (1979).
- (g) R.W. Amidon and R.A. Gencarelli, U.S. Patent 3,674,824 (1972).
- (h) R.P. Mastromatteo, J.M. Mitchell, and T.J. Brett, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 1065 (1971).
- (i) Sumitomo Chemical Company, British Patent 1,325,064 (1973).
- (j) M.E. Woods and T.R. Mass, U.S. Patent 3,830,881 (1974).
51. M.E. Woods and J.A. Davidson, *Rubber Chem. Technol.*, 49, 112 (1976).
52. N. Suma, R. Joseph, and D.J. Francis, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 43, 1095 (1990).
53. R.F. Bauer and E.A. Dudley, *Rubber Chem. Technol.*, 60, 35 (1977).
54. (a) M.G. Huson, W.J. McGill, and P.J. Swart, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 22, 143 (1984).
- (b) D. Honiball and W.J. McGill, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 26, 1529 (1988).
- (c) L.D. Loan, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 149 (1967).

55. R.L. Zapp, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 251 (1973).
56. G.G.A. Bohm and J.O. Tveekrem, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 575 (1982).
57. (a) J.E. Callan, W.M. Hess, and C.E. Scott, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 814 (1971).
(b) J.E. Callan, W.M. Hess, and C.E. Scott, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, 48, 155 (1971).
(c) A.K. Sircar and T.J. Lammond, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 178 (1973).
(d) G. Cotton and L.J. Murphy, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 609 (1988).
58. (a) J.E. Lewis, M.L. Deviney, and L.E. Whittington, *Rubber Chem. Technol.*, 42, 892 (1969).
(b) B.G. Corman, M.L. Deviney, and L.E. Whittington, *Rubber Chem. Technol.*, 43, 1349 (1970).
(c) M.L. Deviney and L.E. Whittington, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 87 (1971).
(d) S. Datta, R.C. Keller, and F.T. Morrar, American Chemical Society, PMSE Preprints 76, 95 (1997).
59. B.L. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 294 (1981).
60. (a) S. Shong Lin, *Rubber Chem. Technol.*, 68, 885 (1985).
(b) A.J. Dias and A. Galuska, *Rubber Chem. Technol.*, 69, 615 (1996).
61. (a) J.E. Callan, B. Topcik, and E.P. Ford, *Rubber World*, 151, 60 (1951).
(b) W.M. Hess, P.A. Marsh, and F.J. Eckert, Paper presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Miami Beach, Florida, 1965.
(c) P.A. Marsh, A. Voet, and L.D. Price, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 359 (1967).
(d) Y.F. Wang and H.C. Wang, *Rubber Chem. Technol.*, 70, 63 (1997).
62. B.L. Lee and C. Singleton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 2169 (1979).
63. (a) W.M. Hess, R.A. Swor, and P.C. Vegvari, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 38, 1114 (1985).
(b) W.M. Hess and V.E. Chirico, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 301 (1977).
64. (a) A. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, 51, 437 (1978).
(b) W.P. Fletcher and A.N. Gent, *Br. J. Appl. Phys.*, 8, 1984 (1957).
(c) S. Maiti, S.K. De, and A.K. Bhowmick, *Rubber Chem. Technol.*, 65, 293 (1992).
65. (a) M.E. Woods and T.R. Mass, *Adv. Chem. Ser.*, 142, 386 (1975).
(b) E.T. McDonel, K.C. Baranwal, and J.C. Andries, in *Polymer Blends*, D.R. Paul and S. Newman (eds.), Academic Press, New York, 1978, p. 263.
(c) L. Leibler, *Makromol. Chem. Macromol Symp.*, 16, 1 (1982).
(d) J. Noolandi and K.M. Hong, *Macromolecules*, 16, 482 (1982).
66. (a) D.K. Setua and J.L. White, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 44, 821 (1991).
(b) D.K. Setua and J.L. White, *Poly. Eng. & Sci.*, 31, 1742 (1991).
(c) P.A. Arjunan, R.B. Kusznir, and A. Dekmezian, *Rubber World*, 21 (1997).
(d) R.H. Schuster, R. Schmidt, and G. Pampus, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 42, 582 (1989).
(e) M.S. Sillars, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 43, 412 (1990).
(f) Y. Mori, Y. Kawamura, H. Matsumoto, and Y. Takemura, U.S. Patent 4,849,478 (1989).
67. (a) J.A. Davison, W. Nudenberg, and Y. Rim, U.S. Patent 4,316,971 (1982).
(b) C.F. Paddock, U.S. Patent 3,758,435 (1973).
(c) C.H. Shedd and A.L. Stone, U.S. Patent 4,374,952 (1983).
68. (a) G.N. Avgeropoulos, R.C. Weissert, P.H. Biddison, and G.G.A. Bohm, *Rubber Chem. Technol.*, 49, 93 (1976).
(b) C.M. Roland and M.Nguyen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 141 (1988).
(c) A.C. Pipkin and R.I. Tanner, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 9, 13 (1977).

- (d) W.M. Hess, P.C. Vegvari, and R.A. Swor, *Rubber Chem. Technol.*, 68, 350 (1985).
- (e) W.M. Hess, R.A. Swor, and P.C. Vegvari, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 38, 1114 (1985).
- (f) R.F. Heitmiller, R.Z. Maar, and H.H. Zabusky, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 873 (1964).
- (g) S. Uemura and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 113 (1966).
- 69. (a) H. Yang, M. Shibayama, and R.S. Stein, *Macromolecules*, 19, 1667 (1986).
- (b) M.H. Walters and D.N. Keyte, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 38, 40 (1962).
- (c) F.C. Weissert and G.N. Avgeropoulos, *J. Elastomers Plast.*, 9, 102 (1977).
- (d) E.A. Meinecke and M.I. Taftaf, *Rubber Chem. Technol.*, 37, 1190 (1988).
- (e) A.I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 437 (1978).
- (f) E.A. Meinecke and M.I. Taftaf, *Rubber Chem. Technol.*, 61, 534 (1988).
- 70. (a) K.C. Baranwal, *Rubber Age*, 102(2), 52 (1970).
- (b) B.L. Lee, U.S. Patent 4,455,399 (1984).
- (c) K.Z. Nedden, K.M. Diedrich, and G. Huhn, *Rubber Plast. News*, 19(26) 14 (1990).
- (d) R.T. Morrissey, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 1029 (1971).
- (e) C.M. Roland, G.G.A. Bohm, and P. Sadhukhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2021 (1985).
- 71. (a) H.J. Barager, Paper No. 78, presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Houston, Texas, Fall 1983; abstract in *Rubber Chem. Technol.*, 67, 407 (1984).
- (b) N.S. Maksimova and A.G. Shvarts, *Int. Polym. Sci. Tech.*, 11(11), T/20 (1984).
- 72. (a) F.J. Krakowski and A.J. Tinker, *Elastomerics*, 122(6), 34 and 122(7), 24 (1990).
- (b) B.L. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 729 (1985).
- (c) V.L. Folt and R.W. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 1193 (1973).
- (d) B.L. Lee, *Adv. Chem. Ser.*, 206, 185 (1984).
- (e) M.F. Tse, K.O. McElrath, H.-C. Wang, Y.F. Wang, and A.L. Tisler, Paper 24, 153rd Rubber Division Meeting, American Chemical Society, Indianapolis, Indiana, May 5–8, 1998.
- 73. (a) J.M. Mitchell, *Rubber Plast. News*, June 3, 1985, p. 18.
- (b) N.M. Matthew, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 22, 135 (1984).
- (c) W. von Hellens, Rubber Division, American Chemical Society, Detroit, Michigan, Fall 1989.
- (d) F.C. Cesare, *Rubber World*, 201(3), 14 (1989).
- (e) W. Hong, *Rubber Plast. News*, 19(11), 14 (1989).
- (f) W. von Hellens, D.C. Edwards, and Z.J. Lobos, *Rubber Plast. News*, 20(6), 61 (1990).
- (g) E.H. Andrews, *J. Polym. Sci.*, 10, 47 (1966).
- (h) L. Ambelang, F.H. Wilson, Jr., L.E. Porter, and D.L. Turk, *Rubber Chem. Technol.*, 42, 1186(1969).
- (i) J. Barrier, *Rubber Chem. Technol.*, 28, 814 (1956).
- (j) J. Kinning, E.L. Thomas, and J.M. Ottino, *Macromolecules*, 20, 1129 (1987).
- 74. H. Mouri and Y. Tonosaki, Paper 65, 152rd Rubber Division Meeting, American Chemical Society, Cleveland, OH, October 21–24, 1997.

35. Термопластичные вулканизаты

Сабет Абду-Сабет, Судин Датта

I. Введение

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) завоевали признание сразу после их появления в 1981 г. Эти материалы имеют технологические характеристики переработки, типичные для термопластов, и функциональные свойства обычного термореактивного каучука; отсюда их название: «термопластичные вулканизаты». ТПВ являются особым классом термопластичных эластомеров (ТПЭ), образующихся в результате взаимоусиливающегося взаимодействия в полимерных смесях эластомер-термопласт и проявляющих лучшие свойства, чем простые смеси. Это взаимодействие лучше всего иллюстрируется динамической вулканизацией, при которой эластомер вулканизуется, в основном, под действием динамического сдвига с образованием мелких, вулканизованных частиц каучука в матрице из термопластичного полимера. Эластомерные продукты затем перерабатываются во множество конечных изделий с помощью быстрой технологии для термопластов.

Процесс динамической вулканизации был впервые открыт Гесслером с сотр. [1] при попытке улучшить ударные свойства ПП посредством частичной вулканизации галоген-бутилового каучука оксидом цинка. Первое промышленное применение было, однако, основано на патенте Фишера [2], при котором динамическая частичная вулканизация ЭПДМ в полипропиленовой матрице была выполнена путем ограничения количества пероксида для поддержания обрабатываемости смеси, присущей термопласту.

Значительное улучшение свойств этих смесей было достигнуто Кораном с сотр. [3] путем полной вулканизации каучуковой фазы при динамическом сдвиге без ухудшения термопластичности смеси. Это открытие было впоследствии развито Абду-Сабетом с сотр. [4] с помощью использования отобранных агентов вулканизации с целью улучшения эластомерных свойств и характеристик течения, что способствовало коммерческому успеху технологии динамической вулканизации (например, термопластичный каучук *Santoprene*). Успешная продажа этих патентованных продуктов привела к значительному интересу и росту числа патентов и публикаций, которое с 1980 г. превысило 500 названий.

Одно из преимуществ продуктов новой технологии над эластомерными блок-сополимерами состоит в том, что они производятся из смесей существующих полимеров с помощью низкзатратных процессов. Это резко отличается от обычного процесса разработки новых материалов, требующих крупных капиталовложений; эти технологии также отвечают требованиям по защите окружающей среды и требованиям, предъявляемым к крупным агрегатам для полимеризации. Другие преимущества технологии ТПВ над блок-сополимерами как источником термопластичных эластомеров лежат в области высоких рабочих температур, стойкости к жидким углеводородам и стойкости к компрессионному проседанию [5]. Динамическая вулканизация может применяться ко всем сочетаниям эластомера со смесями пластичных полимеров, однако лишь небольшое число таких сочетаний нашли практическое применение. Здесь будут рассмотрены многие из существующих вулканизованных смесей. Как правило, эти ТПВ обладают существенно улучшенными свойствами по сравнению с простыми смесями. Некоторые из этих улучшений состоят в следующем:

- стабильная фазовая морфология и удобная технология;
- более высокая прочность при разрыве;
- более высокая рабочая температура;
- повышенная усталостная прочность;
- более высокая стойкость к действию жидкостей и к набуханию.

Улучшение свойств достигается, когда: *a)* совпадают поверхностные энергии эластомера и термопласта; *b)* низка молекулярная длина зацеплений эластомера; *c)* термопластичный полимер обладает некоторой кристалличностью. В смесях, в которых существует большое различие параметров растворимости (то есть поверхностных энергий эластомера и пластика), можно использовать компатибилизатор для улучшения смешения смеси и создания полезного материала ТПВ с взаимонерастворимыми смесями. Присутствие компатибилизатора позволяет формировать в матрице очень мелкие частички каучука, создавая, таким образом, полезные продукты из термодинамически несовместимых полимерных пар.

Динамическая вулканизация для создания термопластичного эластомера включает смешение в расплаве под действием смещения эластомера с жестким термопластом при сдвиге и последующую вулканизацию фазы эластомера при непрерывном перемешивании. Температура должна превышать точку плавления термопласта и быть достаточно высокой для активации вулканизирующей системы. Предпочтительно использовать вулканизационную систему, которая не воздействует на пластическую фазу. Вулканизирующая система генерирует такие же сшивки или трехмерную структуру полимера, как статическая вулканизация. При динамической вулканизации, однако, эти структуры генерируются в малых частицах каучука, диспергированных в термопластичной матрице в виде микрогелей, создавая, таким образом, по меньшей мере, двухфазную морфологию, в которой пластическая фаза является непрерывной. Размер этих частиц или микрогелей играет заметную роль в улучшении механических свойств. Чтобы добиться оптимальных свойств, сшитые частицы каучука должны быть диаметром меньше 2 мкм. На рис. 35.1 показаны сорта промышленных ЭПДМ–ПП ТПВ, в которых средний размер частиц лежит между 1 и 2 мкм. На рис. 35.2 показано изменение предела прочности при разрыве и разрывное удлинение в зависимости от размера частиц ка-

учука [6]. Этот рисунок представляет обобщенную кривую напряжение–деформация, полученную по данным для различных вулканизованных смесей каучука и пластика, в которых статически вулканизованный каучук был измельчен и просеян в виде частиц различного размера, которые затем смешивались с ПП. Наилучшие свойства были получены в составах, созданных динамической вулканизацией, при которой достигается минимальный средний размер частиц. В настоящее время не существует иных промышленных технологий для получения столь малых частиц каучука.

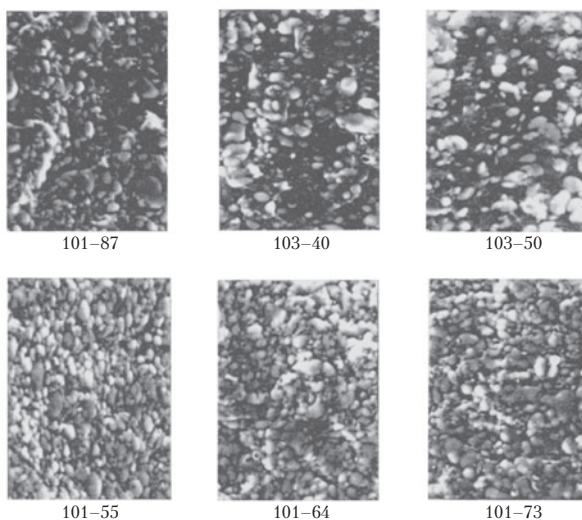


Рис. 35.1. Морфология промышленных ТПВ ЭПДМ–ПП

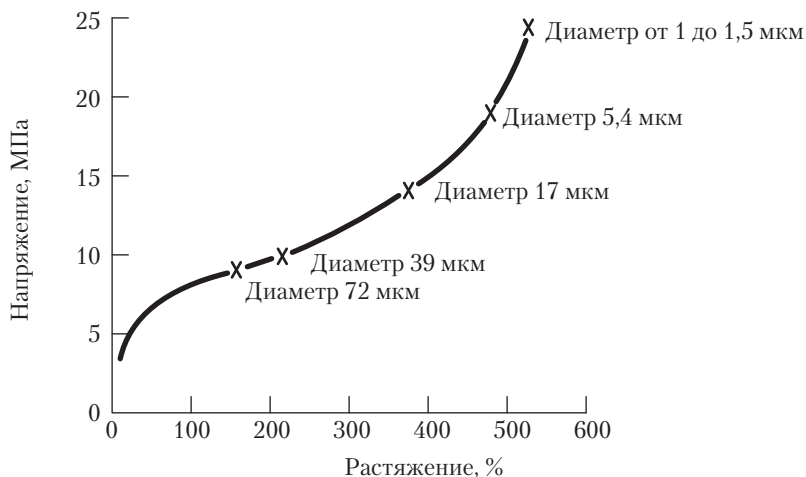


Рис. 35.2. Влияние размера частиц вулканизованного каучука на механические свойства ТПВ ЭПДМ–ПП

II. Характерные свойства термопластичных вулканизатов

А. Совместимость

Существует большое разнообразие коммерчески доступных каучуков и пластиков, которые можно использовать для составления смесей. Однако лишь немногие из них имеют технологическое значение, поскольку большинство полимеров несовместимо друг с другом, по крайней мере, в технологическом смысле [7] — иначе говоря, полимеры взаимонерастворимы. Как правило, значимые материалы являются композициями из более или менее термодинамически совместимых полимеров, способных сформировать тонкую гетерофазную морфологию (например, углеводородные каучуки и пластики). Этот принцип хорошо иллюстрируется смесями этиленпропиленовых каучуков (с диеновым мономером) и изотактического полипропилена. Лоос [8] описывал эти смеси как нестабильные, потому что полимеры не были взаимно растворимыми. В расплавленном и статическом состоянии каучуковая фаза коалесцирует в агломераты (рис. 35.3). Строго термодинамически, несовместимые полимеры не смешиваются в расплаве, и они выглядят неоднородными даже на взгляд. В таких случаях для приготовления полезной смеси необходим компатибилизатор. Приемы улучшения свойств и, следовательно, полезности таких смесей называются «технологической компатибилизацией» [9]. Эти приемы обычно не делают смеси совместимыми в термодинамическом смысле, хотя они способствуют образованию в смесях морфологии тонких дисперсных фаз.

Примером большого различия поверхностной энергии или параметров растворимости служат каучуки из сополимера акрилонитрил-бутадиен (АБК) и полипропилена. Применение компатибилизатора и динамической вулканизации к этим материалам создает защищенный патентом состав, который получил название «термопластичный каучук *Geolast*» [10].

Рост фазы за 30 мин при 180 °С

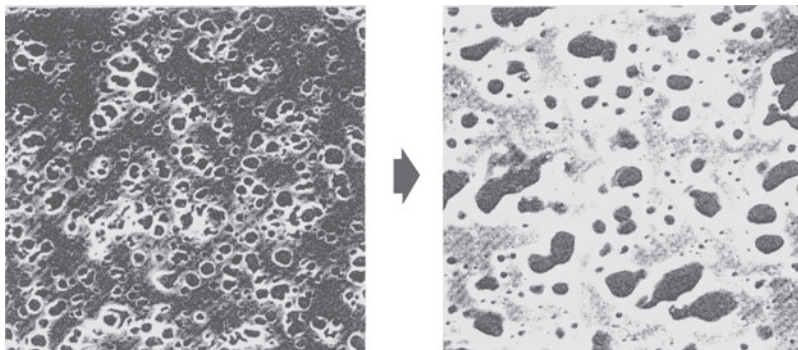


Рис. 35.3. Коалесценция дисперсной фазы в смесях ЭПДМ–ПП

С другой стороны, взаимно растворимые или термодинамически совместимые полимеры генерируют однофазную морфологию, которая не ведет к появлению полезных ТПВ. Смеси с однофазной морфологией, в лучшем случае, вулканизуются частично [11]. Основы динамической вулканизации можно проиллюстрировать на смесях полиолефинов, которые описываются как технологически совместимые. Эти смеси лучше всего представляют смеси ЭПДМ–полипропилен.

Б. Степень вулканизации

Коран с сотр. [3] продемонстрировали благоприятное влияние полной вулканизации над частичной динамической вулканизацией [2]. Влияние плотности сшивания на зависимость напряжение–деформация и характеристики набухания в углеводородном масле можно видеть на рис. 35.4. Плотности сшивания определялись из измерений набухания растворителем по уравнению Флори–Ренера [12] при прессовой вулканизации одного ЭПДМ при условиях, подобных динамической вулканизации. Влияние ПП на плотность сшивания при динамической вулканизации было очень незначительным, если вообще имело место.

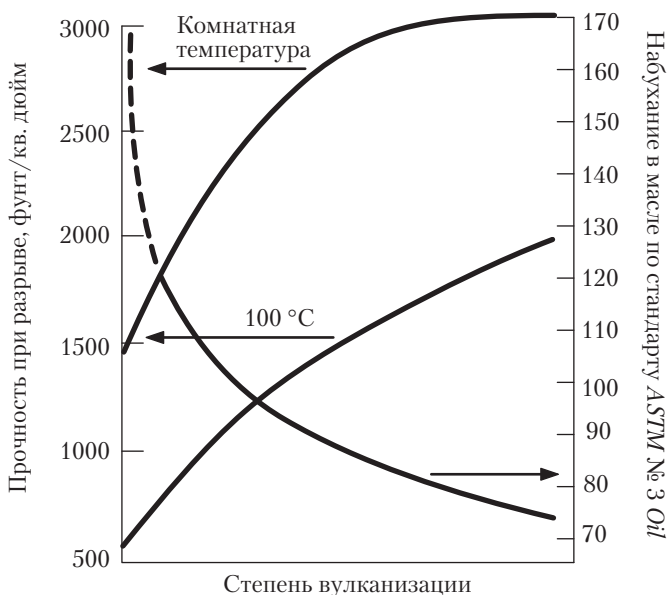


Рис. 35.4. Физические свойства в зависимости от степени вулканизации

Полная вулканизация [13] фазы каучука ведет к существенному улучшению механических свойств смеси как при комнатной температуре, так и (что более важно) при 100 °C (рис. 35.4). Значительное улучшение можно также видеть по сопротивле-

нию проникновения масла. Эластомерное восстановление, как показывают измерения на растяжение и сжатие, также демонстрирует резкое улучшение. Степень вулканизации также можно определить по количеству сшитого каучука. Такое измерение обычно выполняется серией экстракций, с помощью которых количественно выделяется сшитый и несшитый каучук в композиции. Вычисления легко выполнить, если известны состав ТПВ и растворимость различных компонентов в растворителях. Обычно считается, что если плотность сшивок выше 7×10^{-5} моль/см³ и/или если эластомер вулканизован, по крайней мере, на 97%, то достигнута полная вулканизация. ЭПДМ, имеющий очень широкое молекулярно-весовое распределение из-за наличия сильно низкомолекулярных концов, не проявляет значительного улучшения прочности на разрыв из-за того, что низкомолекулярные концы не создают эффективно трехмерную сетку [14].

В. Типы агентов вулканизации

Для вулканизации каучука исследователи располагают широким выбором вулканизующих агентов [15] и ускорителей или замедлителей, из которых можно сделать выбор в зависимости от типа каучука [16]. Наиболее хорошо изученной процедурой вулканизации является серная система ввиду ее доминирующего положения в производстве автомобильных шин. При динамической вулканизации первым агентом вулканизации был использованный Гесслером [1] оксид цинка с галобутилкаучуком. Фишер [2] регулировал степень вулканизации, ограничивая количества пероксида в ЭПДМ. Коран с сотр. [3] в большинстве экспериментов применяли серную вулканизацию. Главным недостатком последнего агента вулканизации было появление неприятного серного запаха. С другой стороны, использование пероксида с полиолефином как пластической фазы ведет к нежелательным побочным реакциям из-за генерации свободных радикалов. В случае полиэтилена пероксирадикалы сшивают полиэтилен, создавая очень вязкий продукт, который трудно перерабатывать. В случае полипропилена свободные пероксирадикалы отнимают водород у полиолефиновой цепи, создавая более стабильные третичные свободные радикалы с разрывом цепи.

Деструкция ПП ведет к утрате свойств. Этот эффект может быть уменьшен добавлением других ингредиентов, например, ПИБ (полиизобутилен) [17], который деструктирует в первую очередь, защищая, таким образом, пластическую фазу. Абду-Сабет и Фат [4] показали, что этот недостаток может быть преодолен использованием фенольных вулканизующих агентов для сшивания фазы ЭПДМ. Была не только исключена проблема деструкции ПП, но было достигнуто улучшение стойкости к остаточной деформации при сжатии и стойкости к маслу, а также улучшены технологические характеристики материала (табл. 35.1). Эта разработка позволила добиться успешного промышленного применения ТПВ в качестве заменителя каучука. Удивительно, что более ранняя работа Джиллера [18] по вулканизации ЭПДМ с помощью фенольных агентов вулканизации вызывала серьезные сомнения у Хофмана [15, b] по части промышленной ценности этой методики.

Таблица 35.1. Влияние агента сшивания на свойства состава 60/40 ЭПДМ–ПП

Свойства	Агент сшивания			
	Отсутствует	Сера	Диметилалкилфенол	Пероксид
Твердость по Шору <i>D</i>	36	43	44	39
Прочность при разрыве, МПа	4,96	24,3	25,6	15,9
Удлинение при разрыве, %	190	530	350	450
Набухание в масле по <i>ASTM №3 Oil</i> , %	Разрушение	194	109	225
Остаточная деформация при сжатии, % (22 ч при 100 °С)	91	43	24	32
Запах	+++	—	++	++
Технологичность	++	—	+++	+++

Более важно то, что значительное улучшение свойств было достигнуто при серном вулканизирующем агенте, что можно видеть в табл. 35.2. Это улучшение было продемонстрировано экструдированием трубы при небольшом воздушном давлении для поддержания размера трубы и при температуре цилиндра экструдера от 193 до 232 °С. Оцененной переменной была степень вытяжки, которая является мерой целостности экструдата при его растяжении при увеличении скорости отбора. Степень вытяжки — это отношение канала головки экструдера к сечению трубы в точке разрыва (при потере целостности). Было найдено, что диметилолоктилфенольные агенты вулканизации позволяют создавать очень мягкие ТПВ (твердость 35 по Шору *A*) с усадкой при сжатии, приближающейся к таковой у термореактивного каучука, но при этом сохраняются отличные технологические свойства термопласта.

Таблица 35.2. Характеристики экструзии ТПВ с фенольной вулканизацией

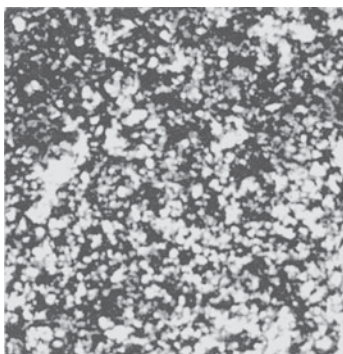
Тип образца ^a	Температура цилиндра экструдера 193 °С		Температура цилиндра экструдера 232 °С	
	Фенольная вулканизация	Серная вулканизация	Фенольная вулканизация	Серная вулканизация
Температура экструдата °С	197	203	232	234
Производительность, г/мин	199,5	201,8	182,5	171,2
Размеры трубы при скорости отбора 381 см/мин				
Наружный диаметр, мм	12,85	12,9	12,7	12,17
Внутренний диаметр, мм	9,91	9,91	9,91	9,53
Внешний вид	Гладкий	Грубый	Гладкий	Гладкий
Размеры трубы при максимальной вытяжке				
Наружный диаметр, мм	7,7	9,68	5,46	7,11
Внутренний диаметр, мм	5,94	7,54	4,37	5,56
Отношение площадей	3,0	1,9	6,8b	3,7
Внешний вид	Гладкий	Очень грубый, трещиноватый	Гладкий	Очень грубый
Запах	Умеренный	Запах H ₂ S/S	Умеренный	Неприятный

^a Смесь 36/64 ЭПДМ–ПП, 45 по Шору *D*.

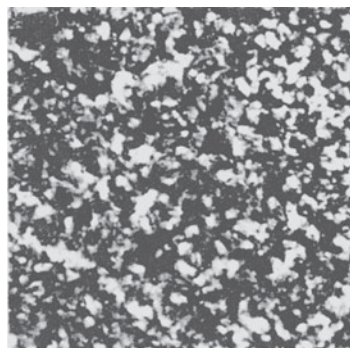
^b Предел машины, разрыв отсутствует.

Плохие технологические характеристики вулканизованного серой ТПВ обусловлены ростом фазы диспергированных частиц каучука. Полисульфидные связи, возникающие при вулканизации, вступают в реакцию обмена серой, что вызывает коалесценцию частиц каучука (рис. 35.5). Рост фазы диспергированных частиц каучука ведет к плохим и изменчивым технологическим характеристикам.

Наконец, следует заметить, что обычный агент вулканизации силиконового каучука, а именно многофункциональный кремнийорганический гибрид [19], давал удовлетворительные результаты при частичной вулканизации эластомера, содержащего двойные связи углерод-углерод в предельной пластической матрице.



Сшивание серой



Сшивание серой
после выдержки в расплаве

Рис. 35.5. Влияние типа сшивок на морфологию

Г. Морфология

Преимущественная морфология ТПВ — это эластомерная фаза, диспергированная в непрерывной термопластичной фазе. Такая морфология должна обеспечивать течение в сдвиговом поле. На рис. 35.1 приведены микрофотографии промышленных ТПВ, полученные на сканирующем электронном микроскопе. На этих микрофотографиях частицы каучука выглядят белыми. Микрофотографии расположены в порядке увеличения содержания каучука, иллюстрируя достижение пониженных модуля и жесткости. Для оценки морфологии диспергированной фазы и чтобы показать, что электронные микрофотографии не являются фотографиями двух сонепрерывных фаз, на которых срез поверхности разрушения всегда происходит под углом, перпендикулярным к ламинарной структуре, в сочетании с электронной микроскопией был проведен энергодисперсионный микроанализ [20]. Неорганические частицы, такие как силикат алюминия, были сначала введены в фазу ЭПДМ, после чего последовало смешение в расплаве с ПП, а затем динамическая вулканизация. Рентгеновский элементный анализ дает концентрацию алюминия

в фазе ЭПДМ, которая коррелирует с дискретной, дисперсной природой фазы.

Конечная морфология ТПВ зависит от морфологии смеси в начале динамической вулканизации. Для данной полимерной пары смешение в расплаве наиболее эффективно, когда вязкости фаз совпадают [21]. Другие параметры, влияющие на морфологию и свойства ТПВ, — это скорости сдвига в процессе смешения, соотношение полимеров, межфазные энергии полимерных пар, плотность сшивания, тип сшивок, молекулярно-весовое распределение каучука и присутствие модифицирующих добавок (наполнителей, пластификаторов и т. д.). Наиболее распространенными сочетаниями используемых полимерных смесей являются комбинации олефиновых эластомеров и олефиновых термопластов. Сочетания этого типа лучше всего представляют смеси ЭПДМ и ПП, которые имеют близкие параметры растворимости. Романини с сотр. [22] изучали влияние молекулярного веса (то есть относительной вязкости) на фазовую морфологию простых смесей до динамической вулканизации. Рис. 35.6 иллюстрирует их результаты, из которых видно, что соне-прерывные морфологии в смесях можно получить в широком диапазоне соотношения полимеров посредством изменения отношения вязкостей (в данном случае от 80/20 до 20/80 для смеси ЭПДМ–ПП).

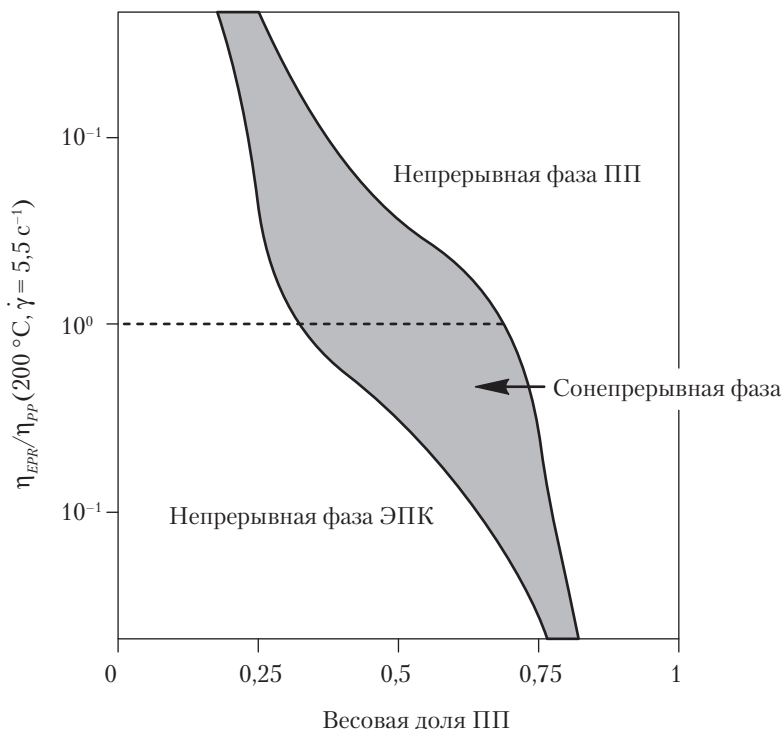


Рис. 35.6. Морфологическая модель смесей ЭПК–ПП: отношение вязкостей в зависимости от весовой доли

В смеси ЭПДМ–ПП [13] состава 80/20 ПП является меньшим компонентом и представляет дисперсную фазу в матрице ЭПДМ. Во время динамической вулканизации такой смеси ЭПДМ и ПП должны испытывать фазовую инверсию, чтобы сохранить термопластичность смеси. На начальных стадиях вулканизации генерируются две сонепрерывные фазы, и по мере увеличения степени сшивания при смешении непрерывная каучуковая фаза становится все более вытянутой и разрывается на полимерные капли. С формированием этих капель ПП становится непрерывной фазой. Этот процесс хорошо виден на микрофотографиях со сканирующего электронного микроскопа (рис. 35.7), на которых фаза ЭПДМ выглядит белой, а фаза ПП — черной. Средняя картинка показывает обе фазы в сонепрерывном состоянии.

Утверждалось [23], что в смесях ТПВ из натурального каучука и ПП стадия, на которой каучуковая фаза становится существенно вулканизованной, является сонепрерывной с фазой полипропилена, хотя механизм, по которому поддерживается термопластичность, еще должен быть разумно объяснен. Много усилий было посвящено пониманию морфологии и сшиванию этой смеси. В недавней работе Эллула, Пателя и Тинкера [24] описан прогресс, достигнутый авторами в этой области путем сочетания различных экспериментальных методов, включая сканирующую просвечивающую электронную микроскопию (СПЭМ) срезов и визуализацию сетки ТПВ с помощью ПЭМ.

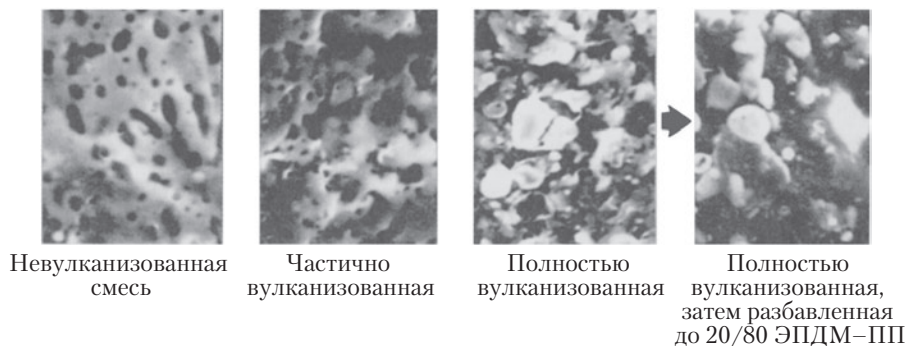


Рис. 35.7. Развитие морфологии при инверсии фаз 80/20 ЭПДМ–ПП ТПВ

Д. Что необходимо для стабильной морфологии

Как класс материалов, ТПВ предпочтительнее простых смесей не только потому, что они имеют значительно лучшие свойства, но также благодаря их стабильной морфологии. До сшивания эластомер можно считать очень вязкой жидкостью. После смешения в термопластичной матрице эластомерная фаза может испытать рост через коалесценцию, что приводит к изменению функциональных свойств продук-

та. Эта коалесценция может быть частично подавлена введением компатибилизаторов или привитых сополимеров [25], которые остановят или замедлят рост фазы (рис. 35.8). Динамическая вулканизация таких каучуковых частиц превращает их в отдельные элементы и подавляет стремление к коалесценции.

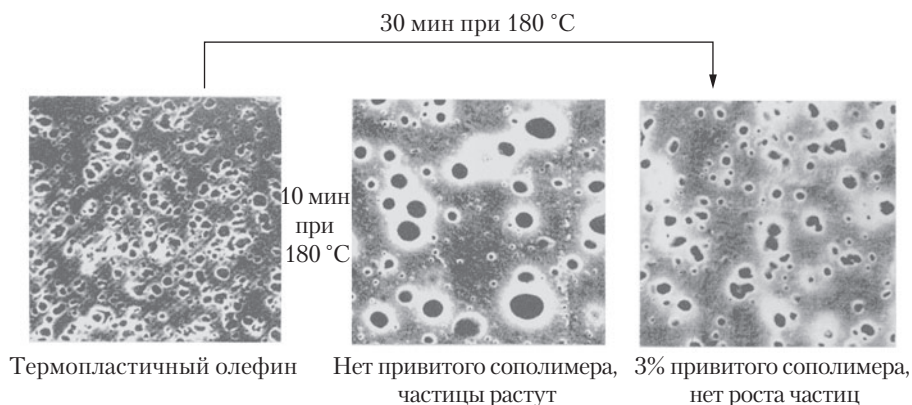


Рис. 35.8. Стабилизация морфологии ЭПДМ–ПП

Выбор вулканизующих систем, однако, может дать такой же результат; это показано на рис. 35.3 и рис. 35.5. Системы вулканизации, проявляющие тенденцию к обмену, в частности, сульфидные, диизоцианатные и переэтерифицированные системы, менее стабильны, чем связи С–С или С–Si. Также важно правильно выбрать технологический процесс, ведущий к желательной морфологии. Такая морфология включает размер, форму и распределение размеров каучуковой фазы.

Е. Наполнители, пластификаторы и модифицирующие добавки

Чтобы получить желаемое изменение свойств, в ТПВ можно вводить наполнители и пластификаторы. Например, сажа широко применяется в качестве усиливающей добавки. В ТПВ термопластичная фаза обеспечивает упрочнение матрицы. Таким образом, нет необходимости добавлять сажу сверх количества, требуемого для окрашивания изделия в черный цвет, если в этом имеется необходимость. Добавление пластификаторов, с другой стороны, позволяет приготовить более мягкие составы, что значительно улучшает обрабатываемость и эластичное восстановление. Влияние сажи и технологического масла видно по данным, представленным в табл. 35.3. В этой таблице парафиновое технологическое масло используется в качестве пластификатора полиолефиновой полимерной системы, а именно смеси ЭПДМ–ПП. В расплаве масло распределяется между двумя фазами. Этот межфазный перенос масла уменьшает вязкость ПП, облегчая, тем самым, течение. При кристаллизации полипропиленовой фазы во время охлаждения большая часть масла

выдавливается и, по-видимому, оказывается преимущественно в каучуковой фазе. Часть масла остается в аморфной области пластической фазы, улучшая, таким образом, пластичность ТПВ [26].

Таблица 35.3. Влияние масла и сажи на ЭПДМ–ПП ТПВ^а

Масло, вес. ч.	Сажа, вес. ч.	Твердость по Шору	Прочность при разрыве, МПа	Разрывное удлинение, %	Напряжение при 100% деформации, МПа	Модуль Юнга, МПа	Остаточная деформация при растяжении, %
0	0	48D	27,5	560	11,3	162	31
80	0	29D	15,2	550	6,4	47	19
0	80	51D	31,0	410	14,3	120	30
80	80	33D	23,0	530	7,2	23	16
160	80	74A	15,2	490	4,8	11,5	13

^а Состав ТПВ, вес. ч.: ЭПДМ – 100; ПП – 122; сера – 2,0.

Применение парафинового масла оказывает умеренное влияние на T_g как ЭПДМ, так и ПП, обеспечивая снижение на 5 и 15 °С. Недавно Эллул продемонстрировал существенное улучшение низкотемпературных свойств ТПВ при использовании эфирных пластификаторов вместо обычного технологического масла [27]. Использование изеокилфталата неожиданно вызвало значительное уменьшение T_g ЭПДМ на 34 °С, а изотактического ПП – на 36 °С (табл. 35.4).

Модифицирующие добавки могут использоваться в составах, зависящих от желаемого применения. Например, в состав можно включать антиоксиданты, УФ-стабилизаторы и добавки, замедляющие горение. Иногда также добавляются добавки с целью добиться модификации процесса вулканизации для улучшения конечных свойств [28].

Таблица 35.4. Влияние пластификаторов различных типов на T_g и T_m ЭПДМ–ПП ТПВ^а

Пластификатор	T_g каучука, °С	T_g пластика, °С	T_m , °С
Отсутствует	–41	+10	165
Полимочевина	–47	–1159	
Парафиновое масло (<i>Sunpar</i> 150)	–46	–5	158
Нафтовое масло (<i>Cyclolube</i> 213)	–48	–5	158
Нафтовое масло (<i>Cyclolube</i> 4053)	–50	–5	157
Нафтовое масло (<i>Cyclolube</i> 410)	–51	–5	158
Полипропен Атосо 9012	–45	–10	159
Алкилалкилэфир диэфира глутарат	–55	–11	159

Окончание табл. 35.4

Пластификатор	T_g каучука, °С	T_g пластика, °С	T_m , °С
Диизооктилдодекандиоат	–56	–14	158
Диоктила себацинат	–60	–18	158
Диоктила азелаинат	–60	–22	
Диизооктилнонила адипинат	–64	–24	
Бутоксиэтила олеат	–66	–20	158
<i>n</i> -бутила олеат	–71	–24	155
<i>n</i> -бутила таллат	–70	–24	155
Изооктила таллат	–75	–26	155

^a Температура стеклования T_g измерена по пику тангенса потерь при 10 Гц; T_m — точка плавления; ТПВ — 30/70 ЭПДМ–ПП плюс 40% пластификатора.

Ж. Выбор каучуков и пластиков

В принципе, можно сделать очень большое число смесей каучук-пластик и, следовательно, их термопластичных вулканизатов. Имеется, по крайней мере, 14 классов каучуков и 22 класса пластиков [29], и их число каждый день увеличивается с введением новых полимеров (например, сополимеров изобутилена и *n*-метилстирола и их производных [30], а также новых полимеров, полученных металлоценовым катализом, в частности, этилен-стирольных сополимеров и тройных полимеров [31] и синдиотактического полистирола [32]). Практическая задача приготовления ТПВ из сочетаний эластомер-термопласт была подробно изучена Кораном и Пателем [33], которые приготовили основные ТПВ из 11 наиболее распространенных каучуков и 9 наиболее распространенных пластиков, перечисленных в табл. 35.5.

Таблица 35.5. Составы эластомеров с термопластами

Эластомер	Термопласт
Полиакрилат (ПАК)	Сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС)
Полибутадиен (БК)	Полиамид (найлон) (ПА)
Хлорированный полиэтилен (ХПЭ)	Поликарбонат (ПК)
Полихлоропрен (ХК)	Полиэтилен (ПЭ)
Этиленпропилендиеновый мономер (ЭПДМ)	Полиметилметакрилат (ПММА)
Сополимер этилен-винилацетат (ЭВА)	Полипропилен (ПП)
Бутилкаучук (БК)	Политетраметилентерефталат (ПТМТ)
Нитрильный каучук (АБК)	Полистирол (ПС)
Натуральный каучук (НК)	Сополимер стирол-акрилонитрил (САН)
Политранспентенамер (ПТПК)	
Стирол-бутадиеновый каучук (СБК)	

Первейший критерий эластомерных свойств — разрывное удлинение. В табл. 35.6 приведены проценты удлинения при разрыве для каждого из приготовленных составов эластомер–термопласт. Чтобы отнести материал к классу эластомеров, разрывное удлинение должно, согласно стандарту *ASTM D1566*, превышать 100%. Вторым критерий для определения каучукоподобных свойств согласно стандарту *ASTM D-42* — остаточная деформация 50% или менее при растяжении 100%. Эти критерии для смесей из табл. 35.5 приведены в табл. 35.6. На основании этих двух критериев можно выявить привлекательные составы для дальнейшего исследования. Все смеси каучук–ПП, за исключением акрилатного и ХПЭ, отвечают этим критериям. ТПВ акрилат–ПП впоследствии был улучшен введением компатибилизатора [34], что позволило классифицировать ТПВ как эластомер.

Таблица 35.6. Разрывное удлинение (%) составов эластомер–термопласт (60/40)

Эластомер	Термопласт								
	АБС	ПА	ПК	ПЭ	ПММА	ПП	ПС	ПТМТ	САН
АСМ	144	163	140	20	21	18	20	135	18
ХК	64	121	5	229	5	258	73	52	12
ХПЭ	197	160	135	221	146	314	140	159	151
ХК	96	6	91	390	5	151	67	65	7
ЭПДМ	18	30	66	612	6	530	69	102	5
ЭВА	102	160	81	349	59	319	166	126	106
БК	18	34	161	312	6	380	3	156	7
АБК	164	320	130	190	56	201	20	350	196
НК	56	42	21	360	58	390	85	62	14
ПТПК	15	60	5	280	10	210	35	47	10
СБК	70	201	19	240	15	128	89	102	12
ПАК	9,4	16,1	5,2	4,2	6,2	4,0	11,4	14,6	7,7
ХК	9,9	16,3	2,1	19,3	3,5	20,8	11,6	12,8	8,3
ХПЭ	13,7	17,3	20,8	10,5	17,0	12,3	14,0	13,0	17,9
ХК	12,8	3,2	14,7	13,8	8,9	13,0	15,5	13,5	12,5
ЭПДМ	3,2	7,7	15,7	16,4	6,0	24,3	7,9	12,2	5,6
ЭВА	9,6	10,9	9,6	18,9	9,3	17,8	12,7	3,4	12,9
БК	1,7	4,0	1,3	14,9	5,4	21,6	0,9	1,4	4,3
АБК	13,6	21,5	18,2	17,6	10,8	17,0	7,7	19,3	25,8
НК	5,8	5,7	6,7	18,2	1,2	26,4	6,2	10,9	8,4
ПТПК	11,0	10,8	2,5	12,1	4,7	22,7	6,9	12,1	13,4
СБК	10,8	14,6	7,3	17,1	5,7	21,7	15,8	21,7	8,1

Другим важным свойством этих составов является их прочность на разрыв. В целом, предельная прочность при разрыве (ППР) изменяется параллельно предельному удлинению, показанному в табл. 35.6. Не удивительно, что составы с высоким разрывным удлинением имеют высокую ППР.

Таблица 35.7. Остаточная деформация при растяжении термопластичных вулканизатов 60/40 каучук–пластик

Каучук–пластик	ПП	ПЭ	ПС	АБС	САН	ПММА	ПТМТ	ПА	ПК
БК	23	28							
ЭПДМ	16								
ПТПК	20	27							
НК	24								
ХК	27								
СБК	30								
ЭВА	36	36	70					26	
АСМ							41	56	17
ХПЭ	55	58		65	91	82	40	59	85
ХК	33	37							
НК	31				55		25	44	

Приведенные данные показывают, что ПП и ПЭ со своей углеводородной природой являются наиболее перспективными термопластичными кандидатами для смешения и динамической вулканизации с эластомерами. Таким образом, неполярные эластомеры лучше взаимодействуют с неполярными термопластами. Подобным образом, полярные каучуки лучше взаимодействуют с полярными пластиками, что обусловлено близостью их параметров растворимости δ [35] или критических поверхностных натяжений γ_c [36]. Чем меньше различие между параметрами растворимости двух расплавленных полимеров, тем меньше будет размер капель одного полимера в другом при смешении. Малое различие в поверхностном натяжении при смачивании является благоприятным для оценки межфазного натяжения между фазами, которое, в свою очередь, влияет на размер капель при смешении (табл. 35.7).

Другой важный параметр — процент кристалличности в пластической фазе, W_c , который влияет на эластичное восстановление и механические свойства [37]. Третья характеристика полимера — критическое расстояние между зацеплениями N_c [37], связанное с молекулярным весом; оно достаточно велико для зацеплений в чистом каучуке. Полимер с низким N_c будет иметь высокую плотность зацеплений и низкий молекулярный вес сегментов между зацеплениями. Низкие величины N_c ведут к высокому разрывному удлинению ТПВ.

3. Сравнение термопластичных вулканизатов с реактопластами

Определение полезности новых материалов, таких как ТПВ, требует рассмотрения их функциональных свойств и стоимости в сравнении с другими имеющимися материалами. Поскольку термопластичные эластомеры предназначены, прежде всего, для замены термореактивных каучуков с целью экономии энергии и обеспечения рециклинга, сравнение их функциональных свойств со свойствами термореак-

тивных каучуков по стандартам *ASTM D2000* и *SAE J 200* может быть первым шагом в направлении практического применения этих продуктов.

На рис. 35.9 сравниваются свойства различных термореактивных каучуков со свойствами ТПВ в части максимальной рабочей температуры на воздухе и процента набухания по стандарту *ASTM № 3 oil (IRM 903)* при максимальной рабочей температуре. Требования к функциональным свойствам, однако, не ограничиваются стойкостью к температуре и маслу, поскольку другие характеристики — а именно, эластичное восстановление, непроницаемость, динамические свойства, УФ-стойкость и механические характеристики среди прочих параметров — всегда играют значительную роль. Тем не менее, рис. 35.9 демонстрирует хорошее начальное сопоставление.

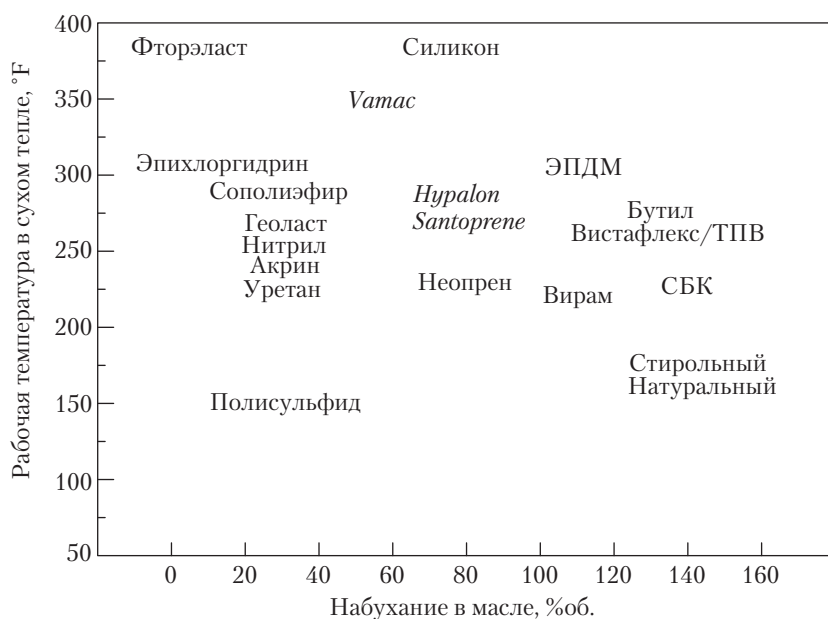


Рис. 35.9. Карта функциональных свойств эластомеров

Один их классов ТПВ — неполярные эластомеры в матрице из неполярных термопластичных материалов — представляет наиболее популярный продукт с точки зрения как промышленного, так и научного интереса. Этот класс ТПВ включает продукты из, по крайней мере, семи углеводородных каучуков с полиолефиновыми пластиками, полученные с помощью множественных вулканизирующих систем. Углеводородные каучуки и полиолефины подобны по молекулярной структуре, полярности и предполагаемому отсутствию водородной связи. Поэтому не удивительно, что их межфазные натяжения близки друг другу. Следовательно, разделение фаз в ТПВ этого типа не определяется значительными термодинамическими силами. Наиболее распространенным продуктом такого сорта является смесь ЭПДМ и ПП, которая качественно превосходит термореактивные каучуки.

Другой замечательной чертой ТПВ являются их динамические свойства. Сравнение ТПВ с термореактивными каучуками посредством теста Монсанто на усталостное разрушение многократно показывало, что ТПВ ЭПДМ–ПП проявляет лучшие усталостные свойства, чем обычный каучук [38], полихлоропрен, хайпалон (*Hypalon*) и реактопласты ЭПДМ (рис. 35.10). Динамические механические свойства смеси ЭПДМ–ПП показаны на рис. 35.11. Модуль упругости E' , модуль потерь E'' и $\operatorname{tg} \delta$ обычно служат для предсказания работоспособности в окружающей среде с вибрацией и в конструкциях, требующих упругости.

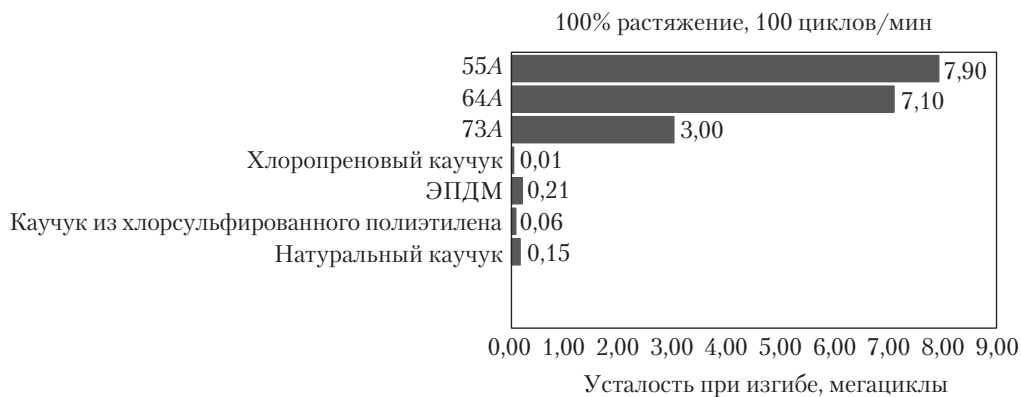


Рис. 35.10. Динамические свойства и время жизни в условиях усталости при изгибе ТПВ и эластомеров

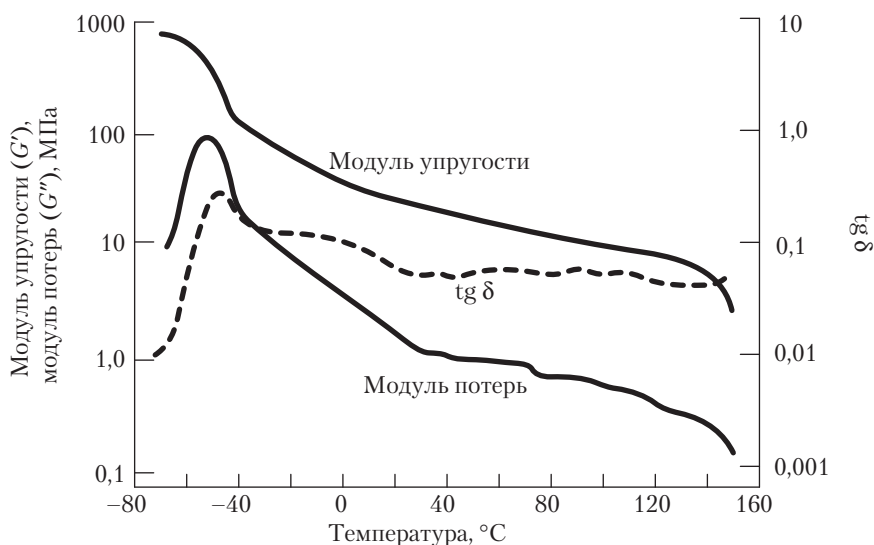


Рис. 35.11. Динамические механические свойства ЭПДМ–ПП ТПВ с твердостью 73 по Шору А

III. Типы ТПВ

А. Неполярный каучук с неполярным термопластом

1. **ЭПДМ с ПП.** ТПЭ компании *Uniroyal* был первым промышленным термопластичным олефиновым эластомером, полученным на основе динамической вулканизации; он появился на рынке в 1972 году. Вскоре после этого производители ЭПДМ предложили собственные версии механических смесей своих полимеров с пропиленом, называемых обычно ТПО (термопластичные олефины) [38]. Замещение термопласта на ТПЭ в целом, и на ТПВ в частности, однако, не имело места до 1981 г., когда появился термопластичный каучук *Santoprene* компании *Monsanto* [39]. В термопластичном каучуке *Santoprene* полная вулканизация каучуковой фазы [3], выбор предпочтительной системы вулканизации [4] и создание желаемой морфологии вытянутых частиц каучука привели к нужному балансу механических свойств, хорошей эластомерной стойкости, умеренной стойкости к маслам и отличным технологическим характеристикам.

ТПВ ЭПДМ–ПП можно приготовить с твердостью от 35 по Шору А до 50 по Шору D. При увеличении отношения ЭПДМ к ПП твердость уменьшается, и свойства материала становятся более похожими на свойства каучука, уменьшается жесткость. На рис. 35.12 показаны кривые напряжение–деформация для ТПВ с различной твердостью при 25 °С. Влияние температуры на характеристики напряжение–деформация можно видеть на рис. 35.13. При увеличении температуры материал ведет себя более линейно, ближе к поведению каучука. При уменьшении температуры «колесо» на графике становится более выраженным, в особенности в твердых составах.

Мягкие смеси ТПВ ЭПДМ–ПП — 73 по Шору А и ниже — проявляют остаточную деформацию при сжатии (см. *ASTM D395*, Метод В), которая очень низка. Уровень этой деформации сравним с таковой в специально приготовленных компаундах из термореактивного каучука. На рис. 35.13 показаны зависимости остаточной деформации от времени для трех мягких ТПВ ЭПДМ–ПП с аналогичными зависимостями для специально приготовленных компаундов неопрена и ЭПДМ, которые показывают, что ТПВ имеет отличные характеристики остаточной деформации при сжатии. Измерения остаточной деформации ТПЭ показывают более значительные изменения по сравнению с термореактивным каучуком, потому что восстановление ТПВ связано с кристалличностью пластической матрицы. Экспозиция, высокими температурами в сжатом состоянии в течение длительного времени с охлаждением после релаксации может вести к неконтролируемому изменению кристалличности и, таким образом, изменению способности к восстановлению (рис. 35.14). Релаксация напряжения дает лучшее представление об эластичном восстановлении [40]. На рис. 35.15 проведено сравнение ТПВ и обычных термореактивных эластомеров.

2. **Натуральный каучук с ПЭ.** Натуральный каучук (НК) имеет естественную склонность к смешению с полиолефиновыми пластиками и при дальнейшей динамической вулканизации образует ТПВ с преимущественной морфологией дис-

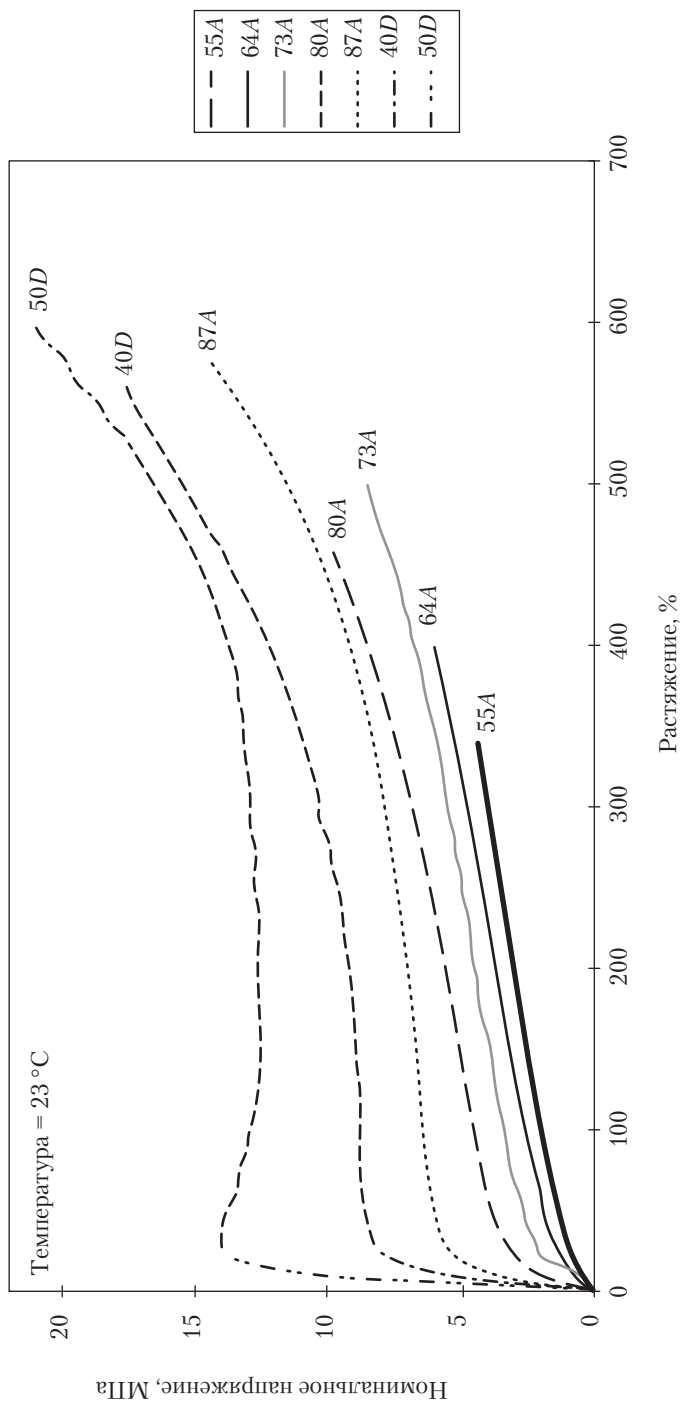


Рис. 35.12. Характеристики напряжение–деформация ЭПДМ–III

пергированной фазы. Этот процесс не требует участия компатибилизаторов. Однако натуральный каучук является высоко непредельным каучуком, и он отличается низкой стойкостью к окислению. Его использованию в качестве вулканизуемого компонента в ТПВ препятствовало требование выдерживать повторяющееся воздействие высоких температур — выше точки плавления используемого пластика, то есть 165 °С и, желательно, выше 180–200 °С — при использовании ПП, чтобы выдерживать смешение, переработку и утилизацию. Кроме того, натуральный каучук — это природный материал, содержащий деструктирующие при нагревании белки, дающие продукты разложения с неприятным запахом. Хотя неприятные эффекты, связанные с деструкцией ТПВ на основе натурального каучука при тепловом воздействии менее сильные, чем при деструкции вулканизованных эластомеров, они все же более существенны, чем результат деструкции ТПВ на основе ЭПДМ. Эти факты требуют учета при выборе системы вулканизации, пластической фазы и стабилизатора, чтобы обойти эту нестабильность.

Натуральный каучук и полиэтилен могут быть динамически вулканизованы с образованием ТПВ путем использования пероксида или эффективной серной системы вулканизации НК. Можно думать, что пероксидные агенты вулканизации частично сшивают полиэтилен. Серные агенты вулканизации имеют низкий уровень свободной серы, чтобы свести к минимуму инверсию вулканизации НК. В лабораторных условиях смешение при 150 °С в течение 3–4 минут является адекватным. Температура смешения должна быть выше точки плавления полиэтилена (то есть 125 °С). Более продолжительный период смешения и более высокие уровни серы и ускорителя в смеси ведут к потере термопластичности материала и ухудшению механических свойств [41] из-за деструкции пластической фазы и термоокисления НК. Однако хорошая дисперсия компонентов в смеси достигается только при продолжительном смешении. Пример ТПВ состава НК–ПЭ и его физические свойства показаны в табл. 35.8.

Точно также, как в случае подобных смесей и соответствующих ТПВ, образование вулканизата смесей НК–ПЭ улучшает сопротивление раздиру и твердость при одновременном уменьшении остаточной деформации при растяжении. В табл. 35.9 показано влияние других модифицирующих добавок на механические свойства. При добавлении в ТПВ сажи происходит увеличение прочности на разрыв и модуль при 100% деформации. При увеличении содержания ПЭ влияние сажи уменьшается. Другие наполнители также применялись для усиления ТПВ, чтобы понизить стоимость посредством увеличения объема. Использование пластификатора параллельно с наполнителем является обязательным для этих ТПВ на основе ПЭ.

Свойства ТПВ можно значительно изменять, подбирая агент сшивания. Эта практика более распространена для смесей НК–ПЭ, имеющих высокое содержание каучука. Можно использовать несколько агентов сшивания, таких как сера, доноры серы, пероксиды, дималеимиды, диуретан и фенолальдегидная смола. Степень сшивания и связанные с этим свойства зависят от природы взятого агента. ТПВ НК–ПЭ имеют лучшие физические свойства [42] с агентами вулканизации на основе серы, чем с пероксидами.

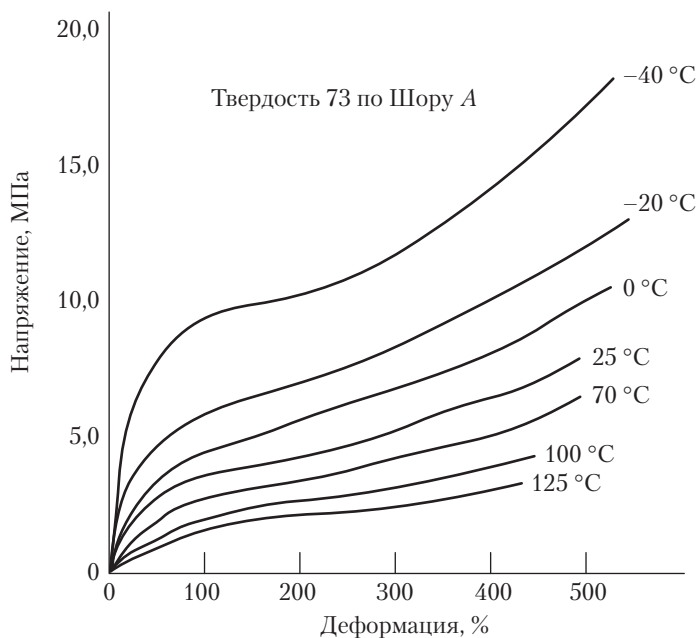


Рис. 35.13. Влияние температуры на кривые напряжение–деформация ТПВ с твердостью 73 по Шору А



Рис. 35.14. Сопротивление остаточной деформации для ТПВ и эластомеров. Временная зависимость при 100 °C

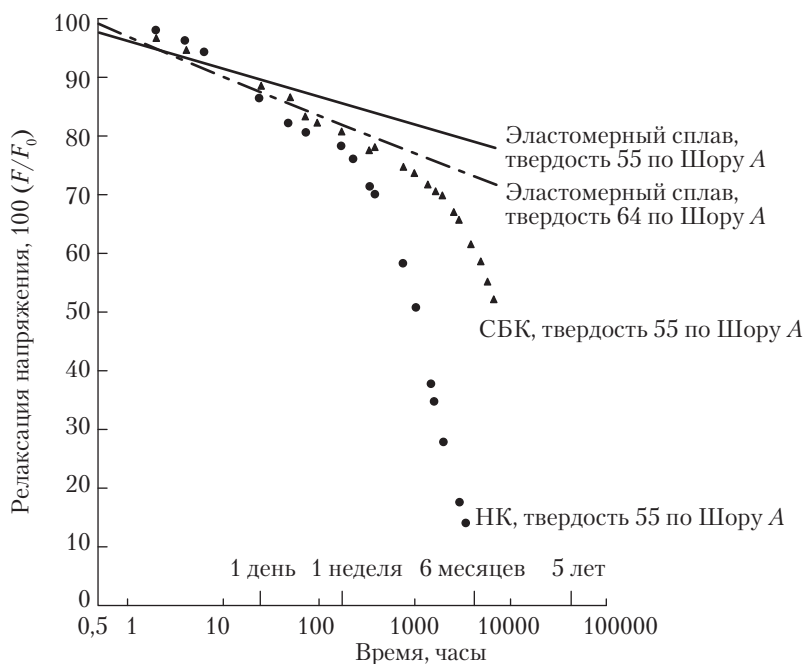


Рис. 35.15. Релаксация напряжения ТПВ и эластомеров. Временная зависимость при 70 °С

Таблица 35.8. Состав и физические свойства смесей НК–ПЭ и ТПВ

	ПЭ	А	Ас	В	Вс	С	Сб	Сс	Сbc	НК
<i>Состав</i>										
ПЭНД		70	70	50	50	30	30	30	30	
НК		30	30	50	50	70	70	70	70	
<i>HAF black</i> (печная сажа)		—	—	—	—	—	40	—	40	
Пероксид дикумила (ПДК)		0	1	0	1	0	0	1	1	
<i>Свойства</i>										
Модуль Юнга (МПа)	29,4	13,4	14,5	5,8	6,1	1,4	2,4	2,1	4,5	0,4
Модуль 100%, МПа	—	—	—	7,2	8,7	2,2	4,6	4,1	5,7	0,8
Прочность при разрыве, МПа	32,1	13,5	14,6	10,9	11,3	9,5	13,0	13,7	12,7	2,3
Разрывное удлинение, %	30	65	24	420	430	460	500	470	300	450
Сопrotивление раздиру, кН·м ⁻¹	118,0	72,5	74,4	47,2	55,7	28,1	40,8	43,6	36,4	4,35
Остаточная деформация при растяжении, %	—	—	—	92	>100	72	64	70	68	>100

Таблица 35.9. Влияние изменения состава на ТПВ НК–ПЭ

Состав	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
НК	70	70	70				70	70	70	70
ХПЭ			20							
ЭНК							20			
ЭПДМ				70	70				20	
АБК						70				
ПЭНД	30	30	30	30			27	27	30	30
ПЭ-МА							3	3		
ПП					30	30				
СБП	0,5		0,5					0,5		
ZnO		5		5	5	5			5	5
Стеариновая кислота		1		1	1	1			1	1
S		2,5		2	2	2			2,5	2,5
СБС		0,8							0,8	0,8
TMTD				1	1					
MBT				0,5	0,5	0,5				
Модуль (МПа)	30	54	42	24	60	21	35	30	45	50
Прочность на разрыв (МПа)	6,4	15,5	8,4	1,5	12,3	7,9	5,2	5,3	9,5	11,5
Раздир при сдвиге, кДж/м ⁻²	19,0		28,2	12,5	27,0		18,0	19,0	54,2	64,0
Раздир при сколе, кДж/м ⁻²	17,0	120	12	15	28	0,6	19,8	15		

Механические свойства ТПВ НК–ПЭ могут быть улучшены в несколько раз с помощью разбавителей для термореактивных и пластических фаз [43]. Среди разбавителей для НК — ЭПДМ, хлорированный полиэтилен (ХПЭ) и хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ); разбавители для ПЭ включают сочетание модифицированного малеиновым ангидридом полиэтилена (ПЭ–МА) и эпоксицированного натурального каучука (ЭНК). Было найдено, что 10% растворителей ПЭ–МА и ЭНК в соответствующих фазах могут улучшить разрывную прочность на 45% по сравнению со смесями НК–ПЭНД. Это улучшение возникает благодаря формированию привитых компатибилизаторов по реакции ангидридной и эпоксидной группы ЭНК.

По сравнению с вулканизованным каучуком, смеси НК–ПЭ стойки к тепловому старению [44]. Это было обнаружено при старении термопластичного эластомера НК–ПЭНД на воздухе при различных температурах и различной продолжительности опытов. В целом, у всех смесей, включая динамически вулканизованные и модифицированные системы, по мере развития старения прочность и модуль падают при увеличении температуры. Однако время изменяет свойства ТПВ в сильно окислительной среде значительно медленнее, чем в среде чистого НК [45].

3. Натуральный каучук с полипропиленом. Движущей силой разработок аналогов термопластичного каучука *Santoprene*, в котором эластомером является НК, является вера в то, что такие аналоги будут более экономичными и будут иметь высокую когезионную прочность благодаря индуцированной деформацией кристал-

лизации. Эти преимущества дополняют высокотемпературное применение ПП. Однако на практике такие ТПВ оказались неспособными повторить стабильность и обрабатываемость ТПВ ЭПДМ–ПП.

ТПВ НК–ПП готовятся интенсивным смешением НК и ПП после пластификации НК с целью уменьшения вязкости в присутствии вулканизирующего агента. Температура смешения должна превышать 165 °С, чтобы расплавить ПП. Другим условием смешения является максимальная температура около 185 °С. В лабораторных условиях время смешения составляет примерно пять минут. Более высокие температуры нежелательны, поскольку выше 200 °С вероятна деструкция НК. С другой стороны, если температура слишком низка, необходимая степень реакционного смешения не достигается. Полимеры из НК, предназначенные для использования в приготовлении ТПВ, не должны содержать гель или иметь слишком высокую начальную вязкость. Это ведет к плохому диспергированию НК в матрице ПП.

Считается (без экспериментальной проверки), что реакция сшивания НК в матрице ПП ведет к образованию блок-сополимеров путем прививки ПП к НК. Известно, что пластификация НК вызывает появление свободных радикалов [46], которые могут атаковать ПП. Этот механизм более вероятен в присутствии агентов сшивания, генерирующих свободные радикалы.

Коран и Патель [47] упоминали композиции НК–ПП, вулканизованные серой, уретаном и фенолальдегидными смолами. Тинкер, Айсеногль и Уиттл [48] описывали термопластичные смеси НК–ПП, вулканизованные пероксидом. Пероксидное сшивание ТПВ НК–ПП выполняется при содержании примерно 0,7 phr пероксида в смеси из 85% НК и 15% ПП [49]. Большие количества пероксида ведут к получению неупругого ТПВ из-за уменьшения молекулярного веса деструктируемого ПП и окисления НК. Недостатком пероксидов является то, что они инициируют окисление НК. Этот эффект проявляется в виде ухудшения сопротивления НК тепловому старению. Другие сшивающие системы на основе свободной серы или доноров серы, таких как тиурамдисульфиды и дитиоморфолин, лучше подходят для образования смесей НК–ПП. Системы вулканизации должны быть стойки к инверсии, чтобы можно было получить стабильную фазовую морфологию [47]. Диуретановые сшивающие реагенты [50] применялись для сшивания фазы НК в этих ТПВ. Изучалось сшивание алкилфенолформальдегидных полимеров с НК [51], и оно использовалось для динамического сшивания ТПВ НК–ПП. N,N'-метафенилендималеимид служит сшивающим агентом для эластомеров, включая НК. Дималеимидные сшивки в НК очень стабильны по отношению к нагреванию. Это свойство делает дималеимид привлекательным материалом для динамического сшивания ТПВ НК–ПП. Отметим, что для выполнения этой функции необходим свободно-радикальный активатор, такой как органический пероксид или *MBTS* (ди-2-бензотиазилдисульфид). Вулканизирующий агент в количестве 7,5 вес. ч. с 1,5 *MBTS* применялся для динамического сшивания смесей НК–ПП с содержанием НК 50–60% [46].

Твердость ТПВ может регулироваться посредством изменения отношения НК к ПП. Другой способ влиять на твердость — пластификация с совместимыми маслами и добавление наполнителей. Ряд типичных динамических свойств приведен в табл. 35.10 для различных ТПВ НК–ПП, твердость которых изменялась от 50

до 90 по Шору А [48]. Прочности на разрыв, показанные в табл. 35.10, значительно ниже максимальных величин, достижимых для вулканизованного НК, хотя они, в целом, сравнимы с таковыми для типичных несажевых вулканизатов СБК и БК. Однако ТПВ НК–ПП имеют остаточную деформацию, сравнимую с таковой термореактивного эластомера при 70 °С. Как и термопластичный эластомер *Santoprene*, эти ТПВ стойки к растворителям, поскольку величины набухания при 100 °С составляют лишь две трети от величин для вулканизатов НК при одинаковой твердости.

Таблица 35.10. Типичные средние характеристики ТПВ НК–ПП

Прочность по Шору А	50	60	70	80	90
Прочность при разрыве, МПа	6,5	8,8	11,2	13,2	15,3
Разрывное удлинение, %	285	315	340	370	405
Остаточная деформация при растяжении, %	9	10	14	18	23
<i>Остаточная деформация при сжатии, %</i>					
72 часа при 23 °С	26	28	31	34	39
24 часа при 70 °С	30	35	36	41	55
22 часа при 100 °С	38	42	43	47	57
<i>Объемное набухание (7 дней)</i>					
По ASTM № 1 масло при 23 °С	14	9	9	7	
По ASTM № 2 масло при 23 °С	19	13	12	9	
По ASTM № 3 масло при 23 °С	71	53	47	35	
По ASTM № 1 масло при 100 °С	101	80	67	61	
По ASTM № 2 масло при 100 °С	151	123	108	82	
По ASTM № 3 масло при 100 °С	190	164	139	116	

Окрашиваемость и способность к соединению присущи композициям НК благодаря неопределенности фазы НК. Эллул и Хазелтон [52] описали использование неопределенности НК как материала, допускающего поверхностную галогенизацию с целью улучшения способности к склеиванию. Риддифорд и Тинкер [53] описали ТПВ на основе модифицированного НК, в котором часть двойных связей была эпоксидирована для получения материала, стойкого к маслу.

4. **Бутилкаучук с ПП.** Термореактивные компаунды бутилкаучука используют в тех областях, где требуется непроницаемость газов, а именно, O_2 и H_2O . ТПВ, включающие бутилкаучук [54], обладают способностью удваивать проницаемость газов, типично низкую у термореактивного бутилкаучука (табл. 35.11). Эти ТПВ содержат бутилкаучук, галогенизированный бутилкаучук или более новые галогенизированные *n*-метилстирол-изобутиленовые сополимеры [55]. ТПВ

с использованием сополимеров изобутилена и компонента эластомерной фазы дают превосходный результат по длительному тепловому старению, который наиболее высок со стабильными вулканизирующими системами [56]. Такие продукты могут выдерживать температуры до 150 °С в течение длительного времени. Преимущество в термостабильности содержащей полиизобутилен каучуковой фазы, по-видимому, достигается (по крайней мере частично) благодаря тому факту, что большая часть эластомера стремится к продолжению сшивания, ведущего к снижению разрывного удлинения. Бутиловые полимеры, однако, склонны к разрыву цепей, теряя при этом прочность на разрыв, но сохраняя способность к растяжению и мягкость.

Таблица 35.11. Типичные характеристики проницаемости ТПВ бутилкаучук–ПП

Стандартный тест	Среда	<i>Trefsin</i> ¹ 3201-60	<i>Trefsin</i> 3101-65 W302	Полиуретан	Вулканизованный бутилкаучук (<i>Bladder</i>)
ASTM D1434	Воздух ²	2,1	0,3	0,7	0,3
ASTM D3985	Пропускание кислорода ³	650	123	160	77–127
ASTM F1249	Пропускание водяного пара ⁴	1,19	0,57	46	0,37–0,62

¹ Зарегистрированная торговая марка *Advanced Elastomer Systems*.

² Единицы = $10^9 \times \text{м}^3 \times \text{м}$ (при нормальных температуре и давлении)/ $\text{м}^2 \times \text{сутки} \times \text{кПа}$ при 23 °С.

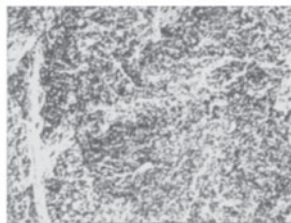
³ Единицы = $\text{см}^3 \times \text{мм}/\text{м}^2 \times \text{сутки}$ при 23 °С (относительная влажность 50–75%).

⁴ Единицы = $\text{г} \times \text{мм}/\text{м}^2 \times \text{сутки}$ при 23 °С (относительная влажность 90%).

Б. Полярный каучук с неполярным термопластом

1. **АБК с ПП.** ТПВ на основе АБК (акрилонитрил-бутадиеновый каучук) в качестве эластомера и ПП в качестве термопласта должен иметь идеальное сочетание эластомерных свойств и стойкости к растворителям. Однако эти ТПВ трудно формовать; проблема заключается прежде всего в том, что трудно в процессе динамической вулканизации достичь достаточно малого размера частиц для формирования хорошего ТПВ. Поэтому приготовление ТПВ из неродственных полимеров АБК и ПП требует использования компатибилизатора, чтобы улучшить межфазную адгезию между двумя фазами [57], снижая различие поверхностных энергий и образуя тонкую дисперсию перед вулканизацией. Вторичным эффектом применения компатибилизатора является взаимодействие между фазами, которое ведет к увеличению прочности на разрыв ТПВ. Функция компатибилизатора состоит в создании большей, но не полной, термодинамической совместимости между двумя полимерами.

С компатибилизатором



10 кВ(?KV) 198 ? 50,5 мкм



10 кВ(?KV) 2,01 ? 4,98 мкм

Без компатибилизатора



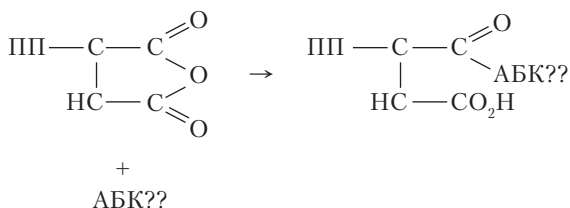
10 кВ(?KV) 195 ? 51,3 мкм



10 кВ(?KV) 1,95 ? 5,13 мкм

Рис. 35.16. Морфология ТПВ АБК-ПП

Имеются две возможности создания компатибилизации АБК с ПП: 1) использование блок-сополимера; 2) формирование прививок полимер-полимер между АБК и ПП. Компатибилизация находит отражение в улучшении физических свойств композиции, связанном с изменениями морфологии (рис. 35.16) и поверхностей разрушения. Кроме того, ПП можно функционализировать фенолальдегидной смолой [58]. Эта функциональная группа может вступать в реакцию с АБК, создавая прививку полимер-полимер:



Фенольная модификация ПП улучшает свойства конечной смеси (состав 2 в табл. 35.12). Эти свойства усиливаются динамической вулканизацией АБК к ТПВ (состав 3 в табл. 35.12). ПП, модифицированный малеиновым ангидридом, может быть использован для осуществления реакции с АБК с аминными концевыми группами (АТВН) для создания блок-сополимера. Такой блок-сополимер может быть приготовлен заранее или *in situ* в процессе смешения. Полученное улучшение иллюстрируется данными табл. 35.13, из которых следует, что 10% ПП было замещено ПП, модифицированным малеиновым ангидридом, и что процент АБК с аминными концевыми группами последовательно увеличивался. Свойства, связанные с растяжени-

ем, улучшались с увеличением количества присутствующего *АТВН*. Можно видеть, что всего лишь 0,08 частей *АТВН* вызывали значительное улучшение (состав 3).

Таблица 35.12. Смеси АБК–ПП с феноляльдегидной модификацией

	Номер образца		
	1	2	3
<i>Состав</i>			
ПП	50	0	0
Феноляльдегид–модифицированный ПП ^а	0	50	50
АБК	50	50	50
Сшиватель из феноляльдегидной смолы	0	0	1,7
<i>Свойства</i>			
Прочность при разрыве, МПа	7,2	10,1	10,5
Напряжение при 100% деформации, МПа	—	—	10,2
Модуль Юнга, МПа	182	170	157
Разрывное удлинение, %	24	66	170
Истинное напряжение при разрыве, МПа	8,9	16,8	28,4

^а Приготовлен смешением ПП (100 частей) с диметилфеноляльдегидной смолой (2 части) и олово(II)дихлориддигидратом (0,4 части).

Таблица 35.13. Данные по составу и физическим свойствам компатибилизированных ТПВ АБК–ПП

	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
<i>Рецептура^а</i>						
ПП	50	45	45	45	45	45
ПП, модифицированный малеиновым ангидридом	0	5	5	5	5	5
АБК	50	50	49,92	49,37	48,75	45
<i>АТВН</i>	0	0	0,08	0,63	1,25	5
<i>Свойства</i>						
Прочность при разрыве, МПа	8,8	12,0	12,4	22,0	25,7	26,7
Разрывное удлинение, %	19	110	170	400	430	540
Напряжение при 100% деформации, МПа	—	12,0	12,1	12,3	12,5	12,9
Модуль Юнга, МПа	209	200	212	185	184	237
Истинное напряжение при разрыве, МПа	10	25	33	110	136	171
Остаточная деформация при растяжении, %	—	—	45	40	42	45
Энергия разрушения, Дж/см ³	1,2	11,0	18,4	54,9	61,7	86,5
Возрастание энергии разрушения, %	—	—	67	399	461	686

^а Все доли по весу. Все составы содержат 3,75 вес. ч. фенолоформальдегидной смолы и 0,5 вес. ч. олово(II)дихлориддигидрата в качестве вулканизирующей системы для АБК. Малениновая кислота (5 вес. ч.) смешивалась в расплаве с ПП (100 вес. ч.); затем добавлялся 2,5-бис-*m*-бутилпероксигексан (0,87 вес. ч.).

Таблица 35.14. Сравнение стойкости ТПВ ЭПДМ-ПП и АБК-ПП к жидким средам^а

Жидкости и условия	Изменение веса, %	Процент сохранения		
		Удлинение	Прочность при разрыве	Модуль 100%
ASTM № 1 oil, 100 °C	17,3/ – 13,2	87/103	82/120	94/113
ASTM № 2 oil, 100 °C	33,4/ – 4,2	81/104	78/118	95/108
ASTM № 3 oil, 100 °C	48,4/ – 0,3	70/85	71/90	93/94
Изооктан, 23 °C	18,9/ – 10,6	83/104	77/99	84/88
Изооктан/толуол (70/30), 23 °C	33,6/17,1	77/67	74/67	78/81
Изооктан/толуол (50/50), 23 °C	18,3/17,7	75/67	76/67	79/81
Скипидар, 23 °C	50,5/6,2	77/85	70/77	82/89

^а Как ТПВ ЭПДМ–ПП, так и ТПВ АБК–ПП имеют твердость 80 по Шору А. Одна неделя, полная инверсия, ASTM D471. Данные представлены в виде отношений (ЭПДМ–ПП)/(АБК/ПП).

Компатибилизация ПП и АБК для образования сплавов с улучшенными свойствами является особым случаем создания ТПВ, свойства которых превосходят свойства ТПВ ЭПДМ–ПП. ТПВ АБК–ПП имеет намного меньшее набухание при экспозиции жидкостям на основе углеводов. В табл. 35.14 сравниваются стойкости обоих ТПВ (твердость 80 по Шору А) к действию различных жидкостей. В неполярных углеводородах ТПВ ЭПДМ сохраняет свои прочностные свойства достаточно хорошо; однако их набухание гораздо выше, чем ТПВ АБК. Это логичный результат более высокой полярности АБК по сравнению с каучуком ЭПДМ.

Физические свойства сплавов АБК–ПП, в целом, сравнимы со свойствами сплавов ЭПДМ–ПП такой же твердости [59]. Деформационные свойства как на растяжение, так и на сжатие, фактически, одинаковые. Сплавы АБК–ПП имеют низкую остаточную деформацию при сжатии, сравнимую с таковой для сплавов ЭПДМ–ПП и они пригодны для применения в качестве уплотнителей в углеводородной среде, тогда как сплавы ЭПДМ–ПП для этого не подходят. Рабочий температурный диапазон сплавов АБК–ПП слегка уже, чем ТПВ ЭПДМ–ПП. Низкотемпературный предел лежит в области –40 °C для АБК–ПП по сравнению с –60 °C для ЭПДМ–ПП, благодаря более высокой температуре стеклования АБК. Верхний температурный предел у АБК–ПП немного (на 5–15 °C) ниже, чем у ЭПДМ–ПП. Причиной этого является тот факт, что верхний температурный предел определяется окислением на воздухе: АБК имеет олефиновые неопределенности в основной цепи, которые делают его менее стойким к воздушному окислению, чем не имеющего таких групп ЭПДМ. ТПВ АБК–ПП выпускается фирмой *Advanced Elastomer Systems L.P.* под торговым названием «Термопластичный каучук *Geolast*» [10].

2. Акрилатный каучук с ПП. Акрилатный каучук, используемый в ТПВ этого типа, состоит, конкретно, из этилена, метакрилата и мономера с карбоксильной боковой группой. Этот акрилатный каучук обычно носит название *Vamac*, и он может быть сшит многоосновными аминами. Этот особый акрилатный каучук инте-

ресен своими свойствами при низких температурах и отличной теплостойкостью. Смесь 50:50 *Vamac* и полипропилена была динамически вулканизована с 4,4-метилendiанилином (МДА) и 4,4-метилен-бис(циклогексиламин)карбонатом [60]. Чтобы осуществить компатибилизацию, часть ПП была пропорционально замещена малеинизированным ПП. Результаты показаны на рис. 35.17. Оптимальные свойства на растяжение достигались при добавлении менее 5 %вес. компатибилизатора. Добавление дополнительного малеинизированного ПП вызывало существенное ухудшение свойств ввиду действия двух факторов: замены высокомолекулярного полипропилена на малеинизированный ПП с более низким молекулярным весом и усиления конкурирующей реакции между диаминами с карбоксильной функциональной группой *Vamac* и функциональной группой сукцинового ангидрида малеинизированного ПП. Кроме того, образование первичных химических связей между двумя фазами могло вести к морфологии взаимопроникающих сеток, результатом которой, как можно ожидать, является ухудшение переработки термопласта после динамической вулканизации.

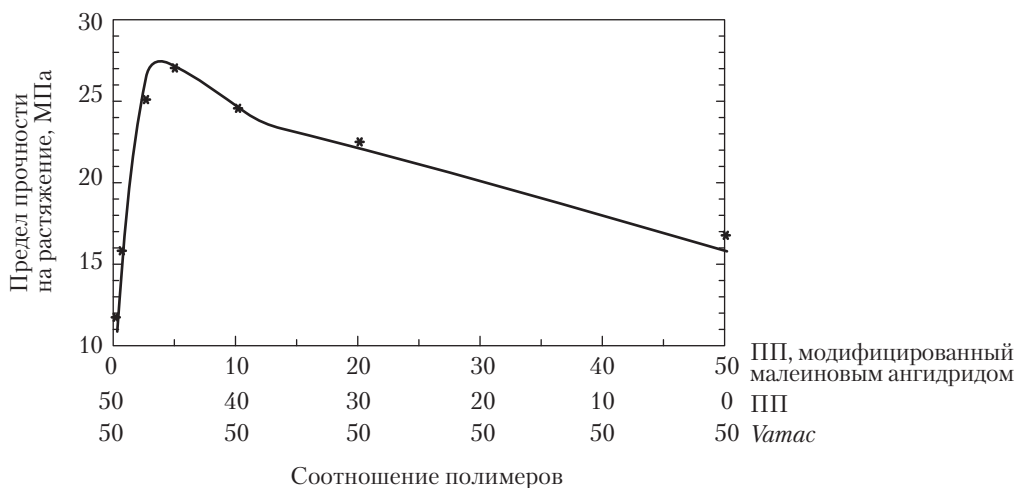


Рис. 35.17. Влияние компатибилизатора на ТПВ акрилатный каучук–ПП

В. Неполярный каучук с полярным термопластом

1. **ЭПДМ с ПА-6.** Смешение полиамидов с эластомерами интенсивно изучалось с целью поиска средства для увеличения ударной прочности полиамидов. Однако, благодаря взаимонерастворимой природе полимеров, эти смеси имеют плохие механические свойства. Для превращения этих взаимонерастворимых смесей в полезные продукты необходима компатибилизация. Для полиамидов, содержащих первичные аминные группы, наиболее широко используемые функциональные группы

основаны на малеиновом ангидриде и эпоксиде. Примерами полимеров, функционализированных малеиновым ангидридом, служат ЭПК-*g*-МА и ЭПДМ-*g*-МА. Эпштейн [61] внес вклад в развитие «сверхпрочных» нейлонов, используя эту реакционную способность. Оливье [62] распространил эту реактивность для приготовления ТПВ, в которых функциональная группа ЭПДМ реагирует с аминной группой полиамида. Функционализированный ЭПДМ имеет функциональные группы либо сукцинового ангидрида, либо эпоксиды. Свойства таких ТПВ показаны в табл. 35.15.

Таблица 35.15. ТПВ ЭПДМ–нейлон*

Компаунд	I	II	III	IV
ЭПДМ	25	25	25	25
ЭПМ	25			
ЭПМ- <i>g</i> -МА		25	25	25
Нейлон-11	50	50	50	50
<i>n</i> -бутил-4,4-бис(<i>m</i> -бутилперокси)валерат	–	–	1,25	
Прочность при разрыве, МПа	4,6	6,5	18,8	19
Разрывное удлинение, %	25	50	200	245

* Во всех случаях используется 2,5 вес. ч. ZnO, 0,5 вес. ч. метилтюдса, 0,25 вес. ч. МБТС, 1 вес. ч. серы S

Таблица 35.16. Прочностные свойства и остаточная деформация ТПВ ЭПДМ–ПБТ

Каучуковая фаза	Прочность при разрыве, фунт/кв. дюйм	Разрывное удлинение, %	Остаточная деформация при растяжении, %
ЭПДМ	2450	110	Неудачно
ЭПДМ- <i>g</i> -глицидилметакрилат	3300	285	15
ЭПДМ- <i>g</i> -бутилметакрилат	2000	75	Неудачно
ЭПДМ- <i>g</i> -глицидилакрилат	3041	200	18

2. **ЭПДМ с ПБТ.** Потребность в ТПВ, относящихся к инженерным термопластам, привела к использованию ПБТ в качестве непрерывной термопластической фазы ТПВ. Мофетт с сотр. и позже Кэмпбелл с сотр. [63] демонстрировали формирование ТПВ этого состава, используя ЭПДМ с 3% привитых мономеров (бутил-акрилата или глицидилакрилата). Привитой полимер был необходим для снижения межфазного натяжения в ТПВ ЭПДМ–ПБТ. Эластомерная фаза вулканизовалась пероксидом с образованием ТПВ, который проявил отличные прочностные свойства и остаточную деформацию (табл. 35.16). Прививка акрилата уменьшает средний размер дисперсии ЭПДМ и улучшает механические свойства ТПВ.

3. ЭПДМ с ПП и ПА-6. Высокотемпературные рабочие характеристики ТПВ зависят от потери механических свойств термопластичной фазы. Более высокие рабочие температуры ТПВ из каучука ЭПДМ и термопласта ПП и бутилкаучука и ПП можно получить, используя компатибилизированную смесь с ПА-6 [64]. В этих ТПВ малеинизированный ПП выступает как компатибилизатор, а смесь ПП и ПА-6 представляет термопластичную фазу. Примеры составов и механические свойства приведены в табл. 35.17. Эти компатибилизированные системы обладают свойствами на растяжение, характерными для ТПВ. Удаление компатибилизатора ведет к потере прочности на разрыв и разрушению образца при растяжении и сжатии. Улучшение упругих свойств смеси при добавлении ПА-6, проявившееся в более высоком динамическом модуле смеси по сравнению с ТПВ ЭПДМ–ПП, можно видеть на рис. 35.18. Кроме повышения рабочей температуры, эти смеси обладают высокой стойкостью к действию углеводородных растворителей при повышенных температурах, так как часть углеводородного полимера в них замещена на ПА-6.

Таблица 35.17. ТПВ на основе компатибилизированных смесей ПА-6 с ПП

Состав	I	II
ПА-6	10	10
80% ПА-6 + 20% ПП–МА	10	10
ЭПДМ–ПП ТПВ	40	
Бутил–ПП ТПВ		40
<i>Свойства</i>		
Прочность при разрыве, фунт/кв. дюйм	2940	1920
Разрывное удлинение, %	240	78
Модуль 100%, фунт/кв. дюйм	2180	1790
Остаточная деформация при сжатии, %	54	77
Набухание в масле, %	70	72

Г. Неполярный каучук с полярным термопластом

1. Акрилатный эластомер с полиэфирным термопластом. Необходимость в стойкости к углеводородным растворителям привела к разработке ТПВ, содержащего полярный эластомер и термопластические компоненты. Патель и затем Венкатасвами [65] продемонстрировали ТПВ таких составов, которые имели низкое поглощение растворителя и минимальное ухудшение свойств при контакте с жидкими углеводородами. В роли термопластической фазы могут выступать ПЭТ, ПБТ или ПК. Гибкость при выборе фазы акрилатного каучука ведет к ТПВ с очень низкими T_g . Компатибилизация смеси достигается введением карбоксильных или эпоксидных функциональных групп в эластомер.

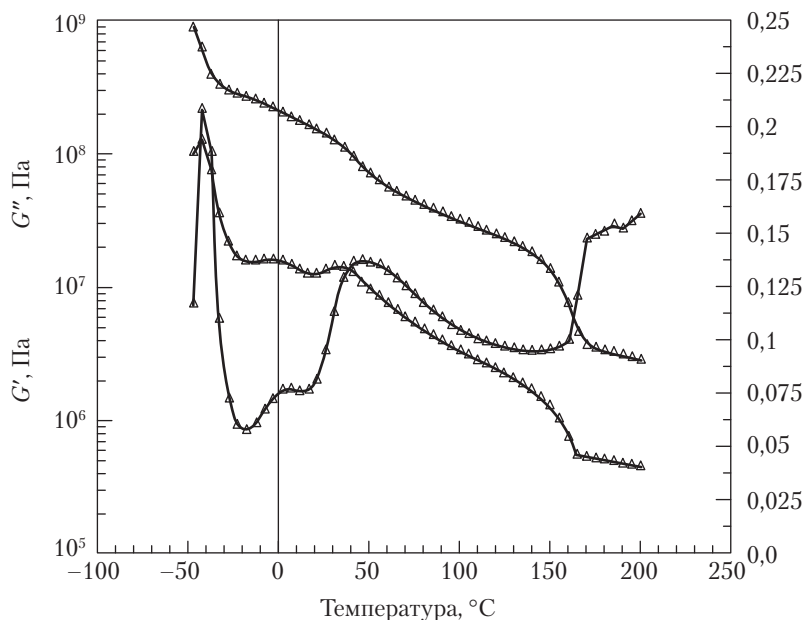


Рис. 35.18. Динамический термический механический анализ ТПВ ЭПДМ-ПП/ПА-6

IV. Технологии переработки

А. Реология

Улучшение реологических характеристик ТПВ, достигаемое не за счет утраты эластомерных свойств материала, лежит в области текущих интересов исследователей [66]. ТПВ имеет крайне неньютоновский характер течения [67]. Динамическое сшивание каучуковой фазы ведет к увеличению вязкости ТПВ. Эффект очевиден при низких степенях сшивания (рис. 35.19), то есть при 50–60%; более высокие степени сшивания не ведут к дальнейшему увеличению вязкости [68]. Реологическое поведение этих материалов подобно поведению наполненных термопластов [67]. При низких скоростях сдвига вязкость аномальна, что указывает на контакт каучуковых частиц, хотя прямые морфологические указания на такой контакт отсутствуют. Такие кластеры частиц более представлены в мягких составах при низких скоростях сдвига и более высоких температурах. Подобные межчастичные силы наблюдались в минеральных суспензиях [69], и их описывали как долговременные зацепления между частицами сшитого эластомера [70]. Можно думать, что в головке экструдера и в выходном отверстии частицы каучука и матрица располагаются так, что имеют вид псевдо-сонепрерывной каучуковой фазы. Эти материалы проявляют относительно малое разбухание экструдата (рис. 35.20), что облегчает управление размерами экструдированного профиля. Влияние температуры на вязкость показана

но на рис. 35.21; обычно вязкость этих материалов высокочувствительна к скорости сдвига (сдвиговое разжижение), затрудняя управление процессом, они могут проявлять проскальзывание по стенке и не подчиняются корреляции Кокса–Мерца.

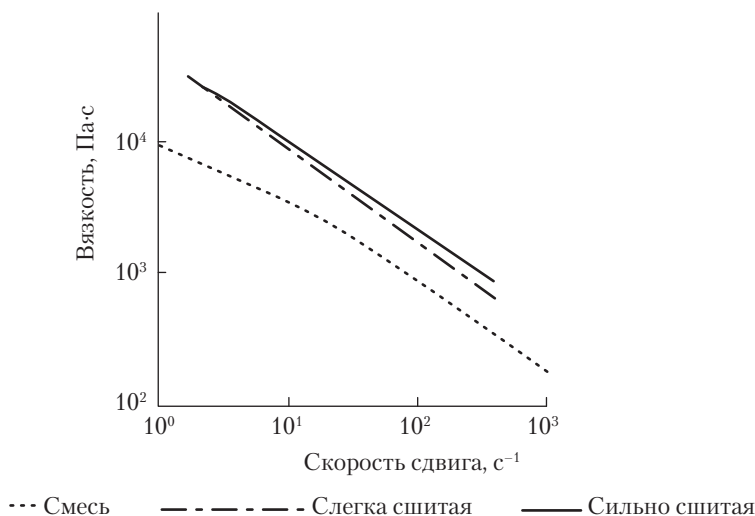


Рис. 35.19. Влияние динамической вулканизации на вязкость

Б. Переработка

Технологические параметры полимеров существенно зависят от свойств течения материала. О значении этого фактора говорилось в предыдущем разделе. Эти материалы обладают преимуществами быстрой переработки термопластов и, соответственно, дают выигрыш в стоимости по сравнению с прессовым формованием термореактивного каучука, если функциональные характеристики сравнимы. Кроме указанных технологических преимуществ, эти материалы допускают рециклинг, тогда как обрезки или отслужившие детали реактопластов можно удалять только на свалки или, возможно, сжигать для использования как топлива. Одним из недостатков этих материалов является необходимость стадии сушки перед переработкой.

Однако прогресс в технологии делает доступными материалы, не требующие сушки [71].

В. Раздувное формование

Этот метод производства полых изделий дает наибольшее снижение экономических затрат по сравнению с производством полых изделий из реактопластов, для которых необходим твердый сердечник. В случае ТПВ сначала экструдированная или производится литьем под давлением заготовка для раздува (преформа), затем вво-

дится воздух и расплавленный материал раздувается в полости формы. Степень раздува обычно составляет 2,5:1 или 3:1. Вдуваемый воздух должен быть сухим и не нести пыли и масел. Форма должна вентилироваться. Высокая вязкость расплава ТПВ позволяет заготовке поддерживать форму с минимальным проседанием. Полые изделия из ТПВ показаны на рис. 35.22.

Г. Литье под давлением

Литье под давлением — наиболее распространенный способ производства с помощью разнообразных литьевых машин с возвратно-поступательным движением шнека. Усилие смыкания формы должно составлять от трех до пяти тонн на площадь проекции давления. В процессе литья используются неньютоновские характеристики материала с помощью литья высокого давления и быстрого извлечения изделия из формы. Усадка отливки составляет 1,5–2,5%, и она минимизируется правильным заполнением формы и температурой расплава.

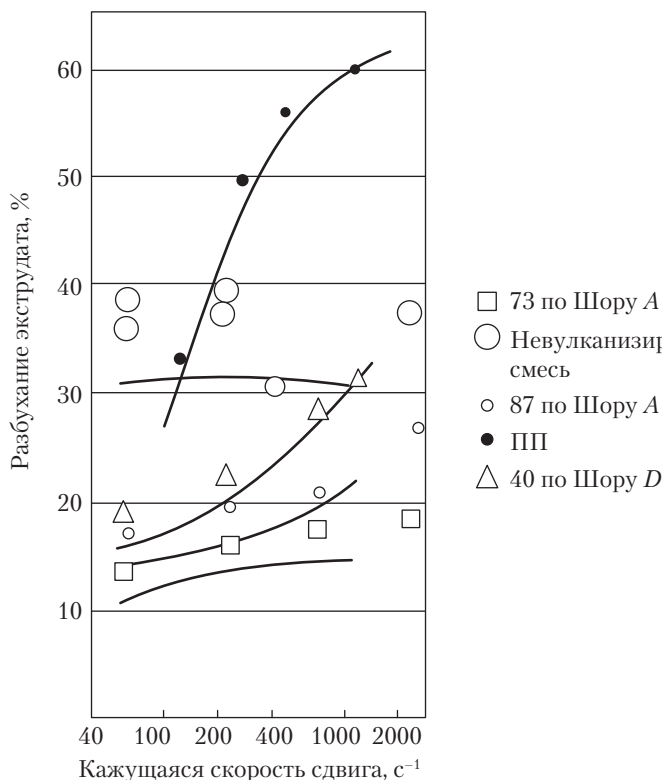


Рис. 35.20. Влияние состава на разбухание экструдата

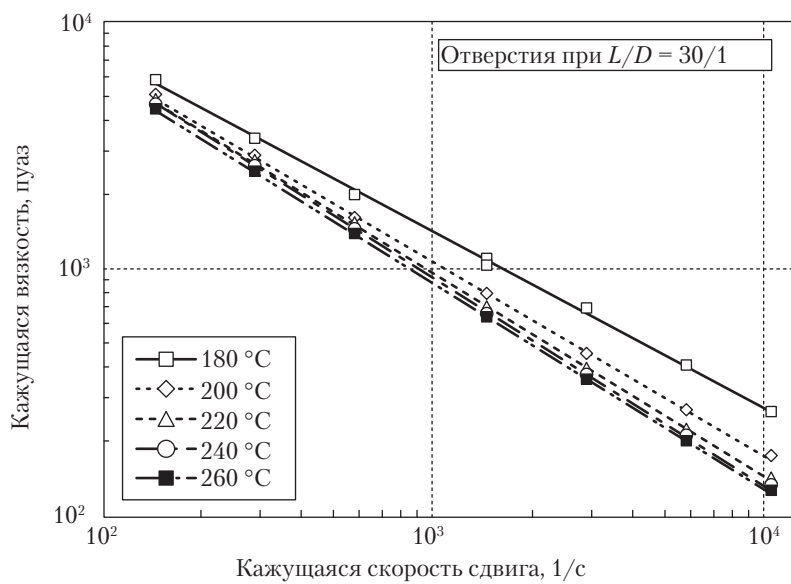


Рис. 35.21. Влияние температуры на вязкость

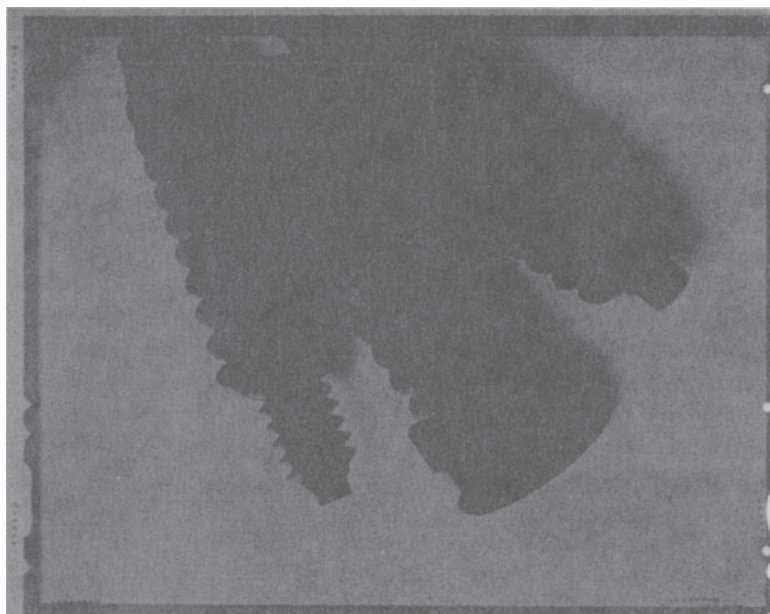


Рис. 35.22. Полые изделия из ТПВ: автомобильные детали — зубчатая рейка и зубчатый валик

Д. Экструзия

ТПВ можно экструдировать через сложные головки, чтобы получать листы, трубы и другие профили. С помощью экструзии с Т-образной головкой изоляционное покрытие из ТПВ можно наносить на трубы и электрические провода и кабели. При работе с ТПВ следует использовать экструдеры с соотношением $L/D \geq 20$, чтобы получить хорошую однородность смеси. Существует множество конструкций шнеков со степенью сжатия массы от 2,0:1 до 4,0:1. Температура расплава не должна превышать 250 °С. Качественный контроль за экструдатом требует, чтобы было небольшое разбухание экструдата. Факторами, увеличивающими это разбухание, являются уменьшение температуры расплава, увеличение скорости сдвига в головке экструдера и увеличение отношения термопласт/эластомер.

V. Заключение

В главе описана история метода динамической вулканизации и рассмотрено влияние полной вулканизации каучукового компонента в смеси пластик–каучук; особое внимание уделено промышленному применению. Материалы, производимые по этой технологии, называются «термопластичные вулканизаты»; она представляет путь к получению термопластичных эластомеров иным способом, отличным от обычной реакторной технологии синтеза эластомерных блок-полимеров. Обсуждены параметры и требования к молекулярной структуре, необходимые для стабилизации морфологии диспергированной фазы в термопластичных вулканизатах, а также проведено сравнение широкого ряда различных термопластичных вулканизатов с термореактивными эластомерами.

VI. Литература

1. A.M. Gessler and W.H. Haslett, U.S. Patent 3,037,954 (1962).
2. W.K. Fischer, U.S. Patent 3,758,643 (1973); U.S. Patent 3,835,201 (1974); U.S. Patent 3,862,106 (1975).
3. (a) A.Y. Coran, B. Das and R.P. Patel, U.S. Patent 4,130,535 (1978).
(b) A.Y. Coran and R.P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 54, 91 (1981).
(c) A.Y. Coran and R.P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 54, 982 (1981).
(d) A.Y. Coran and R.P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 116 (1982).
(e) A.Y. Coran and R.P. Patel, U.S. Patent 4,355,139 (1982).
(f) A.Y. Coran, R.P. Patel, and D. Williams, *Rubber Chem. Technol.*, 54, 1063 (1982).
(g) A.Y. Coran and R.P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 56, 210 (1983).
(h) A.Y. Coran and R.P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 56, 1045 (1983).
(i) A.Y. Coran, R.P. Patel, and D. Williams-Headd, *Rubber Chem. Technol.*, 58, 1014 (1985).
4. S. Abdou-Sabet and M.A. Fath, U.S. Patent 4,311,628 (1982).
5. M.T. Payne and C.P. Rader, in *Elastomer Technology Handbook*, N.P. Cheremisinoff (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, p. 568.

6. A.Y. Coran, and R.P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 53, 141 (1980).
7. D.R. Paul and J.W. Barlow, in *Multiphase Polymers*, S. Cooper and G.M. Estes (eds.), American Chemical Society, Washington, DC, 1979, p. 315.
8. D.J. Lohse, *Ann. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.*, 301, 1985.
9. (a) A.Y. Coran and R.P. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, 56, 1045 (1983).
(b) O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979, pp. 277 and 321.
(c) D.R. Paul, in *Polymer Blends*, D.R. Paul and S. Newman (eds.), Academic Press, New York, 1978, Ch. 12.
10. (a) S. Abdou-Sabet, Y.L. Wang, and E.F. Chu, *Rubber and Plastics News*, November 4, 1985.
(b) S. Abdou-Sabet, Y.L. Wang, and E.F. Chu, Paper No. 19, presented at the 128th National Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Cleveland, Ohio (October 3, 1985).
11. J.G. Wallace, in *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, B.M. Walker and C.P. Rader (eds.), Van Nostrand Reinhold Co., New York, 2nd Ed., 1988, Ch. 5.
12. (a) P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 576.
(b) G. Kraus, *Rubber Chem Technol.*, 30, 928 (1957).
13. S. Abdou-Sabet, R.C. Puydak, and C.P. Rader, *Rubber Chem. and Technol.*, 69, 476 (1996).
14. S. Abdou-Sabet and R. Patel, *Rubber Chem. and Technol.*, 64, 769 (1991).
15. (a) W. Hofmann, *Vulcanization and Vulcanizing Agents*, Maclaren and Sons Ltd., London, 1967, p. 212.
(b) W. Hofmann, *Vulcanization and Vulcanizing Agents*, Maclaren and Sons Ltd., London, 1967, p. 306.
16. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 21, John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 460.
17. (a) K. Youckura and S. Shimono, U.S. Patent 4,785,045 (1988).
(b) A. Madsuda, S. Shimizu, and S. Abe, U.S. Patent 4,247,652 (1981).
18. A. Giller, *Kant. Gummi Kunstst.*, 19, 188 (1966).
19. J.D. Uempleby, U.S. Patent 4,803,244 (1989).
20. J.A. Chandler, E. Audrey, and M. Glauert, *X-Ray Microanalysis with the Electron Microscope*, Elsevier Publishing, Amsterdam, 1977, Ch. 5.
21. (a) G.W. Aygeropoulos, F.C. Weissert, G.G.A. Bohm, and P.H. Biddison, *Rubber Chem. Technol.*, 49, 93 (1976).
(b) J. Yin, E. Zhou, G. Jinn, F. Ji, and D. Huang, *Scientia Sinica*, 29, 1233 (1986).
(c) J. Karger-Kocsis, A. Kallo, and U.N. Kuliznev, *Polymer*, 25, 279 (1984).
22. D. Romanini, E. Garagnani, and E. Marchetti. Paper presented at the International Symposium on New Polymeric Materials, organized by the European Physical Society (Macro-molecular Section), Naples, Italy, June 9–13, 1986.
23. D.J. Elliot and A.J. Tinker, "Blends of Natural Rubber and Thermoplastics," in *Natural Rubber Science and Technology*, A.D. Roberts (ed.), Oxford University Press, Oxford, 1988.
24. M.D. Ellul, J. Patel, and A.J. Tinker, *Rubber Chem. Technol.*, 68, 573, 1995.
25. (a) S. Datta and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 28, 5465 (1993).

- (b) D.J. Lohse, S. Datta, and E.N. Kresge, *Macromolecules*, 24, 561 (1991).
26. S. Abdou-Sabet, Unpublished work at Advanced Elastomer Systems.
27. M.D. Ellul, U.S. Patent 5,290,886 (1994).
28. H. Schepres et. al., WO 97/39059, International Patent Application 1997.
29. *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, C.A. Harper (ed.), 2nd Ed., McGraw-Hill, 1992.
30. (a) K.W. Powers and H.C. Wang, U.S. Patent 5,162,445 (1992).
(b) K.W. Powers and H.C. Wang, *Elastomerics*, Jan. 1992.
(c) H.C. Wang and K.W. Powers, *Elastomerics*, Feb. 1992.
31. (a) K.W. McKay, F.J. Timmers, and E.R. Feig, WO 96/07681 (PCT application 1996).
- (b) Y.W. Cheung and M.J. Guest, "Structure, Thermal Transitions and Mechanical Properties of Ethylene/Styrene Copolymers," in *Proceedings of Antec '96*, New Orleans, 1996.
32. N. Tshihara, *Macromol. Symp.*, 89, 553–562 (1995).
33. A.Y. Coran, R. Patel, and D. Williams, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 116 (1982).
34. R. Patel, U.S. Patent 4,555,546 (1985).
35. (a) S. Wu, *J. Phys. Chem.*, 72, 3332 (1968).
(b) J.L. Gardon, *J. Phys. Chem.*, 67, 1935 (1965).
(c) G.I. Crocker, *Rubber Chem. Technol.*, 42, 30 (1969).
36. W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, 43, 1 (1964).
37. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1980.
38. D.J. Synnott, D.F. Sheridan, and E.G. Kontos, in *Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends*, S.K. De and A.K. Bhowmick (eds.), Ellis Harwood, New York, 1990, Ch. 5.
39. G.E. O'Connor and M.A. Fath, *Rubber World*, 25 (December 1991); *ibid.*, 26 (January 1982).
40. T. Burton, J.L. Delanaye, and C.P. Rader, *Rubber & Plastics News*, December 12, 1988, p. 22; *ibid* December 16, 1988, p. 16.
41. D.J. Elliott, in *Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends*, S.K. De and A.K. Bhowmick (eds.), Ellis Harwood, New York, 1990, p. 71.
42. N. Roy Choudhury and A.K. Bhowmick, *J. Mat. Sci.*, 25, 161 (1990).
43. (a) N. Roy Choudhury and A.K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1091 (1989).
(b) N. Roy Choudhury and A.K. Bhowmick, *J. Mat. Sci.*, 23, 2187 (1988).
44. (a) D.J. Elliott, in *Development in Rubber Technology*, Vol. 3, A.J. Whelan and K.S. Lee (eds.), Applied Science, London, 1982.
(b) N. Roy Choudhury and A.K. Bhowmick, *Polym. Degrad. Stab.*, 25, 39 (1989).
45. (a) S. Akhtar, P.P. De, and S.K. De, *Mater. Chem. and Phys.*, 12, 235 (1985).
(b) S. Akhtar, D. Setua, P.P. De, and S.K. De, *Polym. Degrad. and Stab.*, 10, 299 (1985).
46. D.J. Angier and W.F. Watson, *Trans. Instn. Rubb. Ind.*, 33, 22 (1957).
47. A.Y. Coran and R. Patel, U.S. Patent 4,271,049, 1981.
48. A.J. Tinker, R.D. Icenogle, and I. Whittle, *Rubber World*, 199(6), 25 (1989).
49. (a) D.J. Elliott, "Natural Rubber Systems," in *Developments in Rubber Technology* 3, A. Whelan and K.S. Lee (eds.), Applied Science, London and New York, 1982.
(b) D.S. Campbell, D.J. Elliott, and M.A. Wheelans, *NR Technol.*, 9(2), 21 (1978).
50. C.S.L. Baker, D. Barnard, and M. Porter, *Kautsch. Gummi. Kunst.*, 26(12), 540 (1973).

51. D.J. Elliott and B.K. Tidd, *Prog. of Rubber Technol.*, 37, 83 (1973/4).
52. M.D. Ellul and D.R. Hazelton, *Rubber Chem. Technol.*, 67, 582 (1994).
53. C.L. Riddiford and A.J. Tinker, Paper No. 33 presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Washington, DC, October 9–12, 1990; abstract in *Rubber Chem. Technol.*, 64, 124 (1991).
54. (a) H.C. Wang, K.W. Powers, R.C. Puydak, and N.R. Dharamarajan, U.S. Patent 5,013,793 (1991).
 (b) T. Ouhadi and D.S.T. Wang, "Development of Low Gas Permeable Thermoplastic Elastomers and Their Applications," *The Europe '91 Fifth International Conference on Thermoplastic Elastomer Markets and Products*, October 22–23, 1991.
 (c) A.Y. Coran and R.P. Patel, U.S. Patent 4,130,534 (1978).
 (d) R.C. Puydak and D.R. Hazelton, *Plast. Eng.*, 37, 9 (1988).
55. (a) K.W. Powers and H.C. Wang, U.S. Patent 5,162,445 (1992).
 (b) K.W. Powers and H.C. Wang, *Elastomerics*, Jan. 1992.
 (c) H.C. Wang and K.W. Powers, *Elastomerics*, Feb. 1992.
56. (a) R.C. Puydak, D.R. Hazelton, and T. Ouhadi, U.S. Patent 5,073,597 (1991).
 (b) R.P. Patel and S. Abdou-Sabet, U.S. Patent 5,621,045 (1997).
57. (a) D.R. Paul, in *Polymer Blends*, Vol. 2, D.R. Paul and S. Newman (eds.), Academic Press, New York, 1978, Ch. 12.
 (b) S. Wu, *Polymer Interface Adhesion*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.
 (c) A. Zigman, *Adv. Chem. Ser.*, 43, 1 (1964).
58. A.Y. Coran, R.P. Patel, and D. Williams-Headd, *Rubber Chem. Technol.*, 58, 1014 (1985).
59. C.P. Rader, in *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, 2nd Ed., B.M. Walker and C.P. Rader (eds.), Van-Nostrand Reinhold Co., New York, 1988, Ch. 4.
60. R.P. Patel, U.S. Patent 4,654,402 (1987).
61. B.E. Epstein, U.S. Patent 4,174,358 (1979).
62. E.J. Olivier, U.S. Patents 5,003,003 (1991) and 5,525,668 (1996).
63. (a) A.J. Moffet and M.E.J. Dekkers, *Polym. Sci. Eng.*, 32, 1 (1992).
 (b) J.R. Campbell, F.F. Khouri, S.Y. Hobbs, T.J. Shea, and A.J. Moffett, *Polym. Prepts., American Chemical Society*, 34(2), 846 (1993).
64. K. Venkataswamy, U.S. Patent 5,574,105 (1996).
65. (a) R. Patel, U.S. Patent 5,300,573 (1994).
 (b) K. Venkataswamy, U.S. Patent 5,523,530 (1996).
66. T. Ouhadi, K.S. Shen, and S. Abdou-Sabet, *Plast. Eng.*, 37 (August 1996).
67. L.A. Goettler, J.R. Richwine, and F.J. Wille, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 1448 (1982).
68. D.J. Elliott and A.J. Tinker, "Thermoplastic Natural Rubber Blends," in *Proceedings of the International Rubber Conference 1985*, Kuala Lumpur, Vol. 11, J.C. Rajarao and L.L. Amin (eds.), RRIM, Kuala Lumpur, 1986.
69. (a) H. Tanaka and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 949 (1980).
 (b) V.M. Lobe and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 617 (1979).
70. Z. Krulis and I. Fortelny, *Eur. Polym. J.*, 33, 513 (1997).
71. R.E. Medsker, D.R. Hazelton, G.W. Gilbertson, and J.E. Pfeiffer, "New Non-Hygroscopic UV Resistant Thermoplastic Vulcanizates for Extrusion," *SPE-ANTEC 97*, Toronto, Canada, May 1997.

36. Рециклинг полимерных смесей

Томас С. Эллис

I. Введение

Существует растущее политическое и экономическое осознание необходимости рассматривать рециклинг как составную часть более крупной задачи по осуществлению разработок и производства в контексте экологической перспективы. Термины *рециклинг*, *повторно использованный*, *допускающий повторное использование* (хотя они, в основном, применяются по отношению к утилизации для использования отходов материалов) принимают различный смысл в зависимости от контекста, в котором они употребляются. Например, имеются административные определения, основанные на критерии состава, которые позволяют называть материал *повторно использованным*, если он содержит как минимум 25% по весу отходов использованных изделий, тогда как остальная его доля состоит из переработанного, *первичного*, материала. Подобным образом *допускающий повторное использование* материал был определен Федеральной комиссией по торговле США как материал, который должен допускать переработку, которая *в настоящее время осуществляется и широко доступна*; то есть фактический рециклинг материала должен быть устоявшейся промышленной технологией. Однако повторное использование полимерного мусора, который обычно называют «обрезки», то есть возникающего как побочный продукт литья или экструзионного процесса, не классифицируется как *рециклинг*, если обрезки возвращаются непосредственно в загружаемый материал. Также материалы этого сорта не классифицируются как *допускающие повторное использование* согласно тому, что считается хорошей практикой ведения хозяйства.

К несчастью, ни одно из этих более точных определений не отвечает требованиям материаловедения по способности к восстановлению. Это касается рециклинга как основного предмета этой статьи и, следовательно, любое упоминание здесь способности к восстановлению подразумевает целостность материала, которая упрощает выделение материала из потока отходов, например, со свалки, в практическое применение. Касаясь ряда положений, которые могут способствовать этому извле-

чению, в нескольких недавних книгах [1, 2] представлены превосходные отчеты о возможных способах и успехах рециклинга пластических материалов как из относительно чистых, так и случайно перемешанных потоках отходов неизвестного содержания и состава, включая материалы, относящиеся к твердому городскому мусору. Однако эта глава ограничивается рассмотрением рециклинга промышленных термопластических смесей и сплавов, а также неразделимых полимерных смесей, производимых переработкой расплава и сборочными операциями, то есть изготовленных по предварительному замыслу или сконструированных.

Восстановленный материал не должен обладать свойствами, присущими исходному полимеру. Свойства восстановленных смесей должны отвечать лишь требованиям для выбранного применения. Наконец, случайные и неконтролируемые смеси полимеров обычно имеют плохие механические, оптические и поверхностные свойства по сравнению с их чистыми составляющими, и их обычно описывают как несовместимые. Совместимость часто плохо определена в количественных выражениях, что, порой, приводит к разночтениям; однако здесь мы будем подразумевать под совместимостью способность двух и более полимеров быть переработанными с помощью доступной ныне технологии в единый материал, набор свойств которого считается приемлемым для нормального использования. Хотя слово несовместимость обычно оставляют для обозначения взаимонерастворимых смесей, совместимость в этом смысле может иметь место как во взаиморастворимых, так и во взаимонерастворимых смесях.

Многие из термодинамических и технологических проблем, которые приходится рассматривать при создании смеси или сплава, имеют равным образом отношение к рециклингу полимерных смесей; однако существуют дополнительные трудности, которые следует принимать во внимание при рециклинге. Если не делать различия между рециклингом по истечении срока службы (ИСС) и восстановлением или утилизацией во время производства, то наиболее важным вопросом, который определяет рециклинг термопластов и их смесей, является выносливость составляющих и морфология, необходимая для устойчивости к термической, окислительной и механо-химической деструкции во время повторяющихся операций переработки. Следует учесть дополнительное влияние долговременной деградации в рабочей среде и загрязнение другими материалами, такими как покрытия, краски и поглощенные жидкости; эти факторы имеют такое же отношение к способности к восстановлению однокомпонентных материалов.

II. Смеси и сплавы

Многие широкоиспользуемые термопласты являются фактически смесями или смесевыми полимерными системами значительной сложности; свыше 30% по весу от общего потребления полимеров находились, как известно, в виде сплавов или смесей [3]. Например, смеси поликарбоната и акрилонитрил-бутадиен-стирола (ПК-АБС) составлены из трех различных полимеров. Растущие требования к улучшенным свойствам, таким как жесткость, пластичность и ударная прочность, стиму-

лируют значительное развитие улучшенных материалов, которое может достигаться смешением или сплавлением полимеров. Это может быть выполнено созданием химического взаимодействия между составляющими и/или контролем морфологии и состава во время смешения. К сожалению, введение нескольких компонентов и компатибилизирующих систем может вызвать повышенную склонность к деструкции (например, химическое взаимодействие между компонентами) и нестабильность морфологии при экспозиции многократным (и, следовательно, вредоносным) тепловым обработкам, которые могут иметь место при рециклинге. Эти нежелательные процессы являются, разумеется, дополнением к обычной термодеструкции и снижению молекулярного веса, которые следует ожидать при переработке расплавов.

А. Стабильность модификаторов, повышающих ударную прочность

Составы с модификаторами, повышающими стойкость к удару (далее «ударные модификаторы»), возможно, представляют наиболее распространенные многокомпонентные системы. Сопротивление трещинообразованию и повышенная ударная вязкость входят в число наиболее ценных атрибутов полимерных материалов. Соответственно, морфологическая и термическая стабильность каучуковых добавок является первостепенным требованием для рециклинга. Полибутадиен (ПБ) обеспечивает великолепные низкотемпературные ударные свойства, однако двойные углерод-углеродные связи особенно восприимчивы к термической и окислительной деструкции [4]. При этом каучук деструктирует и сшивается, что снижает его эффективность как ударного модификатора и может вести к увеличению вязкости и трудностям в переработке.

Стойкость термопластов АБС к многократной переработке (до пяти циклов) весьма высока благодаря относительно низким технологическим температурам (220 °С); однако известно о небольшой потере ударной прочности, которую связывают с деструкцией полибутадиена [5]. Сплавы ПК–АБС, в которых ПК образует матрицу, требуют более высокой температуры при переработке, чем АБС, и поэтому они более подвержены термодеструкции. Было найдено [6], что смесь ПК–АБС, прошедшая четыре-пять циклов литья под давлением испытывает значительную потерю механических свойств, сопровождаемую увеличением вязкости расплава. Вновь сшивание и окисление каучуковой фазы были названы главными причинами наблюдаемых изменений.

Деструкция АБС под действием окружающей среды и фотоокисления оказывает такой же эффект на ПБ. Материалы, находившиеся вне помещения до 10 лет, проявляли, по данным термического анализа, значительное увеличение T_g компонента ПБ [7]. Самые большие изменения происходили на поверхности отливок; был предложен полуколичественный метод измерения степени деструкции на основе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Образцы, находившиеся на солнечном свете в течение 6 лет, проявили уменьшение ударной вязкости; однако измельчение и переработка расплава состаренного полимера не производились,

так что трудно было оценить влияние экспозиции на солнце на возможность восстановления этих материалов. Если деструкция ограничивается поверхностным слоем, суммарный эффект воздействия окружающей среды и фотоокисления на объемные свойства восстановленного АБС может быть минимальным.

Сочетание жесткости (в особенности под действием высокой температуры) и стойкости к растворителям, присущей сплавам полиамидов, например, ПА-66 с поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксидом (ПФО), стимулировало масштабные промышленные разработки этих материалов. Однако термодинамическая несовместимость полиамидов и ПФО потребовала включения привитого сополимера, содержащего два полимерных скелета, необходимых для получения желаемой морфологии и достаточной адгезии между двумя полимерами [8, 9]. Включение этого привитого сополимера выполнялось *in situ* реакционной экструзией ПФО, модифицированного малеиновым ангидридом, который реагирует с концевыми группами полиамида (глава 17). Введенные небольшие количества (2–10 %вес.) сополимера стирол-малеиновый ангидрид (СМА), содержащего 8 %вес. МА, также могут выполнять эту функцию [10].

Сплав полиамида и ПФО имеет приблизительный состав 50:50 по весу; однако полиамид образует непрерывную фазу, содержащую выраженную дисперсную ПФО фазу. Сопротивление ударному воздействию и трещинообразованию было предметом подробного изучения, и включение эластомерного модификатора, как правило, в форме блок-сополимера полистирола (ПС) и каучукоподобного углеводородного полимера (например, полибутадиена (ПБ)) было признано необходимым [11]. Конечный сплав — это сложное соединение четырех различных полимерных скелетов и вспомогательных стабилизаторов. Изображение одного такого сплава, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показано на рис. 36.1. Взаимная растворимость ПС и ПФО втягивает сополимер СБС в фазу ПФО, что ведет также к небольшому уменьшению (на 20 °С) T_g компонента ПФО. Окрашивание тетраоксидом осмия обнаруживает каучуковую фазу в виде черных «высыпаний» в частицах ПФО, диаметр которых составляет примерно 0,5–2,5 мкм [13].

Относительно высокие температуры (≥ 280 °С), необходимые для переработки этих модифицированных ПБ сплавов, в сочетании с агрессивной или повторной обработкой вели к значительной потере ударной прочности, которая могла быть связана с деструкцией ПБ [12, 13]. Агрессивная переработка состояла в том, что материал оставался в цилиндре машины для литья под давлением в течение длительных периодов времени (например, 20 минут), а повторная переработка включала многократные циклы литья под давлением и экструзии. Ударная вязкость в испытаниях с надрезом и при использовании метода быстрого (5 миль/час) удара заостренным стержнем значительно снижалась. На рис. 36.2 показаны некоторые из этих результатов. Подобные результаты были получены, когда материал подвергался многократным экструзиям и длительной задержке в литьевой машине. Напротив, агрессивная переработка гомополимера ПА-66, содержащего предельный и, следовательно, термически стабильный ударный модификатор, не привела к таким потерям в ударной вязкости.

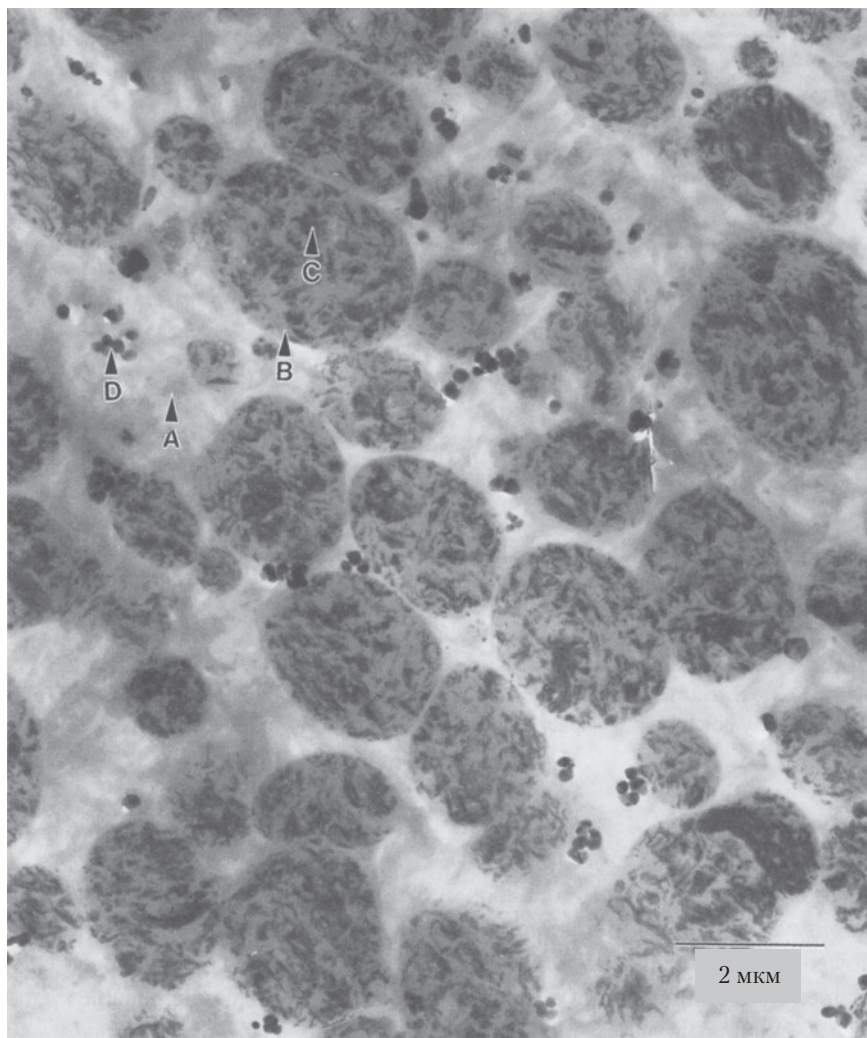


Рис. 36.1. Микрофотография с просвечивающего электронного микроскопа промышленного сплава ПА-66–ПФО, окрашенного тетраоксидом осмия. А — матрица ПА-66; В — ПФО; С — эластомер СБС; D — пигмент углеродная сажа–диоксид титана

Метод ПЭМ не смог выявить значительных морфологических изменений в каучуковой фазе, и корреляция между потерей ударной прочности и деструкцией ПБ была установлена с помощью ЯМР и термического анализа. Метод ЯМР дает полуколичественную меру молекулярной подвижности эластомера. Полученные результаты также показаны на рис. 36.2. Твердотельный ЯМР-эксперимент включал последовательность импульсов 90° эха Хана, которая производила сигнал двойного экспоненциального затухания свободной индукции (FID) от жестких (в стекле)

и подвижных (в каучуке) протонов. Доля сигнала от подвижных протонов была определена интегрированием абсолютного сигнала спектра. Калибровка, проведенная по эталонам с известным содержанием каучука, позволила оценить содержание подвижного каучука в величинах %вес. Полученные данные были полуколичественными; однако это простой, надежный метод оценки состояния модификатора ПБ в материале и, в принципе, он может применяться для смеси или сплава.

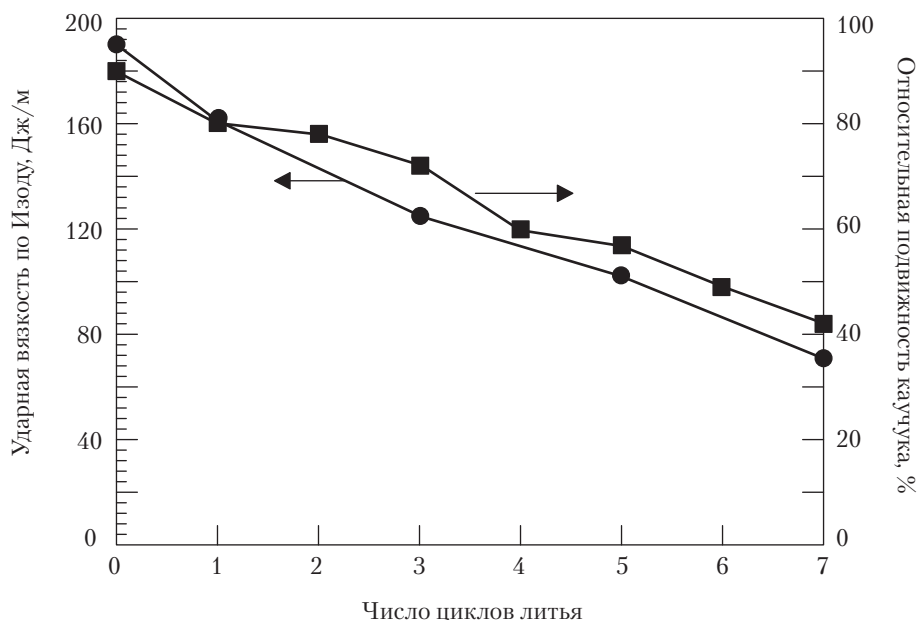


Рис. 36.2. Влияние многократного литья под давлением на ударную вязкость сплава ПА-66–ПФО по результатам испытаний по Изоду с надрезом и по «подвижности» полибутадиена, измеренной методом ЯМР

Динамический механический анализ (ДМА) материалов, подвергнутых такой же многократной переработке, также позволил выявить сдвиг в сторону высоких температур пика потерь от T_g , связанной с фазой ПБ (рис. 36.3). β -релаксация ПА-66 прикрывает релаксационный максимум, связанный с фазой ПБ; однако после семи циклов экструзий формирование дополнительного пика потерь при высоких температурах становится хорошо заметным. Этот результат также находится в согласии с упомянутым выше наблюдением, касающимся деструкции ПБ в полимерах АБС [7]. Очевидно, что применение модификаторов на основе ПБ в сплавах, требующих относительно высоких температур переработки, может оказывать вредное влияние на способность материала к восстановлению. Замена ПБ на предельный каучук является простым средством, и сплавы ПА-66–ПФО, которые модифицировались именно таким путем, легко доступны.

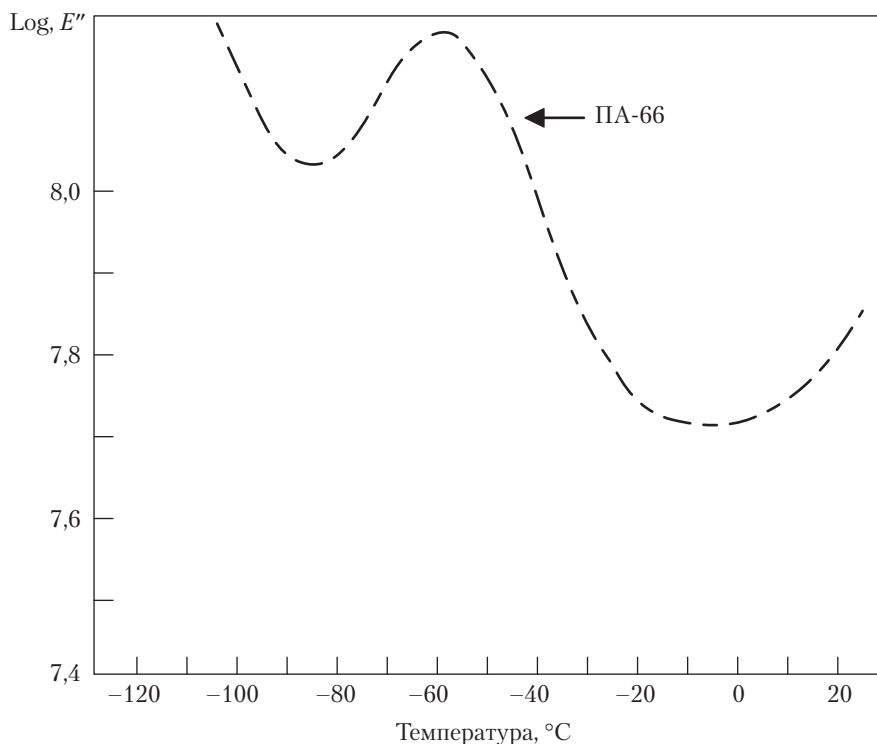


Рис. 36.3. Динамические механические потери ($\log E''$), измеренные при 1 Гц, для сплава ПА-66–ПФО, подвергнутого нулю, одной, двум, четырем и семи циклам экструзии. Гомополимер ПА-66 показан для сравнения

Б. Стабильность морфологии

Коалесценция частиц в многофазном сплаве, если она не предотвращается и не стабилизируется, ухудшает свойства сплава. Химическое взаимодействие через границу раздела фаз или введение компатибилизатора способствует предотвращению этого эффекта; однако длительное тепловое воздействие на сплав может вызывать нестабильность из-за термического распада вещества компатибилизатора. В случае компатибилизации на основе малеинового ангидрида некоторые вещества, образующиеся в результате химической реакции с функциональными группами (амином или гидроксильной), также могут быть восприимчивыми к гидролизу.

Распространенная термическая деструкция сплавов ПА–ПФО также была связана с агломерацией частиц ПФО, и она сопровождалась переходом к хрупкому разрушению [13]. Отделение этого процесса от эффектов деструкции эластомерно-го модификатора было продемонстрировано на составах, содержащих полностью

предельный каучуковый модификатор, который не проявлял деструкции. Распад морфологии лучше всего виден на микрофотографиях, полученных методом ПЭМ (пример показан на рис. 36.4) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

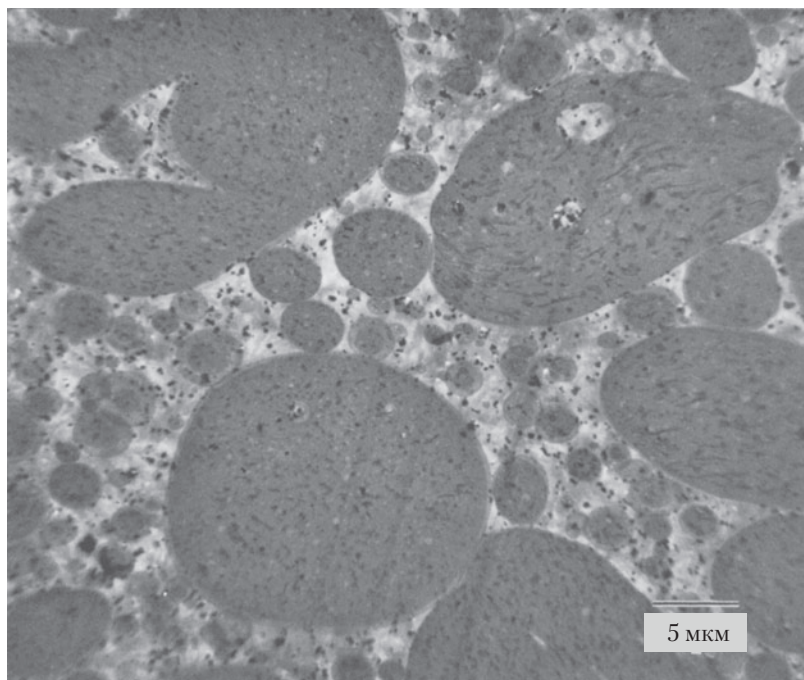


Рис. 36.4. Микрофотография с просвечивающего электронного микроскопа сплава ПА-66–ПФО после нахождения в машине для литья под давлением при технологической температуре 280 °С в течение 20 минут

На этой микрофотографии сплав содержит термически стабильный каучуковый модификатор, и распад компатибилизатора, по-видимому, вызвал образование крупных доменов ПФО, нерегулярных по форме и имеющих диаметр до 15–20 мкм (ср. с рис. 36.1). СЭМ травленных растворителем микротомных поверхностей также использовалась для полуколичественной оценки изменения распределения частиц по размерам, вызванного агломерацией частиц [13].

Присутствие и состояние вещества компатибилизатора остаются среди наиболее труднодоступных для измерений характеристик смесей, изготовленных реакционной технологией. Патентный характер технологии сплавов и составов смесей создает дополнительные трудности. Образование ковалентных связей между молекулами различных полимеров обычно косвенно подтверждается микроскопическими или реологическими исследованиями, а также измерениями механических свойств. В случае сплава ПА-66–ПФО последовательная экстракция растворите-

лями в сочетании с инфракрасной спектроскопией была найдена эффективной методикой для подтверждения факта и химической природы реакционной компатибилизации [9].

Образование компатибилизатора во время реакционной экструзии может быть выявлено по микрофотографиям ПЭМ, как показано на рис. 36.5. Этот рисунок представляет ультрамикротомный срез образца после вымачивания в толуоле для удаления всего растворимого ПФО. Хотя видимая морфология не просматривается через весь образец и потому не является представлением образца в целом, можно думать, что волокнистый материал между полостями, где находился ПФО, — это сополимер ПА-66–ПФО, который не был удален погружением в толуол. С другой стороны, подобное исследование несовместимого сплава не может выявить этот тип межфазного материала, и смесь проявляет хорошо определяемые межфазные области. В целом, трудно подтвердить присутствие компатибилизатора на межфазной границе, и пример, показанный на рис. 36.5, возможно, связан с искажающей картину высокой локальной концентрацией межфазного сополимерного материала.

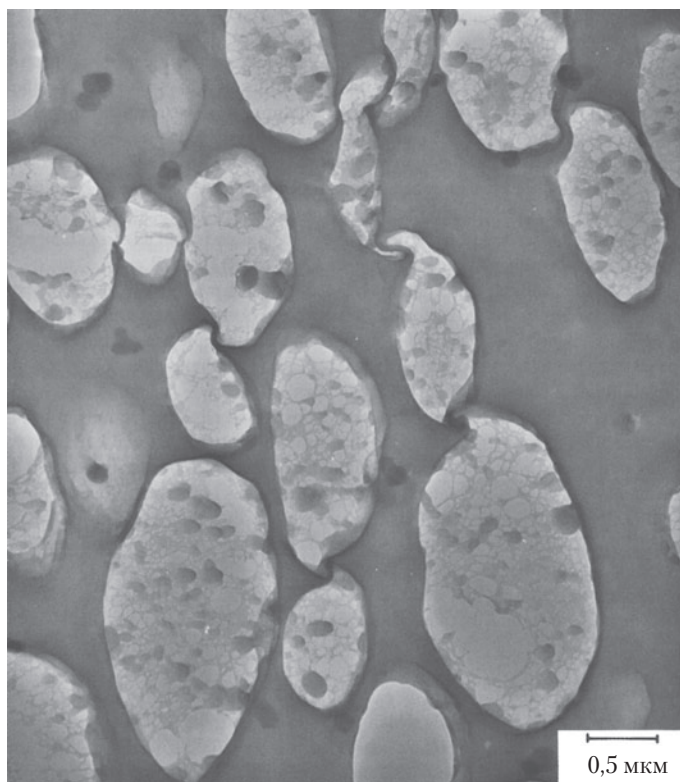


Рис. 36.5. Микрофотография с просвечивающего электронного микроскопа образца сплава ПА-66–ПФО в виде ультрамикротомного среза, обработанного толуолом для удаления фазы ПФО

В. Химическая реакционность

Смеси двух полиэфиров, ПБТ и ПК, представляют значительную долю всех промышленно изготавливаемых смесей. Частичная взаимная растворимость ПБТ и ПК является существенным фактором, который позволяет формировать совместимые смеси, сохраняя полезный кристаллический характер ПБТ. К сожалению, этот уникальный баланс может быть разрушен химическими реакциями между компонентами, например, трансэтерификацией, что ведет к образованию блок-сополимеров и, следовательно, снижает температуру плавления и кристалличность. Поэтому необходима химическая стабилизация для подавления трансреакций. Этот предмет широко исследовался ввиду глубоких и часто вредных изменений в свойствах, которые сопровождают трансреакцию (см. главу 14) [14, 15].

Имеется мало общедоступной информации о способности этих сплавов выдерживать длительную термическую нагрузку в форме повторных переработок; однако известно, что смеси ПБТ–ПК стремятся к деструкции, если отсутствует надлежащий контроль технологических параметров. В нескольких ранних работах [16, 17] изучались эксплуатационная надежность и способность к восстановлению промышленной смеси ПБТ–ПК, которая производилась компанией *General Electric Co.* под названием *Xenoy*, и были обнаружены увеличение вязкости, небольшое ухудшение свойств на растяжение и низкотемпературная ударная прочность после того, как материал экструдировался до трех раз. Авторы связали эти изменения с реакционными взаимодействиями между составляющими, которые оценивались по результатам наблюдений за изменениями термических свойств (температуры плавления и теплоты плавления) и экстракцией растворителями. Смесей ПБТ–ПК также содержат эластомерные модификаторы на основе ПБ, которые могут деструктировать при многократных переработках в расплаве, о чем говорилось выше.

Химическая деструкция, ведущая к уменьшению молекулярного веса, является серьезным препятствием для рециклинга, потому что эта деструкция затрудняет (если не делает невозможным) выполнение дальнейших корректирующих действий. Например, все полиэфиры и ПК восприимчивы к гидролизу, который вызывает снижение молекулярного веса. Сушка перед переработкой в расплаве необходима. Длительная гидролитическая деструкция в окружающей среде смесей ПБТ–ПК, используемых для производства автомобильных бамперов, ведет, как сообщалось [18, 19], к значительному снижению ударной вязкости. После пяти лет службы в регионе с высокой естественной влажностью ударная вязкость этих смесей уменьшалась до 500–600 Дж/м по сравнению с 790 Дж/м для только что отлитых образцов. Свойства восстановленных материалов, в которые входили краска и клеи, были даже хуже.

Г. Восстановление

Перспектива восстановления деструктированных или разрушенных материалов, как и модификация материала смешением или сплавлением с другим полиме-

ром или добавлением усиливающего наполнителя, является практически осуществимой задачей, которая всегда будет иметь экономическую привлекательность, поскольку в мусор идут отходы, которые могут быть восстановлены. Добавление подходящего ударного модификатора улучшает пластичность и ударную вязкость большинства полимеров или их смесей, но это обычно сопровождается уменьшением модуля на растяжение и прочности на растяжение. Модификация материала таким способом влечет дополнительные расходы, но это может быть предпочтительней, чем отправление материала на свалку.

Корректирующая модификация ударных свойств была достигнута добавлением 5–10 %вес. эластомера СБС в сплав ПА-66–ПФО, подвергнутый четырем циклам переработки, который демонстрировал потерю ударной прочности вследствие деструкции ПБ. Эластомер увеличил ударную вязкость по Изоду с надрезом с 30 до 90 Дж/м [20]. Подобные улучшения наблюдались в испытаниях с заостренным стержнем как при обычной температуре, так и при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Методы ПЭМ и ДМА показали, что при низких уровнях (2–5 %вес.) модифицирующей добавки она сравнительно хорошо диспергировалась в фазу ПФО, но при высоких уровнях (10 %вес.) дисперсия была неравномерной и можно было видеть большие частички эластомера.

Хотя упрочнение каучуком сплавов ПА-66–ПФО обычно осуществляется добавлением модификаторов, находящихся в фазе ПФО, присутствие каучука в любой фазе приводит к составам с адекватной стойкостью к удару [21]. Соответственно, модификация сплава посредством ударно-модифицированного ПА-66 может также играть роль эффективной стратегии восстановления. Подобным образом сплав, который был найден не отвечающим определенным требованиям из-за распада компатибилизатора, может быть восстановлен путем дополнительного смешения и компатибилизации с помощью, например, сополимеров стирола с малеиновым ангидридом.

III. Рециклинг промышленных полимерных смесей

Извлечение чистых полимеров из отходов является наиболее важной экономической предпосылкой для успешного рециклинга. Технологии разделения материалов продолжают поставлять наиболее ценный восстановленный материал, и они должны рассматриваться как предпочтительный вариант рециклинга. В настоящее время значительные усилия направлены на разделение и выделение чистых фракций из смешанных отходов; с этой целью используются сложные механические методы, такие как сольватация, флотация, а также электростатическая и воздушно-вихревая («гидроциклон») технологии [2]. Тем не менее, существуют промышленное оборудование и процессы, в результате которых генерируются тесно перемешанные остатки, которые невозможно разделить с помощью указанных методов. Поэтому, если материал подлежит рециклингу, то рециклинг должен осуществляться с материалами в виде смесей. Процессы, производящие неразделяемые смеси, включают:

- совместное литье;
- поворотная форма и многокомпонентное литье под давлением;
- соэкструзия и ламинирование;
- сварка (фрикционный и термический методы);
- клеевые соединения и механическое сочленение.

Первые три из перечисленных выше процессов являются, фактически, процессами термоформования. Когда нет возможности изготовить многокомпонентную систему с помощью одних только процедур переработки в расплаве и вторичной сборки, включая сварку и механическое соединение, то результатом могут быть неразделимые смеси. Механическое измельчение, процессы физического разделения (а иногда и ручное разделение) могут оказаться эффективными в получении разумно очищенных, восстановимых материалов из таких смесей. Тем не менее, успешное разделение пока еще создает материалы, содержащие заметный уровень загрязнений (0–5 %вес.).

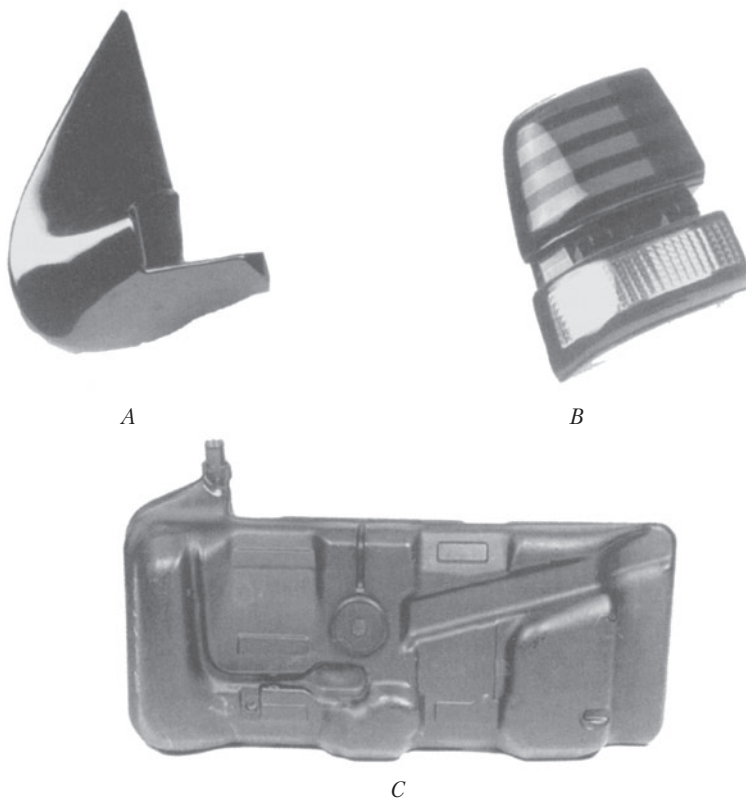


Рис. 36.6. Примеры деталей многокомпонентных автомобильных систем: (А) корпус зеркала, полученный совместным литьем под давлением (ПБТ–ПК–АБС); (В) крышка заднего фонаря (ПК–ПММА); (С) соэкструдированный многослойный топливный бак (ПЭВД–малеинизированный ЛПЭНД–сополимер этилена и винилового спирта)

Материалы и составы смесей, полученные в этих процессах, определяются критериями конструирования, а не совместимостью полимеров для целей последующего рециклинга. Положительной чертой отходов этого типа является хорошо определенный состав и содержание произведенных отходов; однако могут быть локальные и распространенные неоднородности состава, которые случайно варьируются, и которые очень трудно описать количественно. В некоторых случаях необходимо правильно определить полимеры в потоке отходов. Компьютеризованные экспресс-методы, основанные на инфракрасной спектроскопии, предоставляют наиболее надежное средство идентификации [2]; однако до настоящего времени остается множество проблем с идентификацией смесей.

Отходы автомобильной промышленности являются типичным и существенным источником смешанных термопластичных отходов, некоторые примеры отходов этого типа, возникающие в описанных выше промышленных процессах, показаны на рис. 36.6. Корпус зеркала, показанный на рис. 36.6, был произведен восстановлением отливки из ударно-модифицированной смеси ПБТ–ПК (в качестве оболочки) и АБС (в качестве сердечника). Следовательно, с учетом включенных ударных модификаторов эта конкретная деталь содержит пять различных неразделимых полимеров. Сопряженное формование часто предлагается как способ рециклинга, в котором восстановленный материал образует сердечник отливки. Крышка заднего фонаря на рис. 36.6 — это соединение ПК и ПММА в поворотной форме для литья под давлением. В этой единой операции сначала формируется рама из ПК; затем форма поворачивается, и заливаются под давлением линзы из ПММА, образующие прозрачный слой. Показанный на рис. 36.6 топливный бак — это результат со-экструзионно-раздувного формования шести слоев, включающих полиэтилен высокой плотности (ПЭВМ), Маленизированный линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНМ) и сополимер этилена с виниловым спиртом (*EvOH*), который обычно содержит 32 %мол. этилена.

А. Таблицы совместимости

Конструкторы и инженеры на производстве начинают осознавать потребность в специальном указании о совместимых материалах в конструкциях и, насколько возможно, минимизировать число различных полимеров, вводимых в изделие. Позитивная стратегия для оценки возможности рециклинга системы из смешанных полимеров, предполагаемой для производства на стадии конструирования, включает обращение к одной из появившихся ныне таблиц совместимости. Представительный пример такой таблицы показан на рис. 36.7; в таблице указана мера совместимости матрицы для полимерных пар. Большая часть пар, внесенных в таблицу, классифицируются как несовместимые, и часто между представителями класса материалов различие очень невелико, например, между полиамидами и АБС. Использование этих простых таблиц представляет хороший первый шаг в направлении эффективного рециклинга, который позволяет неспециалисту получить представление о проблемах, связанных с полимерными смесями. Однако краткость одностранич-

ного суммирования сложного предмета может вести к ошибкам при использовании, которое зависит от природы конкретных рассматриваемых компонентов. Некоторые исследования рециклинга смесей ПК–АБС и топливных баков из ПЭВД можно использовать, чтобы проиллюстрировать этот пункт.

	ПЭВП	ПЭВП	Сополимеры этилена	ПП	ЭПДМ	ПС	САН	АБС	ПВХ	ПА	ПК	ПММА	ПБТ	ПЭТ	СЭБС
ПЭВП	1														
Сополимеры этилена	1	1													
ПП	4	4	2												
ЭПДМ	4	4	3	1											
ПС	4	4	4	4	4										
САН	4	4	4	4	4	4									
АБС	4	4	4	4	4	4	1								
ПВХ	4	4	2	4	4	4	2	3							
ПА	4	4	1	4	1	4	4	4	4						
ПК	4	4	4	4	4	4	2	1	4	4					
ПММА	4	4	3	4	4	4	2	2	2	4	2				
ПБТ	4	4	2	4	4	4	4	2	4	4	1	4			
ПЭТ	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	1	4	2		
СЭБС	4	4	4	4	4	1	3	2	3	3	4	4	4	4	

1 = Отличная

2 = Хорошая

3 = Может быть хорошей,
но зависит от состава

4 = Плохая

Рис. 36.7. Пример таблицы совместимости, встречающейся в коммерческой литературе и каталогах

ПК и АБС обычно рассматриваются как совместимые материалы по причинам, изложенным в следующем разделе, и они, соответственно, именно так представлены в таблицах совместимости. В некоторых исследованиях [22, 23] было указано на удовлетворительный результат рециклинга смесей ПК–АБС независимо от состава смеси и химического состава сополимера стирол-акрилонитрила (САН), входящего в АБС. Некоторые материалы АБС, однако, содержат модифицирующие добавки, которые могут приводить к деструкции ПК во время переработки.

На рис. 36.8 можно видеть неприемлемую потерю ударной вязкости по испытаниям с заостренным стержнем восстановленной смеси ПК–АБС (АБС 2). Эта потеря происходит из-за присутствия модифицирующей добавки, так называемого лубриканта на основе жирных кислот, который вызывает деструкцию ПК и генерацию летучих продуктов при переработке расплава [22]. Испытания по Изоду с надрезом показывают такое же катастрофическое ухудшение функциональных свойств. Хотя уменьшение молекулярного веса также было отмечено, потеря ударной вязкости происходила, главным образом, благодаря пористости из-за газообразных продуктов деструкции. Рис. 36.6 также показывает, что ударные свойства смесей, содержащих АБС 1 (31 %вес. АН) и АБС 3 (24 %вес. АН), линейно зависят от состава даже несмотря на то, что имелось значительное различие в содержании АН. Присутствие антипиренов в АБС также создает препятствия для рециклинга смесей ПК–АБС различных составов [23]. Очевидно, что общее положение о совместимости смесей ПК–АБС не всегда справедливо.

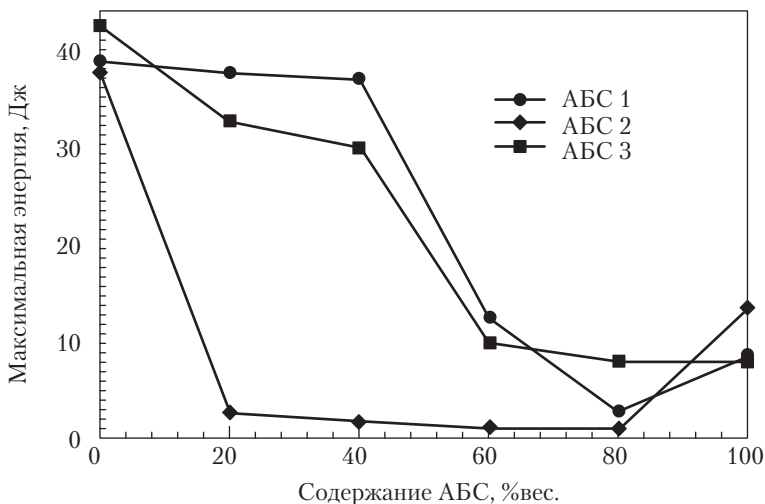


Рис. 36.8. Стойкость к удару по результатам испытаний с заостренным стержнем смесей ПК–АБС, содержащих АБС различного состава

Созэкструдированные многослойные пленки и контейнеры содержат полимеры, тщательно отобранные по параметрам химической стойкости и способности работать в качестве барьеров для проникновения жидкостей и газов. Они часто встречаются в пищевой упаковке; однако пример этих смесей, показанный на рис. 36.9, схематически представляет конструкцию автомобильного топливного бака из термопласта с высокими барьерными свойствами [24]. Структура типа «сэндвич» состоит, в основном, из ПЭВП (95 %вес.) и двух других полимеров — малеинизированного ЛПЭНП и барьерного полимера, которым может быть полиамид или сополимер этилен-виниловый спирт (*EvOH*). Малеинизированный ЛПЭНП, созда-

ющий адгезию посредством химической реакции с гидроксильными группами барьерного слоя, обычно называют «связующим» слоем, и, как считается, он способствует компатибилизации между ПЭВП и *EvOH* в повторно измельченном слое.

Смеси полиолефинов с сополимерами *EvOH* редко включают в таблицы совместимости, но химическое содержание этих двух полимеров предполагает очень низкую совместимость. Микрофотография ПЭМ (рис. 36.10) рециклированного слоя топливного бака, схематически показанного на рис. 36.9, показывает, что меньший компонент хорошо диспергирован. Присутствие полостей, из которых частицы *EvOH* были вырваны из матрицы во время приготовления образца, указывает на относительно низкую адгезию с матрицей ПЭВП. Тем не менее, свойства на растяжение и ударная вязкость ПЭВП оказались совершенно не чувствительными к присутствию *EvOH* [24]. В данном случае высокая пластичность ПЭВП придает стойкость к включению малых количеств (примерно 5 %вес.) того, что, по предположению, является несовместимым компонентом. Напротив, исследование смесей полипропилен–*EvOH* [25], содержащих большие количества *EvOH* (15–30 %вес.), показало более существенное уменьшение ударных свойств при концентрации *EvOH* 25 %вес. и выше. Это было объяснено принципиальной несовместимостью полимеров и возникновением ламинарной морфологии во время переработки.

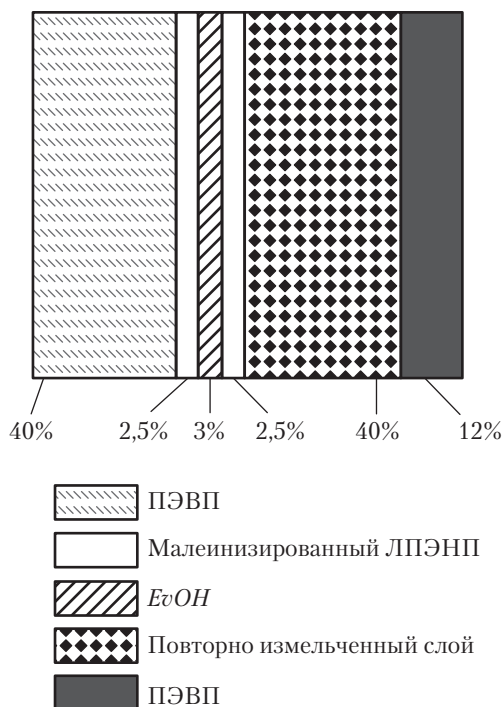


Рис. 36.9. Схематическое представление со-экструдированного многослойного топливного бака с высокими барьерными свойствами. Указан состав полимеров (%вес.)

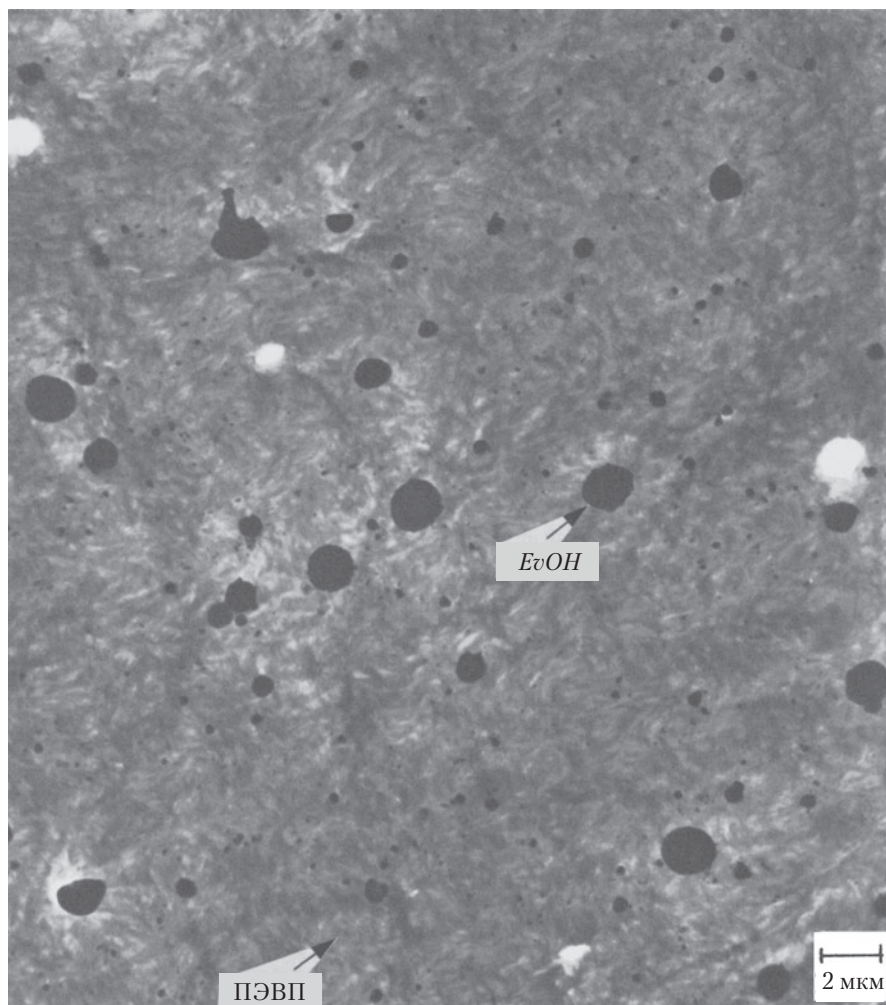


Рис. 36.10. Микрофотография с просвечивающего электронного микроскопа, полученная окрашиванием тетраоксидом рутения и показывающая морфологию повторно измельченного слоя топливного бака, схема которого показана на рис. 36.9

Б. Термодинамические особенности

В основе совместимости смесей ПК–АБС лежит умеренно малое, положительное термодинамическое взаимодействие между сополимерами ПК и САН [26]. Хотя сила взаимодействия зависит от содержания АН в сополимере, минимальное взаимодействие имеет место при концентрации АН примерно 22–24 %вес. Соответ-

ственно, когда состав матрицы САН находится в этом диапазоне, смеси ПК и АБС не требуют дополнительной компатибилизации, имеют хорошее ударное сопротивление и образуют широко распространенную промышленную смесь.

Рециклинг смесей ПК и ПММА привлек большое внимание ввиду использования ПК и ПММА в компонентах автомобильной светотехники. Одно только это применение дает 18 000 тонн материала в Северной Америке, который потенциально доступен для рециклинга из промышленных отходов и отслуживших автомобилей. ПК и ПММА также близки к взаимной растворимости [27], что указывает на перспективность совместимых смесей. При подходящей ударной модификации они могут образовывать сплавы с хорошим балансом свойств [22, 28]. Результаты ДМА смесей ПК–ПММА, показанные на рис. 36.11, демонстрируют сдвиг максимума $\tan \delta$ в обоих полимерах навстречу друг другу в смесях, обладающих некоторой степенью взаимной растворимости. Результаты, приведенные на этом рисунке, получены также для образца реального отслужившего автомобильного фонаря (обозначен R), в котором ПММА был главным компонентом (55 %вес.). Этот образец также содержал 5 %вес. ударного модификатора типа «ядро–оболочка», уменьшающего жесткость, что видно на рисунке. Уменьшение динамического модуля упругости $\log E'$ при увеличении содержания ПК находится в согласии с результатами измерений модуля растяжения. Желательная жесткость ПК при температурах до 140 °С, характеризующая $\log E'$ на рис. 36.11, может быть приближена к компромиссному значению в присутствии относительно малых количеств ПММА (25 %вес.).

Добавление лишь небольших количеств ПММА в ПК может привести к огромному влиянию на ударную вязкость образца с надрезом ПК [22], что можно видеть на рис. 36.12. Введение дефектов в виде малых включений ПММА создает чувствительность смеси к надрезу. ПК проявляет гораздо более низкую ударную вязкость при наличии очень тонкого надреза [28]. Напротив, ударная вязкость смесей, измеренная в ударных испытаниях с заостренным стержнем, существенно снижается, только когда ПММА присутствует в больших количествах (40–50 %вес.). Эти результаты показаны также на рис. 36.12, который подчеркивает важность использования более чем одного протокола испытаний для оценки ударного сопротивления рециклированных смесей. Применение инфракрасной спектроскопии и ДСК показало, что ПК и ПММА испытывают трансэтерификацию при температуре выше 200 °С [29]; однако отсутствуют сведения о последствиях этих эффектов в контексте многократной переработки смесей.

Как и в случае чистых материалов, модуль растяжения и прочность восстановленных смесей также имеют большое значение. На рис. 36.13 суммируется поведение смесей ПК–ПММА. Модуль растяжения этих смесей линейно зависит от состава, тогда как разрывная прочность проявляет отрицательное отклонение от линейности. Эти результаты типичны для поведения несовместимых бинарных смесей, однако в некоторых случаях модуль растяжения может возрастать до величин, превышающих значения, отвечающие линейной аддитивности, из-за ориентационных эффектов. Добавление 10–15 %вес. ударного модификатора ЭПДМ (акрилового, типа ядро–оболочка или с привитым САН) может значительно улучшить ударную вязкость по Изоду с надрезом (на 200–500 Дж/м для смесей, содержащих

до 55 %вес. ПК) [22, 28], что приводит к свойствам материала, характерным для промышленных смесей ПК–АБС. Такая модификация неизменно дает уменьшение модуля и прочности, что отражают экспериментальные точки на рис. 36.13.

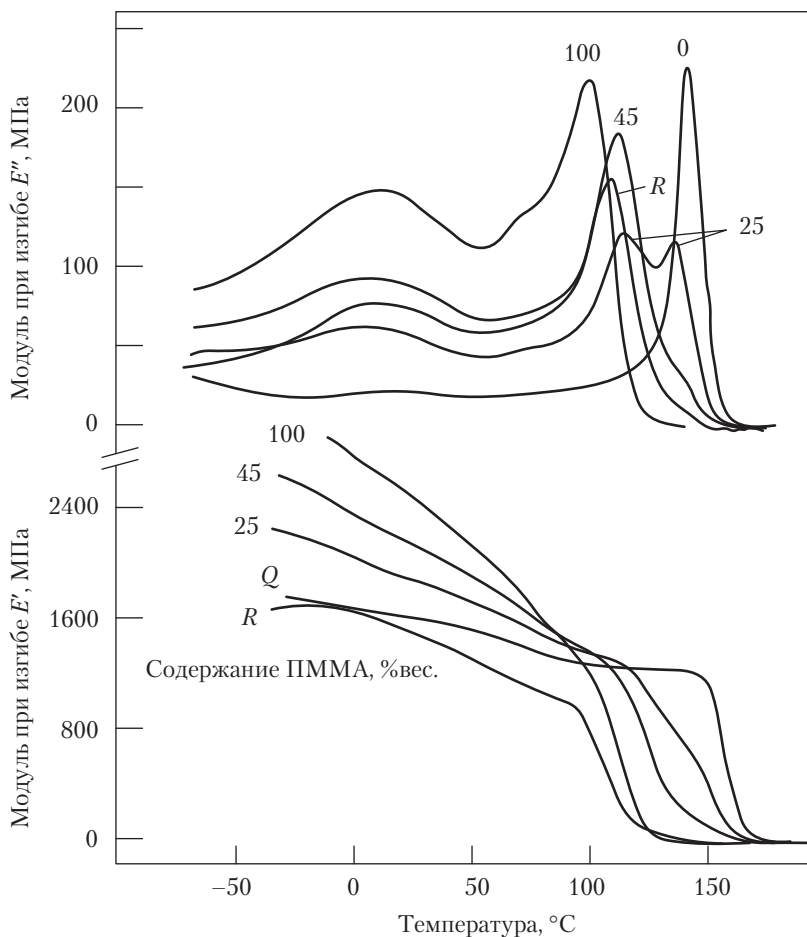


Рис. 36.11. Динамический механический модуль упругости $\log E'$ и модуль потерь $\log E''$, записанные при 1 Гц для смесей ПК и ПММА при различном содержании ПММА

Бинарные сочетания АБС и ПММА также изучались в контексте рециклинга [22]. Состав сополимера САН в АБС создает дополнительные сложности, связанные с тем, что полная взаимная растворимость с ПММА имеет место, когда содержание АН находится между 9 и 28 %вес. [30]. Некоторые полимеры АБС содержат сополимер с приблизительно 24 %вес. АН и поэтому образуют гомогенные смеси, тогда как другие полимеры АБС могут содержать более 30 %вес. АН и, соответственно, образуют гетерогенные смеси [22].

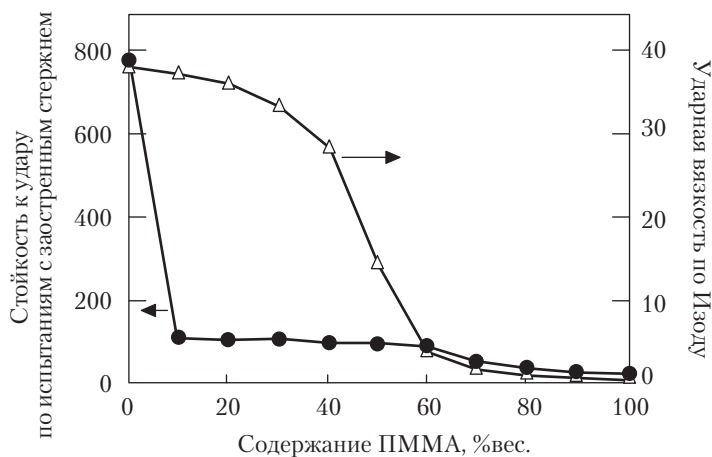


Рис. 36.12. Ударная вязкость по Изоду с надрезом и по испытаниям с заостренным стержнем смесей ПК–ПММА

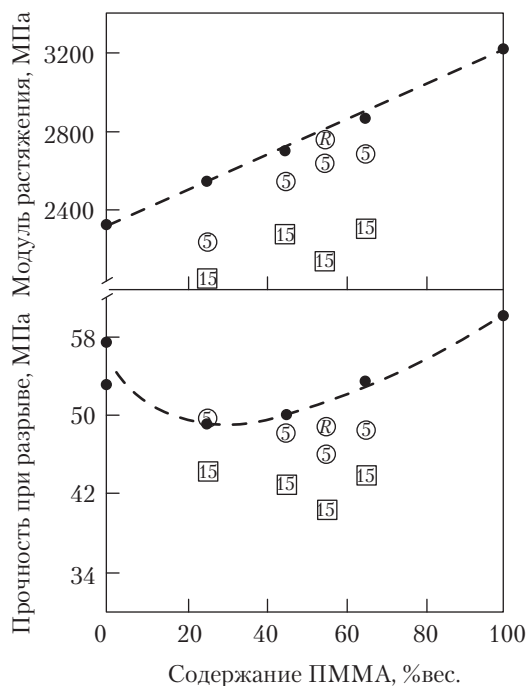


Рис. 36.13. Свойства при растяжении смесей ПК–ПММА (•). Также показаны данные для смесей, содержащих эластомерный ударный модификатор ЭПДМ с привитым САН с содержанием 5 и 15 %вес. Точки (®) были получены для восстановленной смеси, полученной из утилизированных автомобильных фонарей и содержащей 55 %вес. ПММА и 5 %вес. ударного модификатора ядро–оболочка

Взаиморастворимые и взаимонерастворимые смеси АБС и ПММА проявляют значительное различие в стойкости к удару в зависимости от состава [31]. Взаимонерастворимые смеси имеют выраженное отрицательное отклонение от линейности с 50% уменьшением ударной вязкости АБС как раз при 10 %вес. ПММА. Взаиморастворимые смеси проявляют почти линейную зависимость ударной вязкости от состава. Эти результаты были получены для материалов АБС, имеющих сильно различающееся содержание АН (21 и 35 %вес.). В другом исследовании [22] различия в фазовом поведении существенно сглаживались (рис. 36.14). Одна из взаимонерастворимых смесей демонстрировала падение ударной вязкости на 50% при добавлении 20 %вес. ПММА. Подобные результаты были получены в ударных испытаниях с заостренным стержнем, которые показали слабую чувствительность этих смесей к надрезу. Присутствие пигментов в АБС во взаиморастворимой смеси и малое различие между содержанием АН в смесях в последнем исследовании могли быть ответственными за отсутствие различий между различными смесями АБС.

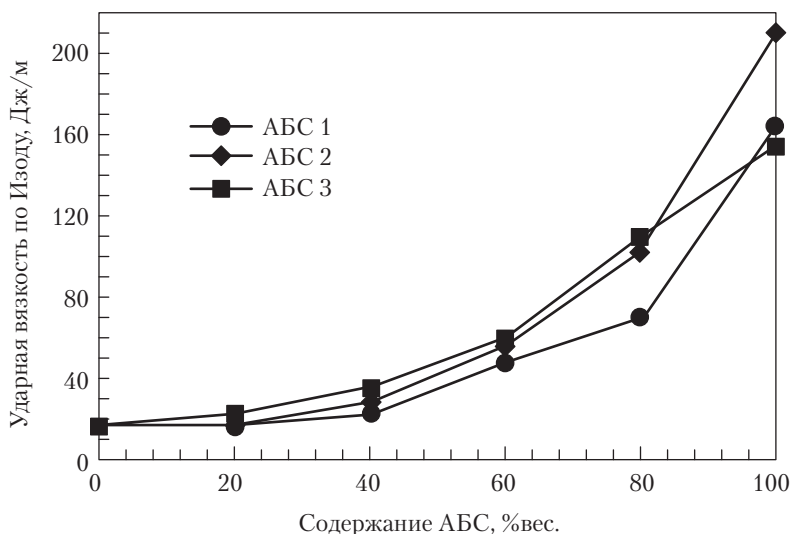


Рис. 36.14. Ударная вязкость по Изоду смесей АБС–ПММА с АБС с различным содержанием АН (%вес.). АБС 1 и 2 (31% и 29% АН, соответственно) — взаимонерастворимые смеси. АБС 3 (24% АН) — взаиморастворимая смесь

В. Состав и морфологические особенности

Значение морфологических черт, таких как дисперсия, размер частиц и образование со-непрерывной фазы в определении свойств бинарных систем общепризнано; однако в отношении смесей из трех и более полимеров (ситуация, часто встречающаяся при рециклинге) влияние морфологии на свойства материала изучено

в гораздо меньшей степени. Можно обнаружить много различных морфологий, зависящих от состава и термодинамических факторов. Хотя множественные дисперсии преобладают, инкапсулирование одной фазы в другой, окруженной матрицей из третьего полимера, также встречается достаточно часто [32–35]. Пример инкапсулирования показан на рис. 36.15 для смеси ПК, АБС и ПММА, где АБС образует матрицу, а неокрашенный ПММА охватывает в капсулы фазу ПК.

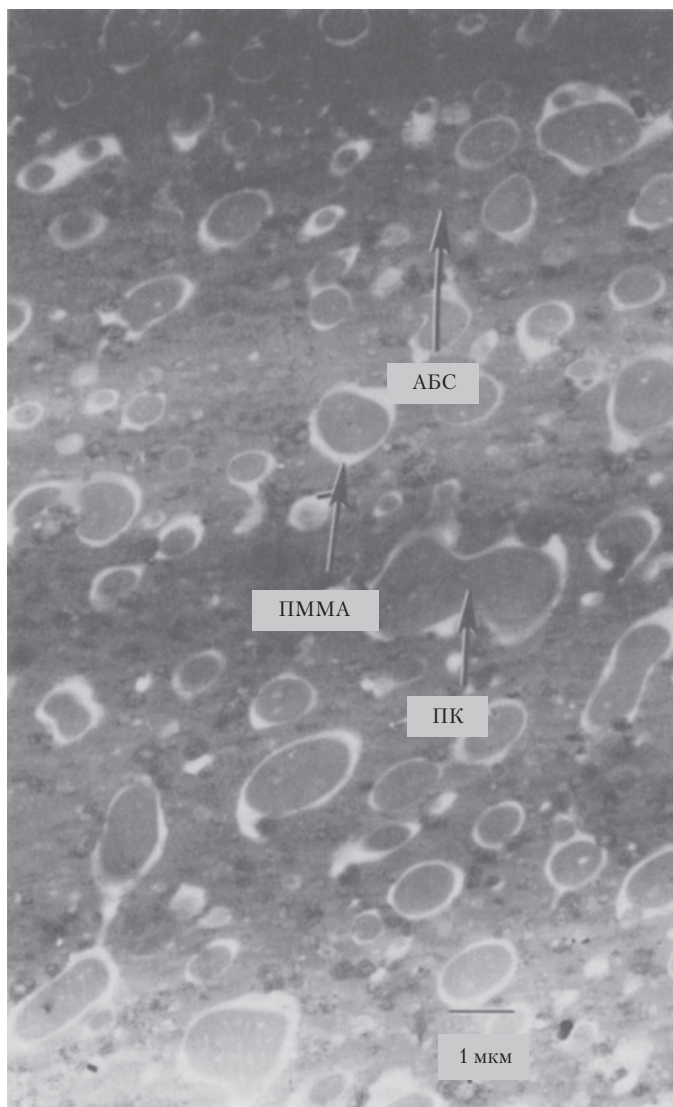


Рис. 36.15. Микрофотография с просвечивающего электронного микроскопа эластомерной смеси 18/14/58/10 ПК–ПММА–АБС с окрашиванием тетраоксидом рутения

Подобные картины наблюдались в тройных смесях ПК, сополимеров САН и ПБТ. Просвечивающая электронная микроскопия обнаружила, что в тройной смеси ПС и ПК в матрице ПБТ фаза ПС была инкапсулирована фазой ПК [32]; однако, когда стирол был замещен акрилонитрилом в виде сополимеров САН, образовались две отдельные дисперсные фазы. Механизм, ведущий к образованию морфологии этого типа, был объяснен через коэффициент Харкинса захвата одной фазы в другую: в трехкомпонентной смеси, в которой полимер 2 выступает в качестве матрицы, полимер 3 будет инкапсулировать полимер 1, если коэффициент Харкинса

$$\lambda_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13}, \quad (36.1)$$

где параметр γ_{ij} — межфазное натяжение между полимерами i и j оказывается положительным. Ситуация показана на рис. 36.16.

Это рассуждение оказалось успешным для описания морфологий в смесях ПК, ПБТ, ПС и сополимерах САН; однако оно не принимает в расчет эффектов, связанных с изменениями состава в смеси. Позднейший анализ [36, 37], основанный на расчетах, показал, что минимизировать полную граничную свободную энергию системы $\sum A_{ij}\gamma_{ij}$ возможно, более правильно, и этот подход был также успешен в описании морфологий смесей, включающих до четырех полимеров. Межфазная область A_{ij} зависит от состава, тогда как граничное натяжение γ_{ij} частично зависит от термодинамических взаимодействий. Точные измерения γ_{ij} встречаются редко и их трудно выполнить; однако оценку можно провести, используя величины поверхностного натяжения жидкость–твердое тело для каждого полимера [32–35].

Краткое обсуждение [38] теоретических разработок, описывающих межфазные границы полимер-полимер, приводит к выводу, что должно наблюдаться соотношение $\gamma_{ij} \approx \chi_{ij}^{0.5}$ (или B_{ij}) (глава 3). Поэтому в простом приближении можно предсказать морфологию, воспользовавшись лишь параметром термодинамического взаимодействия. Например, морфологию, показанную на рис. 36.15, можно предсказать, воспользовавшись величинами плотности энергии взаимодействия B между составляющими, где $B_{\text{ПК-САН (30 вес.\% AN)}} = 0,2 \text{ кал}\times\text{см}^{-3}$ [26]; $B_{\text{ПММА-САН (30 вес.\% AN)}} = 0,01 \text{ кал}\times\text{см}^{-3}$ [39] и $B_{\text{ПК-ПММА (30 вес.\% AN)}} = 0,06 \text{ кал}\times\text{см}^{-3}$. Подобным образом, когда содержание увеличивается и ПММА становится матрицей, коэффициент r будет отрицательный. Следовательно, ПК и АБС образуют бинарную дисперсию (рис. 36.17).

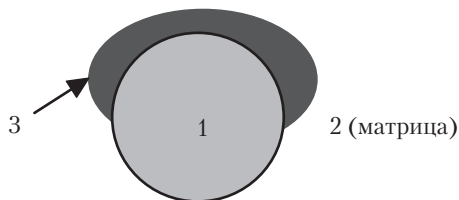


Рис. 36.16. Схематическое представление инкапсуляции полимерной фазы 1 компонентом 3 в тройной смеси. (Полимер 2 является матрицей)

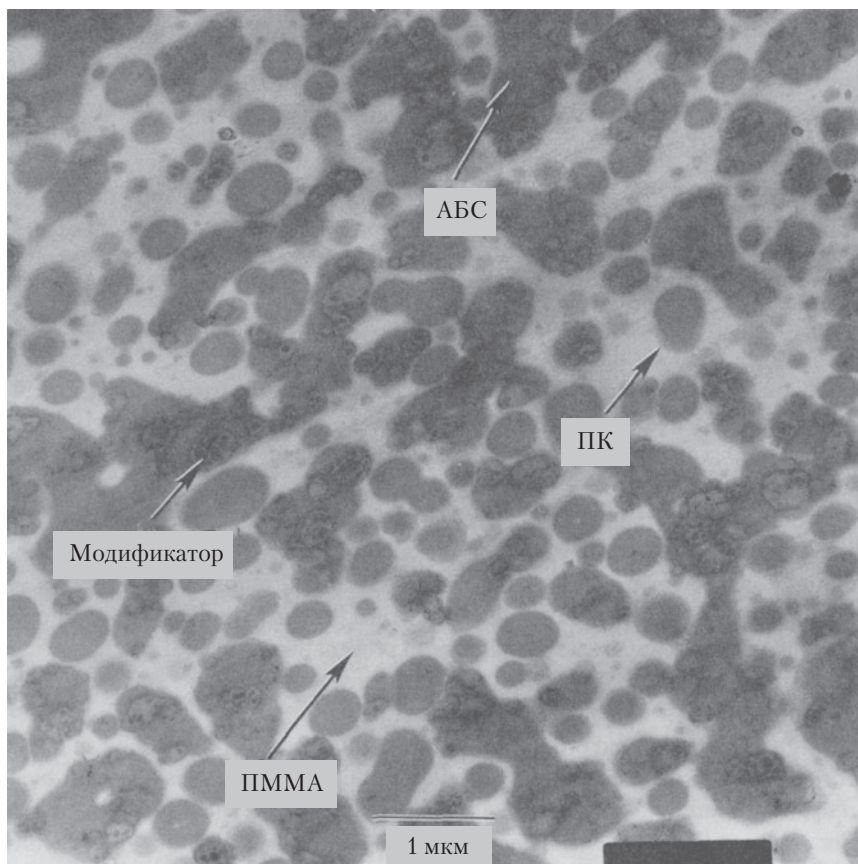


Рис. 36.17. Микрофотография с просвечивающего электронного микроскопа эластомерной смеси 17/41 /27/15 ПК–ПММА–АБС с окрашиванием тетраоксидом рутения

Тройные смеси ПК, ПММА и АБС, включающие АБС с высоким содержанием АН (например, 34 %вес.), которые не особенно совместимы с ПК, проявляют повышенную ударную прочность в присутствии небольших количеств ПММА [40]. Это очевидно благоприятное влияние исчезает в бинарных и тройных смесях ПК, ПММА и АБС, когда ПММА является основным компонентом и смеси проявляют низкую ударную прочность. Смесь, показанная на рис. 36.17, имеет ударную прочность по Изоду с надрезом лишь 40 Дж/м. Когда ПК образует непрерывную фазу, эта величина возрастает почти до 200 Дж/м даже без введения дополнительных ударных модификаторов. Эти примеры служат иллюстрацией того, что если полный состав материала из определенной смеси отходов непригоден для рециклинга, то может оказаться необходимым добавление второстепенного компонента для модификации смеси до желаемого состава.

IV. Тенденции и перспективы

Многие производства по всему миру начинают бороться с проблемами, связанными с рециклингом и способностью к рециклингу своей продукции. В частности, автомобильная промышленность является крупным потребителем полимерных смесей и сплавов и производителем деталей, включающих полимерные смеси. В настоящее время 75% автомобиля по весу утилизируется; однако большая часть отходов, не подлежащих восстановлению, — полимерные отходы. Текущее разрабатываемое европейское законодательство и решения, касающиеся вредных для окружающей среды автомобильных производств азиатских и североамериканских компаний, требуют, чтобы конструкция автомобиля предусматривала возможность рециклинга 85–90% деталей. Эти проекты представляют серьезный стимул для производителей и потребителей материалов к созданию рециклируемых смесей и сплавов, внедрению способов вторичной переработки полимеров и их неразделимых смесей и развитию рынков применений для рециклированных материалов.

Будет печально, если добытый с большим трудом успех создания высокофункциональных смесей и сплавов как первостепенных инженерных материалов будет нарушен рециклингом неполноценных материалов, не отвечающих специальным требованиям из-за отсутствия надлежащих мер предосторожности или контроля свойств при использовании или повторной переработке. Возможно, самой главной задачей при решении этих проблем является определение факторов, упрощающих рециклинг материала, и поддержание уверенности в том, что его можно осуществлять с соблюдением необходимых спецификаций.

Конструирование материалов и изделий, способных к рециклингу, должно стать неотъемлемой частью производственного процесса; однако разработка сплавов и смесей и использование многих полимеров в конкретном объекте должны рассматриваться в более широком контексте анализа жизненного цикла (АЖЦ) [41–43]. Этот инструмент, хотя его трудно использовать с полной точностью из-за проблемы получения достоверных данных, оценивает общее экономическое и экологическое воздействие изделий и процессов. АЖЦ, иногда называемый «от колыбели до могилы», оценивает жизненный цикл, начиная с производства сырья до регенерации энергии или до конечного захоронения на свалке. Рециклинг является лишь одним из элементов АЖЦ, но он часто упоминается, чтобы подчеркнуть экономическую и экологическую эффективность рециклированных материалов. Если экономическая выгода от способности к восстановлению материала или компонента определена, то стоимость материалов может отойти на второй план.

Рециклинг непосредственно в исходный объект может быть достигнут лишь небольшое число раз. Деградация материала — химическая и физическая — должна, в конечном счете, сделать продолжение рециклинга непрактичным, и лишь регенерация энергии или третичный рециклинг (деполимеризация до молекул сырья) остаются доступными вариантами. Однако к этому не стоит относиться негативно. Если имеются соответствующие, правильно управляемые мощности, то регенерация энергии должна рассматриваться как возможность максимального использования полезных свойств материала.

V. Литература

1. R.J. Ehrig (ed.), *Plastics Recycling: Products and Processes*, Hanser, Munich, 1992.
2. J. Brandrup, M. Bittner, W. Michaeli, and G. Menges (eds.), *Recycling and Recovery of Plastics*, Hanser, Munich, 1995.
3. L.A. Utracki (ed.), *Encyclopaedic Dictionary of Commercial Polymer Blends*, Chemtec Publishing, Toronto, 1994.
4. O. Chiantore, M.P. Luda di Cortemiglia, and M. Guaita, *Macromol. Chem.*, 190, 3143 (1989).
5. J.K. Kim and C.K. Kang, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 34, 875 (1995).
6. J.I. Eguiazabal and J. Nazabal, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 527 (1990).
7. H.E. Bair, D.J. Boyle, and P.G. Kelleher, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 995 (1980).
8. S.Y. Hobbs, M.E. Dekkers, and V.H. Watkins, *J. Mater. Sci.*, 24, 2025 (1989).
9. J.R. Campbell, S.Y. Hobbs, T.J. Shea, and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1056 (1990).
10. H.-J. Sue and A.F. Yee, *J. Mater. Sci.*, 24, 1447 (1989).
11. C.-R. Chiang and F.-C. Chang, *Polymer*, 38, 4807 (1997).
12. J.J. Laverty, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 360 (1988).
13. J.J. Laverty, T.S. Ellis, J. O'Gara, and S. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 347 (1996).
14. R.S. Porter and L. Wang, *Polymer*, 33, 2019 (1992).
15. D.G. Hamilton and R.R. Gallucci, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 2249 (1993).
16. A.W. Birley and X.Y. Chen, *Brit. Polym. J.*, 16, 77 (1984).
17. A.W. Birley and X.Y. Chen, *Brit. Polym. J.*, 17, 297 (1985).
18. W.H. Tao, A. Golovoy, M. Zinbo, and D.R. Bauer, *Soc. Plast. Eng. ANTEC 93*, 39, 3427 (1993).
19. A. Golovoy, M.F. Cheung, and H. van Oene, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 200 (1988).
20. J.J. Laverty and T.S. Ellis, unpublished work.
21. C. Koning and L.V.D. Vondervoort, *Soc. Plast. Eng. ANTEC 92*, 38, 1435 (1992).
22. J.J. Laverty, R.L. Bullach, T.S. Ellis, and T.E. McMinn, *Polymer Recycling*, 2, 159 (1996).
23. H. Larsson and H. Bertilsson, *Polymer Recycling*, 1, 243 (1995).
24. T.S. Ellis, J.J. Laverty, and M.M. Lesinski, Paper 980096, *Proceedings of SAE International Congress and Exposition*, Detroit, 1998.
25. N. Walling and M.R. Kamal, *Adv. Polym. Technol.*, 5, 269 (1996).
26. T.A. Callaghan, K. Takakuwa, D.R. Paul, and A.R. Padwa, *Polymer*, 34, 3796 (1993).
27. T.A. Callaghan and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 1813 (1994).
28. T.W. Cheng, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 1606 (1992).
29. M. Rabeony, D.T. Hseih, R.T. Garner, and D.G. Peiffer, *J. Chem. Phys.*, 97, 4505 (1992).
30. M.E. Fowler, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Polymer*, 28, 1177 (1987).
31. B.Y. Kim, G.S. Shin, Y.J. Kim, and T.S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1581 (1993).
32. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *Polymer*, 29, 1598 (1988).
33. N. Nemirovski, A. Siegmann, and M. Narkis, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B34, 459 (1995).
34. B.K. Kim, C.H. Choi, and X.M. Xie, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B35, 829 (1996).
35. B.K. Kim, L.K. Yoon, and X.M. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1531 (1997).
36. H.F. Guo, S. Packirisamy, N.V. Gvozdic, and D.J. Meier, *Polymer*, 38, 785 (1997).
37. H.F. Guo, N.V. Gvozdic, and D.J. Meier, *Polymer*, 38, 4915 (1997).

38. J.T. Koberstein, "Interfacial Properties," in *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 8, John Wiley and Sons, New York, 1987, pp. 237–279.
39. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 30, 1279 (1989).
40. K.J. Choi, G.H. Lee, S.J. Ahn, K.H. Shon, and H.M. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 557 (1996).
41. R.A. Lee, M.H. Prokopyshen, and S.D. Farrington, Paper 971158, *Proceedings of SAE International Congress and Exposition*, Detroit, 1997.
42. G. Lambert, *Automobile Life Cycle Tools and Recycling Technologies*, SP-966, Society of Automotive Engineers (1993).
43. G.A. Keoleian, S. Spatari, R. Beal, R.L. Williams, and R.D. Stephens, *Int.J. Life Cycle Assess.* 3 (1), 18 (1998).

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ
Том II: Функциональные свойства

Под редакцией
Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла

Перевод с английского под редакцией
проф., д-ра хим. наук *В.Н. Кулезнева*

ISBN 978-5-91703-006-7



Редактор *А.Н. Аввакумов*
Верстка *В.Е. Королевой*
Дизайн обложки *Р.В. Бабкиной*
Корректор *О.Д. Камнева*

Издательство «Научные основы и технологии»
197342, Санкт-Петербург, а/я 20
Тел./факс: (812) 655-0837, URL: ft-publishing.ru,
e-mail: mail@ft-publishing.ru

Подписано в печать 25.08.09. Формат 70×100¹/₁₆. Усл. п. л. 49,02
Тираж 2000 экз. (1 завод — 500 экз.). Заказ №

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГУП «Типография «Наука»»
199034, Санкт-Петербург, 9 линия, 12