

# ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

# 2

Издательство  
· Мир ·







# POLYMER BLENDS

Edited by  
D. R. PAUL  
The University  
of Texas, Department  
of Chemical Engineering,  
Austin, Texas

S. NEWMAN  
Ford Motor Company,  
Plastics, Paint,  
and Vinyl Division,  
Detroit, Michigan

VOLUME

2

Academic Press  
New York · San Francisco · London 1978  
A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich,  
Publishers

# ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

Под редакцией  
Д. Пола и С. Ньюмена

В двух томах

2

Перевод с английского  
доктора физ-мат. наук  
Ю. К. ГОДОВСКОГО

и канд. хим. наук  
А. П. КОРОБКО

Издательство «Мир»  
Москва  
1981



# ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

Д. Томас, Л. Сперлинг

D. A. Thomas, L. H. Sperling, Materials Research Center,  
Coxe Laboratory, Lehigh University, Bethlehem,  
Pennsylvania

Авторы: Д. Томас, Л. Сперлинг, Д. Пол, С. Ньюмен, К. Бакнэлл, У. Шренк, Т. Алфрей, мл., С. Хэммер, Г. Краус, Е. Мак-Донел, К. Баренуол, Дж. Эндрис, Э. Кресге, А. Плохоцки, Дж. Колески, К. Эткинс.

Двухтомная коллективная монография под редакцией американских ученых Д. Пола и С. Ньюмена посвящена фундаментальным принципам образования полимерных смесей, формирования их морфологии и физико-механических свойств.

Во 2-м томе изложены принципы формирования морфологии полимерных смесей, показана ее связь со свойствами композитов. В монографии рассматривается также применение полимерных смесей в качестве ударопрочных пластиков, взаимопроникающих полимерных сеток, волокон.

Предназначена для специалистов, занимающихся как исследованием полимерных материалов, так и использованием их в различных областях техники, а также для преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Редакция литературы по химии

1807000000

П 20505—189  
041(01)—81 78—81, ч. 1

© 1978, by Academic Press, Inc.  
© Перевод на русский язык, «Мир», 1981

## I. ВВЕДЕНИЕ

### A. Определение взаимопроникающих полимерных сеток

Термин *взаимопроникающие полимерные сетки* (ВПС) обозначает целый класс материалов, а не одну молекулярную топологию. В самом широком смысле этого определения к взаимопроникающим полимерным сеткам следует относить любой материал, содержащий два полимера, каждый из которых является сшитым. На практике образование подобного материала достигается в том случае, если оба полимера синтезируются при сшивании в присутствии друг друга. В настоящее время известны и изучены как одновременный, так и последовательный методы синтеза ВПС. Материалы, получаемые обоими способами, различаются по свойствам [1].

При последовательном получении ВПС вначале синтезируют сшитый полимер I. Затем полимер I набухает в мономере II, в который предварительно вводят сшивающий агент и инициатор полимеризации, после чего проводят полимеризацию мономера II в среде полимера I [2]. Синтез *одновременных взаимопроникающих полимерных сеток* (ОВПС) начинается с растворения друг в друге обоих мономеров и сшивающих агентов, после чего мономеры полимеризуются различными путями, не оказывая друг на друга заметного влияния. Так, например, один из полимеров образуется по реакции полиприсоединения, а второй — по реакции поликонденсации [3–5]. Скорости полимеризации обоих мономеров в смеси и время гелеобразования иногда приблизительно совпадают, а могут и сильно различаться. В зависимости от этого свойства конечных продуктов обычно различны. Для осуществления третьего типа синтеза ВПС смешивают латексы двух линейных полимеров, коагулируют их, после чего проводят одновременное сшивание обоих полимеров. Полученный продукт называют *взаимопроникающими эластомерными сетками* (ВЭС) [6]. Как будет видно из последующего изложения, существует много способов получения ВПС, отличающихся топологией.

Термин ВПС означает взаимное переплетение двух полимерных се-



ток; его использовали еще до того, как были установлены важные последствия фазового разделения [7]. Взаимопроникание на молекулярном уровне происходит только при полной взаимной растворимости, фактически же у большинства ВПС в той или иной степени наблюдается фазовое разделение. Если при синтезе ВПС образуются две сетки, то необходимо исследовать их степень непрерывности. Если обе сетки в материале с разделенными фазами непрерывны по всему объему образца, то должно наблюдаться определенное взаимопроникание фаз [8]. Отсюда следует, что для некоторых композиций ВПС характерно наличие двух непрерывных фаз.

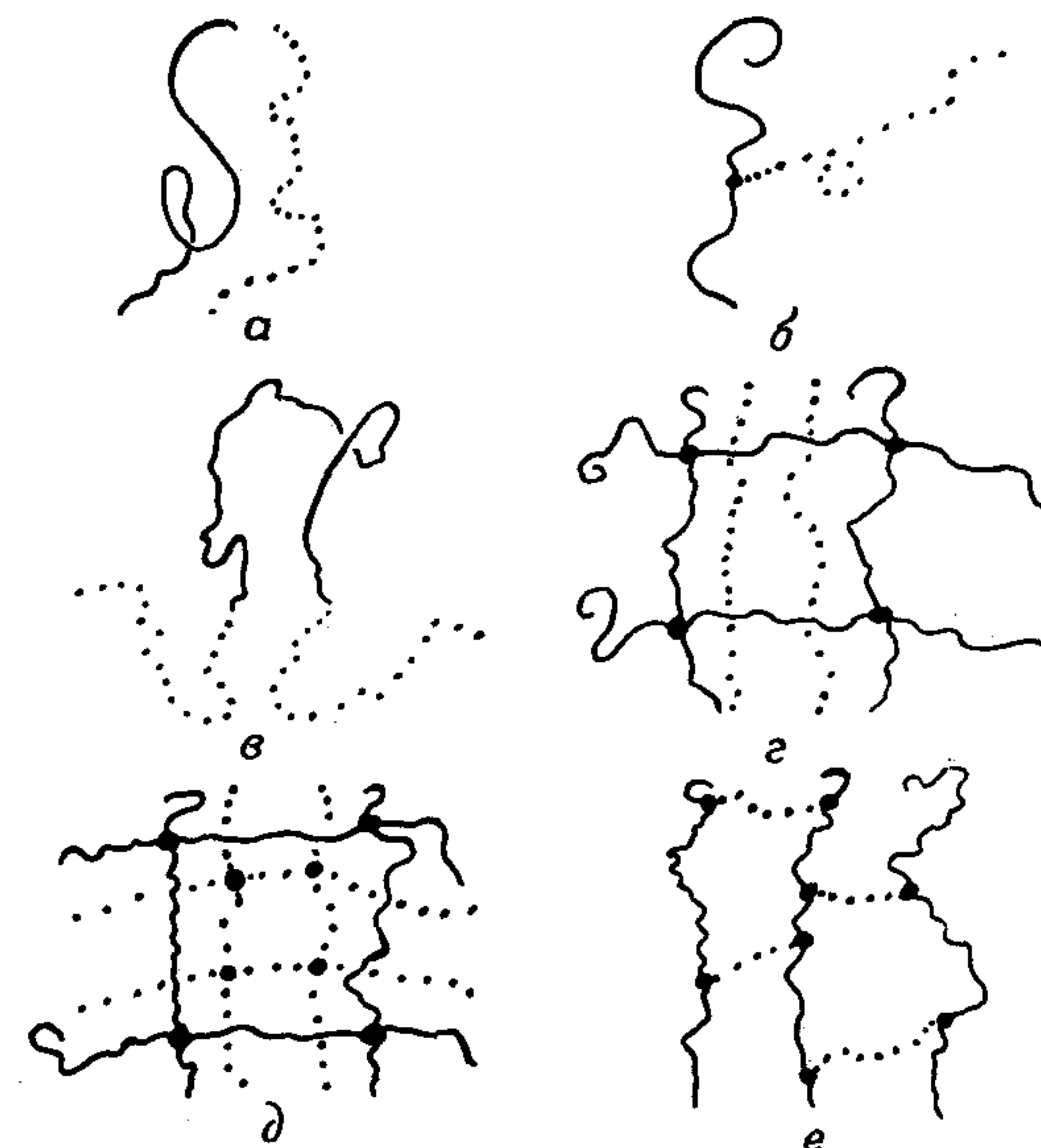
Таким образом, молекулярное смешение может быть ограниченным или существовать наряду с взаимопрониканием на надмолекулярном уровне. Истинное молекулярное взаимопроникание, по-видимому, происходит только в некоторых случаях на фазовых границах. Если два полимера химически идентичны, то конечный продукт называют ВПС Миллара [7]. В этом случае достигается истинная совместимость и считают, что взаимное смешение сеток происходит на молекулярном уровне (однако возможна другая интерпретация; см. разд. IV, А, 5).

При сшивании только одного полимера продукт называют полу-ВПС [9]. В результате последовательного во времени проведения реакций полимеризации получают четыре различных типа полу-ВПС. Если полимер I сшитый, а полимер II линейный, то продукт называют полу-ВПС первого рода или, для краткости, полу-1. Продукт, в котором полимер I линейный, а полимер II — сшитый, называют полу-2. Остальные две композиции образуются при изменении порядка полимеризации. В последнее время появилось несколько обзоров [10–13], посвященных взаимопроникающим полимерным сеткам.

## Б. Связь между взаимопроникающими полимерными сетками, смесями и привитыми сополимерами

Полимерную смесь можно определить как комбинацию двух полимеров, не связанных друг с другом химическими связями (том 1, гл. 1 и 2). Привитым сополимером называют продукт, полученный путем полимеризации мономера II в присутствии полимера I, при этом степень прививки может быть различной. Результаты электронно-микроскопических и кинетических исследований, проведенных в последнее время, свидетельствуют о том, что степень прививки во многих системах значительно ниже, чем считалось ранее. Эти же исследования подтвердили чрезвычайно важную роль привитых цепей. Привитой сополимер может выполнять роль гидрофобного поверхностно-активного вещества, связывающего две фазы на границе их раздела (гл. 12). Наиболее интересные типы топологии двухкомпонентных систем схематически показаны на рис. 11.1. Поскольку большинство ВПС образуется в результате полимеризации одного мономера в присутствии другого полимера, то их также следует рассматривать как привитые сополимеры. Однако

ВПС выделяют в отдельный класс, так как входящие в их состав полимеры (один или оба) находятся в сшитой форме. Наиболее интересными свойствами обладают ВПС, в которых количество целенаправленно созданных поперечных связей значительно превосходит число случайных



прививок. При этих условиях именно поперечные связи оказывают доминирующее влияние на морфологию ВПС и, следовательно, на их основные физические и механические свойства. Привитые цепи обычно также благоприятно влияют на свойства ВПС как материалов [14а, б].

## В. История вопроса

Представления о ВПС начали развиваться, по-видимому, с 1941 г., когда Штаудингер и Хатчинсон впервые сделали заявку на получение английского патента, связанного с этой темой. В патенте, выданном им в США в 1951 г. [15], описано использование топологии ВПС для получения улучшенных оптически гладких поверхностей пластмасс. Термин «взаимопроникающие полимерные сетки» был использован в 1960 г. Милларом [7]. Фриш с сотр. [6] и Сперлинг [16] пришли к топологии ВПС независимыми путями. Фриш представлял себе ВПС как макромолекулярный аналог катенанов. Катенаны состоят из переплетенных друг с другом кольцевых структур, соединенных между собой физическими связями аналогично звеньям цепи. Сперлинг развивал представления о ВПС как о методе получения фазовых доменов чрезвычайно малых размеров, не прибегая при этом к механическому перемешиванию.



## Г. Классификация ВПС

В настоящей главе используется следующая терминология:

1. ВПС: взаимопроникающие полимерные сетки—общий термин. Употребляется также для обозначения продукта, получаемого путем последовательного синтеза обоих полимеров.

2. ВЭС: взаимопроникающие эластомерные сетки. Этот термин, введенный Фришем с сотр. [6], относится к материалу, получаемому смешением двух латексов, их коагуляцией и последующим независимым сшиванием обоих полимеров.

3. ОВПС: одновременные взаимопроникающие полимерные сетки, в которых оба полимера синтезируются одновременно, например в результате реакций полиприсоединения и поликонденсации.

4. Полу-ВПС: в общем случае композиции, состоящие из одного сшитого и одного линейного полимера.

5. Полу-1, полу-2: полу-ВПС, содержащие в качестве сшитого компонента полимер I или полимер II соответственно.

6. Промежуточные композиты: обозначение, введенное Алленом с сотр. [17] для материалов типа полу-ВПС, в которых оба полимера синтезируются одновременно, но сшитым является только один из них.

7. Градиентные ВПС: макроскопически неоднородные композиции ВПС. Градиентные ВПС обычно получают в результате неравновесного набухания полимера I в мономере II и последующей быстрой полимеризации последнего.

Более подробная классификация ВПС предложена Клемпнером и Фришем [18]. Классификация, основанная на использовании математического аппарата теории групп и алгебраических колец, изложена ниже.

## II. ИЗОМЕРНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ И ВПС

Изучение научной и патентной литературы показывает, что синтезировано более 200 топологических типов ВПС и родственных материалов. В соответствии с классическими представлениями большинство из синтезированных систем следовало бы назвать просто как «привитые сополимеры» с небольшими отличиями между ними. Стремясь усовершенствовать систему классификации, Сперлинг ввел две системы условных обозначений. Первая система основана на концепции теории групп [19–21] и позволяет подробно описать полимерные смеси, привитые сополимеры и ВПС. Позднее была развита система классификации на основе теории алгебраических колец [22]. Вторая система менее детальная, однако позволяет установить основные взаимосвязи между многими материалами. Даже при упрощающих предположениях два предло-

женных метода показывают, что возможно получить более 50 000 различных комбинаций всего лишь из двух полимеров. Основные свойства обеих систем изложены в следующих разделах.

### А. Классификация на базе теории групп

Согласно концепции теории групп, символами  $P_i$ ,  $C_i$  и  $G_{ij}$  обозначают соответственно операции образования линейного  $i$ -го полимера, сшитого  $i$ -го полимера и привитого  $j$ -го полимера на  $i$ -м полимере в обобщенной многокомпонентной системе. Под символами  $m_i$ ,  $c_i$  и  $g_i$  подразумевают мономер, сшивающий агент и разветвляющие агенты соответственно. Круглые скобки указывают на одновременно протекающие процессы, а в квадратные скобки заключают материалы, синтезированные отдельно, подвергающиеся затем смещению и/или реакции друг с другом. Например, обозначение

$$[m_1 P_1][m_2 P_2](C_1 C_2) \quad (1)$$

подразумевает, что два линейных полимера синтезировали отдельно, смешивали и затем оба одновременно подвергали сшиванию [6].

### Б. Классификация на базе теории алгебраических колец

Выше предложена характеристика системы с использованием теории групп. Аналогично это можно сделать на базе теории математических колец. Введем два упрощающих предположения:

- 1) реагирующие элементы опущены из общей системы символов;
- 2) материалы с небольшой степенью прививки или со случайными прививками рассматриваются как смеси; привитыми считаются системы с высокой степенью прививки или с целенаправленно привитыми цепями.

Система, характеризующаяся свойствами колец, имеет две бинарные операции, известные в алгебре как сложение и умножение. Будем считать, что все бинарные полимерные композиции, компоненты которых не связаны химически друг с другом, получены в результате операции «сложения»; эту бинарную операцию обозначим значком  $\circ_1$ . Таким образом, запись

$$P_2 \circ_1 P_1 = M_{12} \quad (2)$$

обозначает смесь полимеров I и II. (Эта запись в отличие от обозначений в теории групп читается справа налево\*.) Наиболее важное значение символа  $\circ_1$  заключается в том, что он заменяет квадратные скобки для обозначения полимерных смесей (см. выше).

\* Согласно усовершенствованной классификации (см. примечание на стр. 13), эту запись можно преобразовать для чтения слева направо.



Аналогично примем, что все полимерные композиции, компоненты которых связаны между собой химическими связями, получаются в результате операции «умножения»; эту бинарную операцию обозначим значком  $\circ_2$ . Тогда, например, запись

$$P_1 \circ_2 P_1 = C_1 \quad (3)$$

обозначает сшитый полимер I, а запись

$$P_2 \circ_2 P_1 = G_{12} \quad (4)$$

подразумевает прививку полимера II на основную цепь полимера I.

Совокупность бинарных операций для  $\circ_1$  и  $\circ_2$  показана в табл. 11.1 и 11.2.

Таблица «сложения»  
для полимерных смесей

$\circ_1$	$P_1$	$P_2$	$C_1$	$C_2$	...
$P_1$	$P_1$	$M_{12}$	$S_{11}^2$	$S_{12}^2$	
$P_2$	$M_{21}$	$P_2$	$S_{21}^2$	$S_{22}^2$	
$C_1$	$S_{11}^1$	$S_{12}^1$	$I_{11}$	$I_{12}$	
$C_2$	$S_{21}^1$	$S_{22}^1$	$I_{21}$	$I_{22}$	
$\vdots$					

<sup>a</sup> В соответствующей арифметической таблице сложения  $\circ_1$  означает «плюс». Например,

$$3 \circ_1 5 = 8, 2 \circ_1 3 = 5,$$

и т.д. Таким образом, таблица сложения может быть составлена в той же форме, как и таблица для смесей полимеров. Обычное сложение и умножение фактически образует алгебраическое кольцо, соответствующее всем его требованиям.

В общем случае таблицы бесконечны по размерам и характеризуют возможные весьма сложные структуры. Следует отметить две особенности рассмотренных таблиц:

- 1) в таблице для смесей выполняется коммутативный закон сложения, т.е.  $M_{12} = M_{21}$ , где  $M$  — смесь полимеров;
- 2) коэффициенты опущены. В общем случае

$$xP_1 \circ_1 yP_1 = (x + y)P_1 \text{ и т.д.}$$

Обе таблицы можно комбинировать. Проиллюстрируем это простым

Таблица 11.1

примером

$$P_2 \circ_2 (P_2 \circ_1 P_1) = P_2 \circ_2 M_{12} = C_2 \circ_1 G_{12}, \quad (5)$$

в котором использовано распределительное свойство умножения по отношению к сложению. Комбинации полимеров с небольшой или случайной прививкой лучше соответствуют таблице для смесей, чем таблице для сшитых и привитых систем. Таким образом, большинство ВПС,

Таблица 11.2

Таблица „умножения“ для сшитых  
и привитых полимерных систем

$\circ_2$	$P_1$	$P_2$	$C_1$	$C_2$	...
$P_1$	$C_1$	$G_{12}$	$C_1G_{11}$	$C_2G_{12}$	
$P_2$	$G_{21}$	$C_2$	$C_1G_{21}$	$C_2G_{22}$	
$C_1$	$G_{11}C_1$	$G_{12}C_1$	$C_1$	$C_2G_{12}C_1$	
$C_2$	$G_{21}C_2$	$G_{22}C_2$	$C_1G_{21}C_2$	$C_2$	
$\vdots$					

синтезированных к настоящему времени, можно рассматривать как смеси двух сшитых полимеров, полученных химическим путем, а не механическим смешением:

$$C_2 \circ_1 C_1 = I_{12}, \quad (6)$$

при этом  $I$  обозначает ВПС.

Кроме уже упомянутых комбинаций и соответствующих им символов удобно также включить в рассмотрение полу-ВПС, обозначаемые символом  $S$ , в которых один полимер сшитый, а другой — линейный. В общем случае символом  $S_{ik}^h$  обозначают полу-ВПС, состоящие из двух полимеров  $i$  и  $k$ , а  $h$  представляет собой 1 или 2 в зависимости от того, первый или второй полимер композиции сшит. Ясно, что может быть использована значительно более сложная символика. Однако для простоты обычно ограничиваются комбинациями рассмотренных символов, например, как в правой части уравнения (5).

Порядок осуществления операций определяется следующим правилом: первыми берутся элементы, стоящие в левой колонке табл. 11.1 и 11.2, и над ними производят операции с помощью элементов, расположенных в верхней строке. При рассмотрении таблиц легко заметить строгую симметрию. Элементы по обе стороны диагонали, проходящей из верхнего левого угла в правый нижний, связаны между собой. Например, качественная взаимосвязь между  $G_{12}$  и  $G_{21}$  очевидна, а из



табл. 11.2 видна и количественная связь между ними, поскольку они расположены строго симметрично относительно диагонали. Можно ввести функцию  $\gamma$ , которая позволяет изменить положение элемента в таблице на симметричное относительно диагонали, и придать таким образом элементу новую структуру. Фактически необходимо рассмотреть

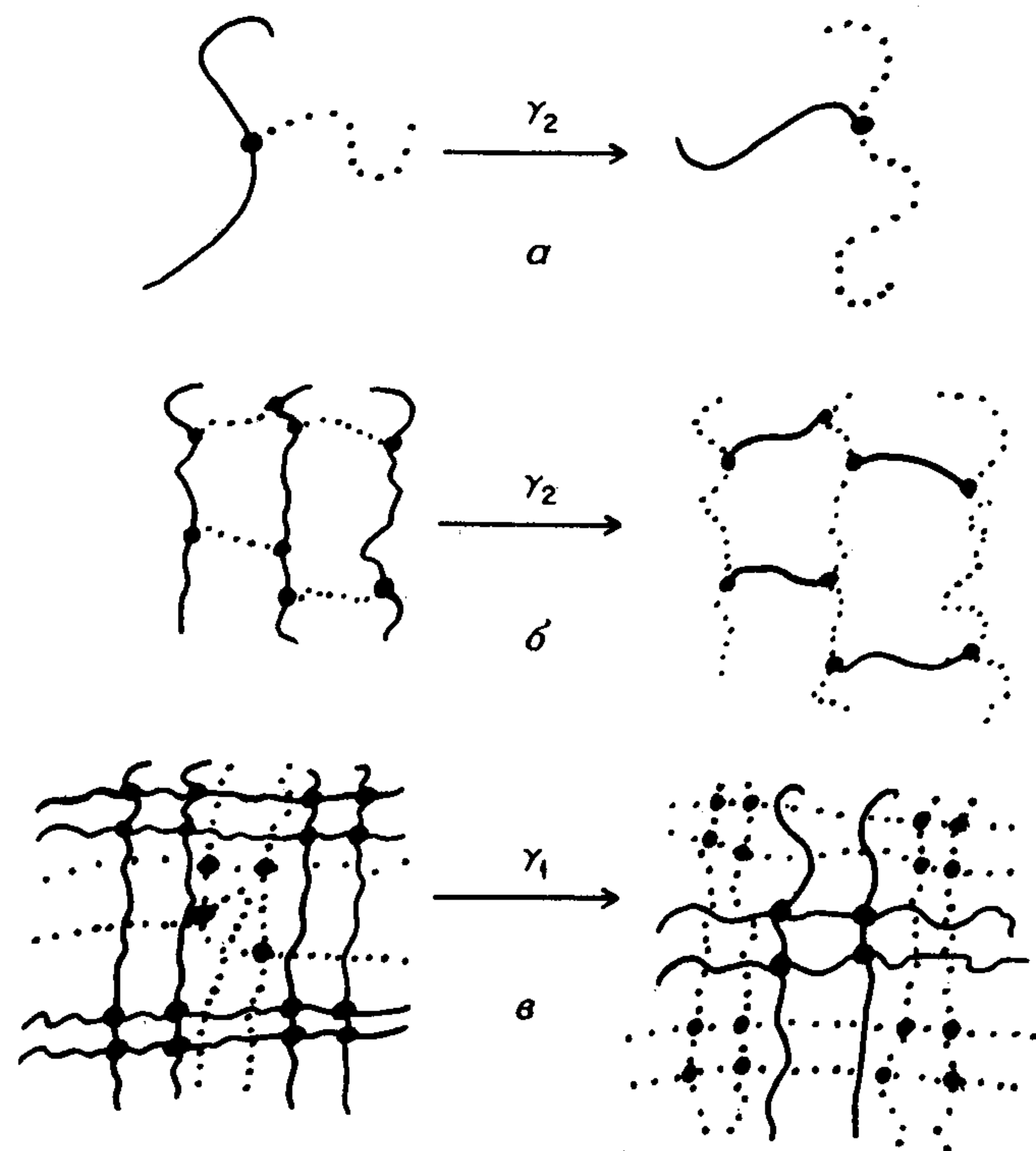


Рис. 11.2. Иллюстрация к использованию функции  $\gamma$ , введенной для обозначения операции инверсии двухкомпонентных материалов с привитыми или сшитыми цепями.

$a$  — привитой сополимер;  $b$  — сшитый сополимер АВ;  $c$  — ВПС (схематически показана ячеистая структура второй сетки).

две функции  $\gamma$ :  $\gamma_1$  для смесей (табл. 11.1) и  $\gamma_2$  для сшитых и привитых систем (табл. 11.2). Трансформация элемента  $x$  в элемент  $y$  с помощью функции  $\gamma$  показана на рис. 11.2. Например,

$$\gamma_1 I_{12} = \gamma_1 (C_2 \circ_1 C_1) = C_1 \circ_1 C_2 = I_{21} \quad (7)$$

Это означает, что  $\gamma_1$  трансформирует  $I_{12}$  в  $I_{21}$ , оперируя с ними, как со смесями (табл. 11.1). Так как более сложные комбинации не имеют общепринятых простых названий, то они показаны в табл. 11.1 и 11.2 в ви-

де набора символов. Возможна и более сложная символика, например

$$\begin{pmatrix} P_2 \\ \circ_2 \\ P_1 \end{pmatrix} \circ_2 \begin{pmatrix} P_1 \\ \circ_2 \\ P_2 \end{pmatrix} \quad (8)$$

представляющая собой сшитый сополимер типа АВ. Комбинацию символов (8) следует читать как в вертикальном, так и в горизонтальном (справа налево) направлениях. Величины в круглых скобках берутся одновременно. Выражение (8) позволяет отличить сшитый сополимер АВ от аналогичного привитого сополимера, не образующего сетчатую структуру\* [23].

Следует подчеркнуть, что рассмотренные схемы не удовлетворяют всем требованиям формальных групп или колец, но имеют с ними достаточное сходство, позволяющее делать такое сравнение.

### III. ОБЗОР МЕТОДОВ СИНТЕЗА

Как отмечалось выше, термин ВПС постепенно получил более широкую интерпретацию. Хотя известно огромное число различных типов ВПС, глубоко изучены сравнительно немногие из них.

Сперлинг и Фридман [16] исследовали последовательные ВПС, в которых сшитый полимер I получали путем фотополимеризации этилакрилата с тетраэтиленгликольдиметакрилатом (ТЭГДМ) в качестве сшивающего агента. Затем полученный сшитый полимер помещали для набухания в смесь стирола, сшивающего агента и активатора. После достижения равновесной степени набухания проводили вторую фотополимеризацию (рис. 11.3).

Большинство последовательных ВПС, синтезированных Сперлингом с сотрудниками, могут быть описаны с помощью символики теории групп:

$$(m_1 c_1)(P_1 C_1)(m_2 c_2)(P_2 C_2), \quad (9)$$

при этом круглые скобки указывают на одновременно идущие процессы. Пользуясь терминологией теории алгебраических колец, можно обозначить последовательные ВПС как

$$C_2 \circ_1 C_1 \quad (10)$$

\* В работе, представленной Корвином и Сперлингом на конференции Американского химического общества в марте 1978 г., была изложена усовершенствованная классификация. См. также Scarito P. R., Corwin E. M., Sperling L. X., Polymer Prepr., 19 (1), 127 (1978).



Описание латексных ВПС, в которых каждая латексная частица состоит в идеальном случае из двух молекул, должно иметь некоторые отличия [24]. В одной серии опытов сшивали линейный бутадиен-стирольный каучук (БСК) и затем использовали его для образования ВПС с полистиролом (ПС) [9, 25].

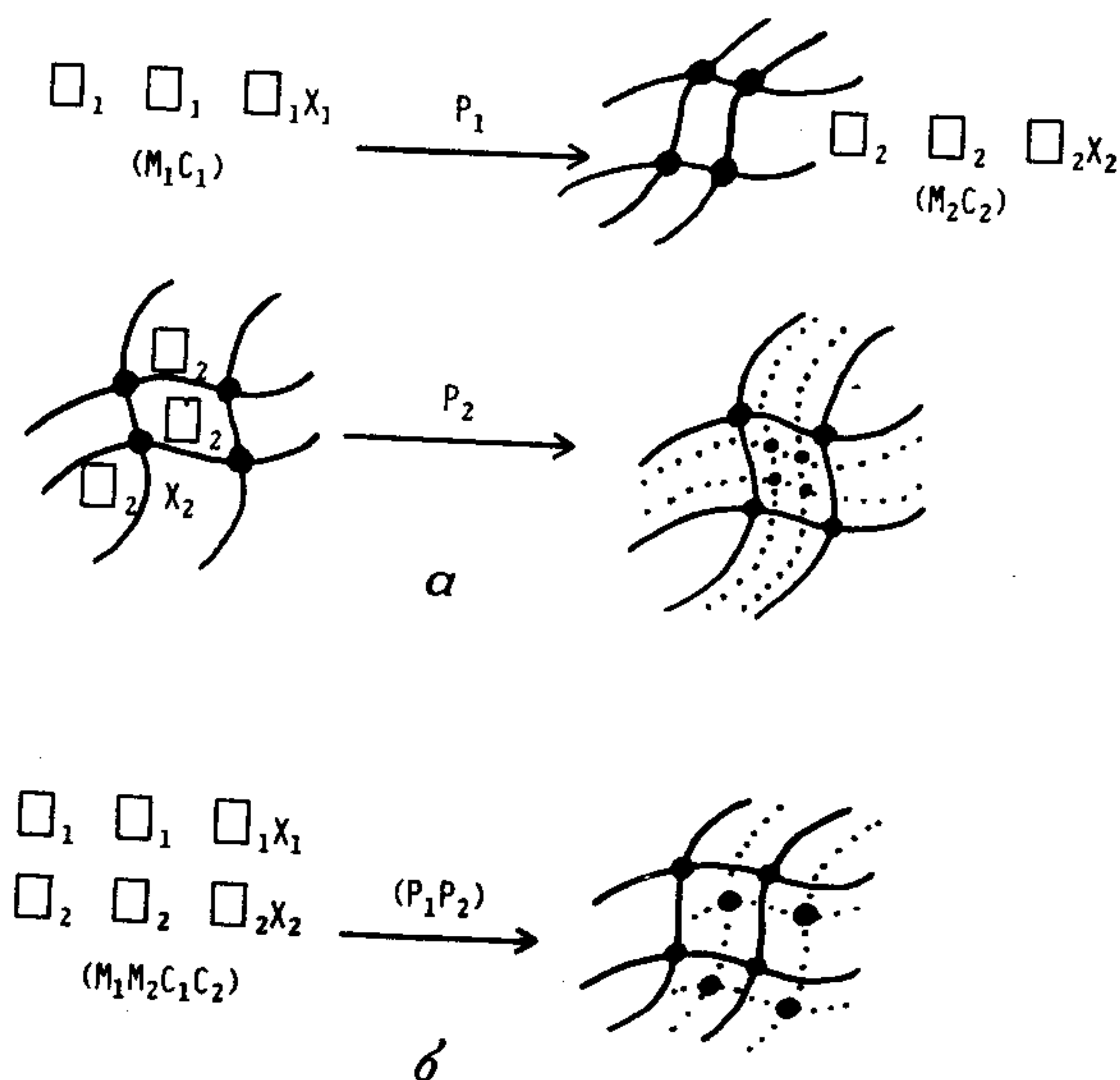


Рис. 11.3. Схематическое изображение синтеза ВПС (а) и ОВПС (б). Использована символика математической теории групп [3].

Если сшитый полимер I набухает в мономерной смеси II ограниченное время и вторую полимеризацию проводят до достижения равновесных условий, тогда полученный продукт имеет композиционный градиент. Градиентные ВПС были получены Аковали и др. [26], Предецки [27], а также Сперлингом и Томасом [28].

Другой метод синтеза предполагает одновременное образование обоих полимеров. Синтез ОВПС возможен в том случае, если в одном реакторе при одних и тех же условиях (нагрев, облучение светом и т. д.) могут одновременно протекать две независимые и не оказывающие друг на друга никакого влияния реакции полимеризации. Ким и др. [5] исследовали процесс одновременного синтеза полиуретана (реакция поликонденсации) и полистирола или полиметилметакрилата (реакция полиприсоединения). Тусент и др. [3, 4] исследовали систему эпоксиполимер—поли-*n*-бутилакрилат, получаемую также в результате одновременно протекающих реакций поликонденсации и полиприсоединения. Применяя обозначения теории групп, процесс образования ОВПС мож-

но представить как

$$(m_1c_1m_2c_2)(P_1P_2) \quad (11)$$

При использовании обозначений теории алгебраических колец этот же процесс запишется как

$$(P_2 \circ_2 P_2) \circ_1 (P_1 \circ_2 P_1) \quad (12)$$

Не во всех случаях необходимо сшивание обоих полимеров. Существует много типов полу-ВПС. Донателли и др. [9] синтезировали методом последовательной полимеризации как полу-1, так и полу-2 композиции на основе эластомера БСК и полистирола (см. рис. 11.1). Аллен и др. [17] смешивали уретановые преполимеры с триолом (отверждающий агент), метилметакрилатом и активатором. Согласно символике теории алгебраических колец, синтез системы можно записать как

$$P_2 \circ_1 P_1 \circ_2 P_1 \quad (13)$$

Аллен назвал эти материалы *промежуточными композитами*. Ряд полу-ВПС на основе полиуретанов и полиакрилатов исследовали Ёон и др. [29].

Сшитые сополимеры АВ представляют еще один интересный тип композиции из двух полимеров. В этом случае два полимера образуют единую общую сетчатую структуру, как показано на рис. 11.1,е. Этот тип сшитых сополимеров был подробно исследован Бэмфордом и др. [23]. Гарднер и Болдуин [30] сообщили о получении сшитого сополимера АВ, в котором полимер II был также сшит. Привитые сополимеры на основе эпоксидных композиций и бутадиен-акрилонитрильных эластомеров с концевыми карбоксильными группами (БАК) [31] топологически весьма сходны с системами, изученными Болдуином и Гарднером [32]. В последнем случае эпоксидная смола отверждается обычным путем до образования материала с большим числом поперечных связей. Концевые карбоксильные группы бутадиен-акрилонитрильного каучука взаимодействуют с эпоксидными группами. В результате этой реакции образуется материал, сходный по структуре со сшитым сополимером АВ. Другим важным материалом являются литьевые полиэфиры [33]. В этом примере ненасыщенный полиэфир растворяется в стироле, и в процессе полимеризации полистирол прививается к полиэфиру и сшивает его.

#### IV. МОРФОЛОГИЯ

В большинстве ВПС и в родственных материалах, исследованных к настоящему времени, наблюдается разделение фаз. Фазы, однако, сильно меняются по количеству, размерам, форме, четкости поверхностей раздела между ними и по степени их непрерывности. Совокупность этих особенностей определяет морфологию материала, от которой зависят многие его свойства.



Некоторые особенности морфологии могут быть изучены методом электронной микроскопии на просвет при использовании контрастированных ультрамикротомных срезов [34—36]. К сожалению, обычный метод контрастирования с помощью  $\text{OsO}_4$  дает хорошие результаты только для полимеров, содержащих двойные углерод-углеродные связи. Наиболее полную информацию о других особенностях морфологии, таких, как непрерывность фаз и свойства поверхностей раздела, можно получить, используя химические и механические методы в сочетании с электронной микроскопией.

### А. Факторы, влияющие на морфологию

В настоящее время известны факторы, оказывающие наибольшее влияние на морфологию ВПС; к ним относятся химическая совместимость полимеров, натяжение на поверхности раздела, плотность сшивания пространственной сетки, способ получения (метод полимеризации) и состав ВПС. Хотя эти факторы взаимосвязаны, тем не менее во многих случаях их можно варьировать независимо. Влияние названных факторов на морфологию рассматривается в этом разделе.

#### 1. Совместимость

Полимеры, образующие ВПС, должны обладать определенной степенью совместимости\*, так как для синтеза ВПС необходимо растворить друг в друге мономеры или преполимеры или осуществить набухание сшитого полимера I в мономере II. Фазовое разделение обычно происходит во время полимеризации, и для систем с более высокой совместимостью конечные размеры доменов меньше [38]. Хюльк и др. [2] изучили морфологию последовательных ВПС при систематическом изменении совместимости компонентов. Для исследования были выбраны ВПС на основе полиэтилакрилата (ПЭА)—полимер I—и сополимеров метилметакрилата и стирола—полимер II (рис. 11.4). В системе ПЭА—ПММА, компоненты которой изомерны и почти совместимы, обнаружены домены дисперсной фазы с размерами менее  $100 \text{ \AA}$  (тонкая структура) (рис. 11.4,а). Образование такой структуры становится возможным в результате того, что высокая совместимость компонентов препятствует разделению на фазы вплоть до высоких степеней конверсии ММА. (Другое объяснение возникновения тонкой структуры дано ниже.) В системе ПЭА—ПС со значительно меньшей совместимостью компонентов найдена дополнительная ячеистая структура с размерами элементов около  $1000 \text{ \AA}$  (рис. 11.4,б). В этой композиции фазовое разделение, по-видимому, наступает раньше и приводит к возникновению ячеистых областей, обогащенных ПС и стиролом. Вторая стадия фазо-

\* Это ограничение не имеет существенного значения для ВПС на основе латексных полимеров [6, 24, 37].

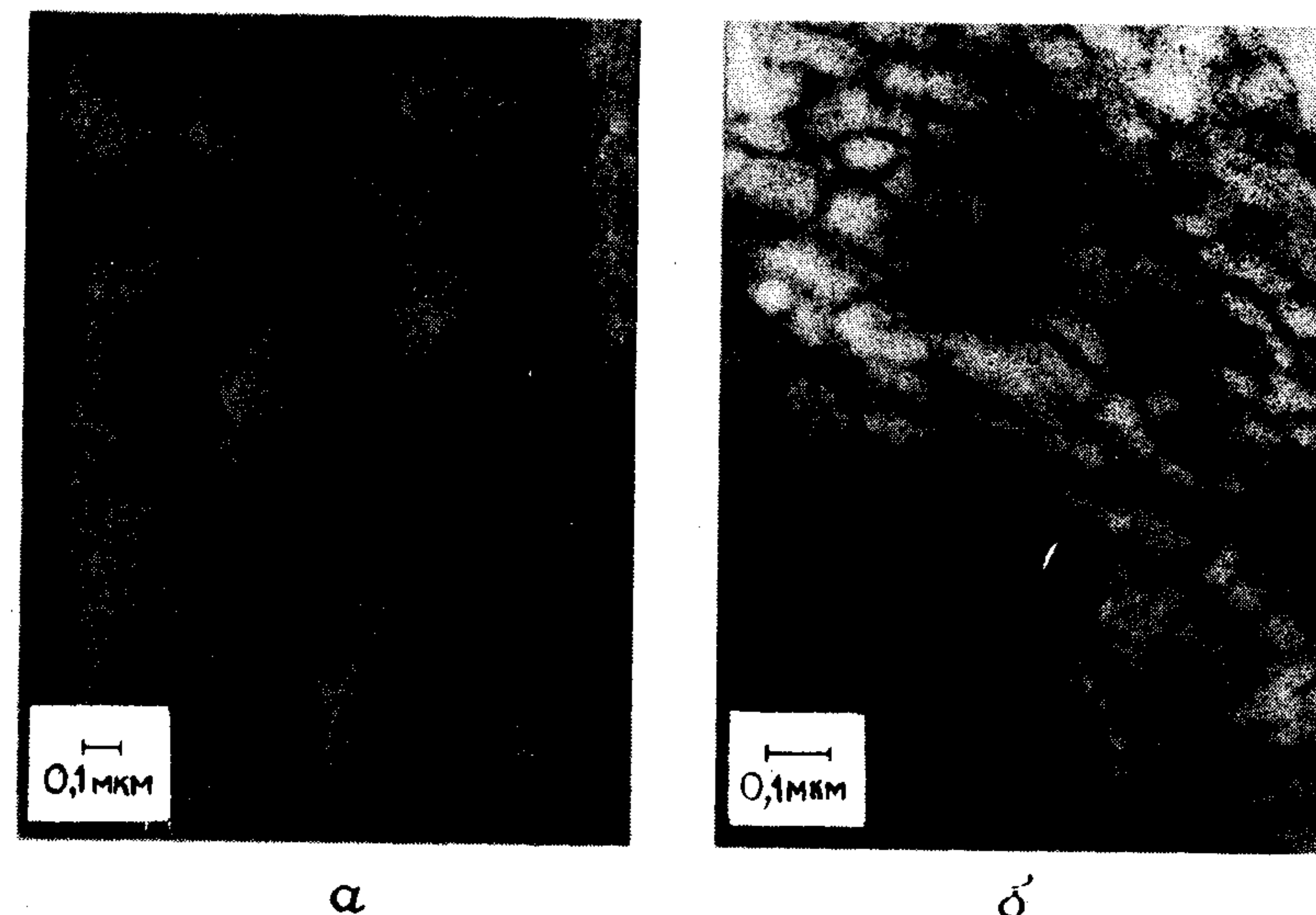


Рис. 11.4. Электронные микрофотографии ВПС полиэтилакрилат—полиметилметакрилат состава 75 : 25 (а) и полиэтилакрилат—полистирол состава 50 : 50 (б). Для облегчения контрастирования  $\text{OsO}_4$  с полиэтилакрилатом было сополимеризовано небольшое количество бутадиена [2].

вого разделения обуславливает образование доменов ПЭА и ПС значительно меньших размеров в стенках ячеек.

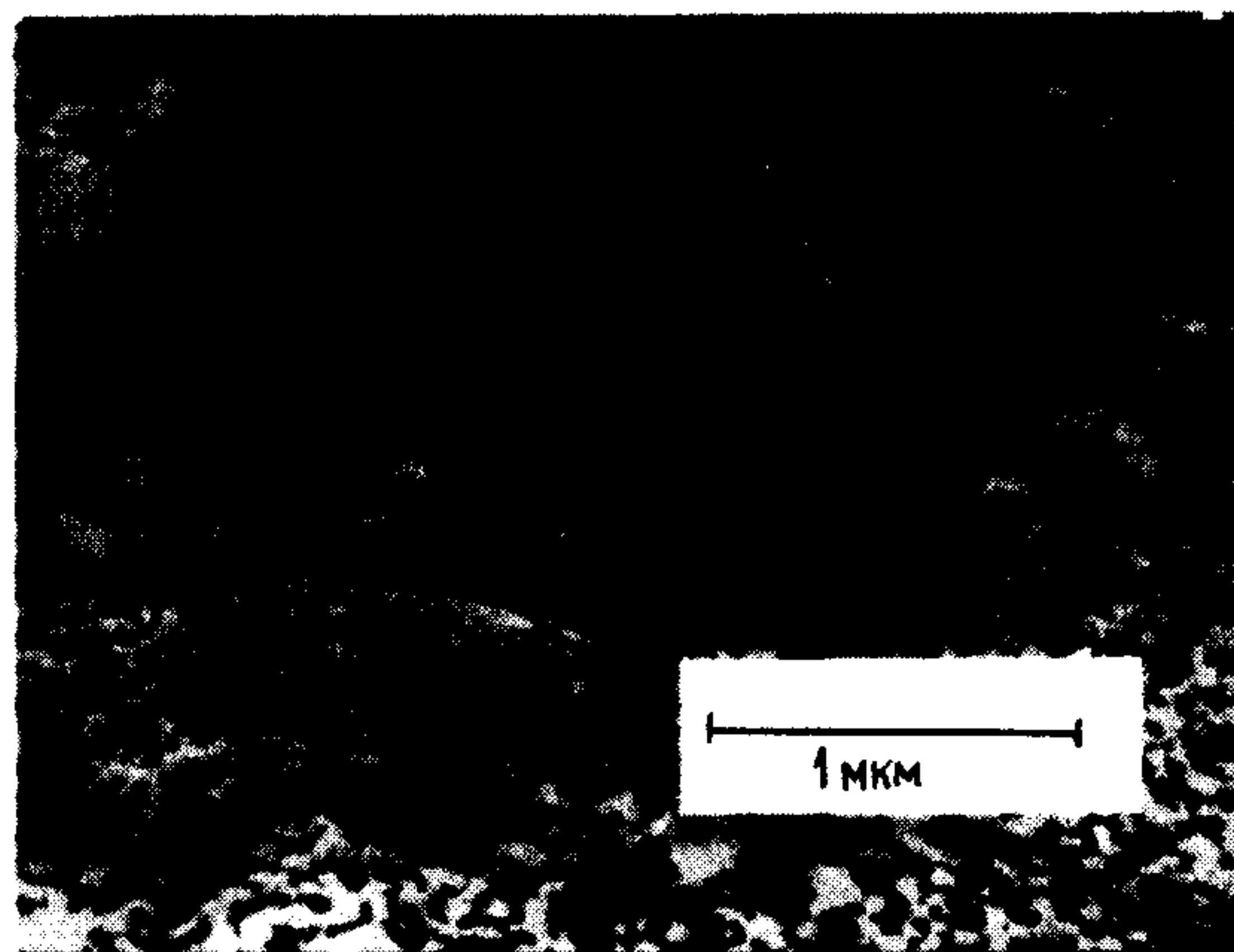
Компоненты ВПС на основе бутадиен-стирольного каучука и полистирола (БСК—ПС) относительно несовместимы, хотя оба они являются неполярными полимерами, а их параметры растворимости отличаются всего лишь на 1,0. Они обнаруживают отчетливое фазовое разделение и ячеистую доменную структуру (рис. 11.5) [39].

#### 2. Сшивание

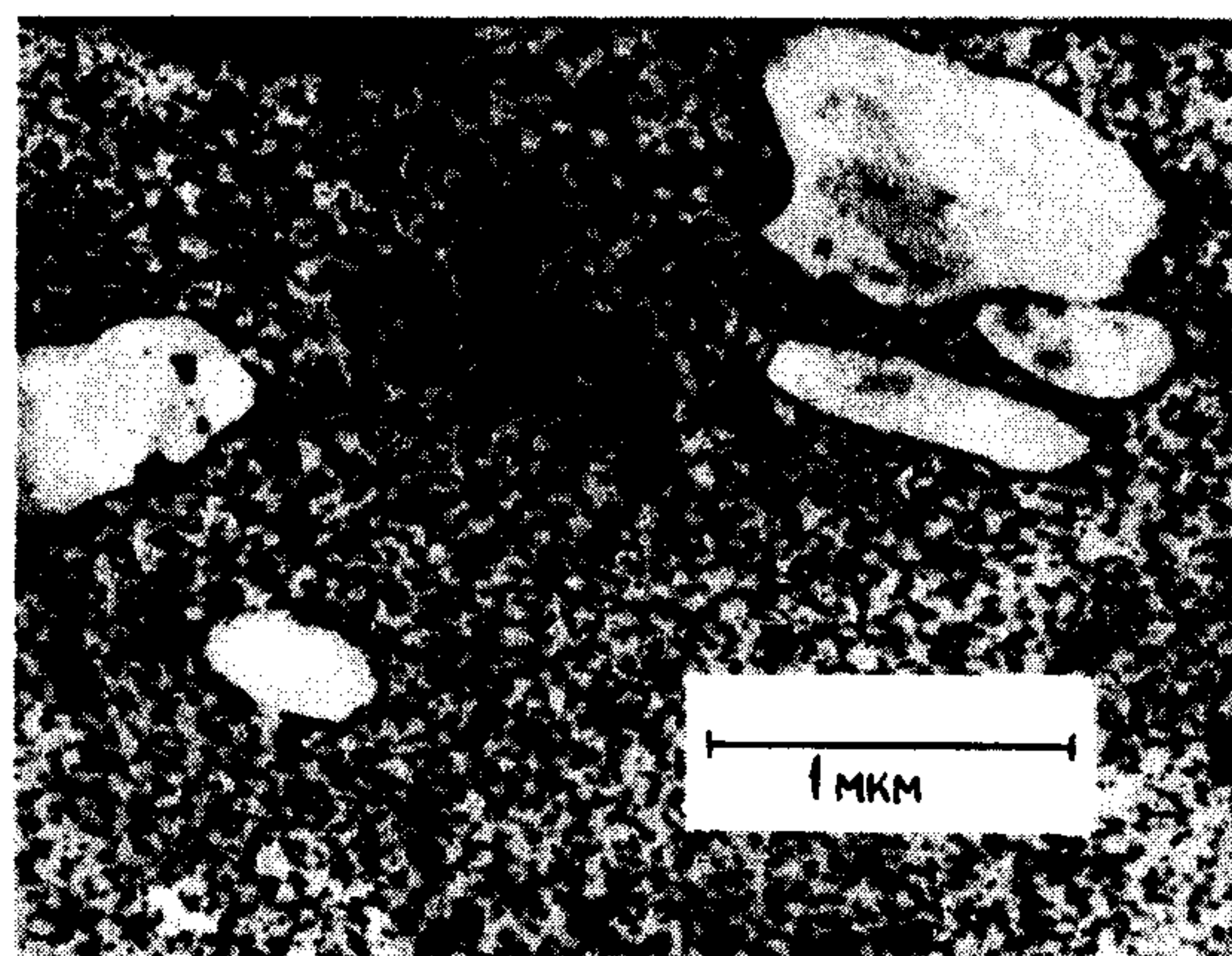
С увеличением плотности сшивания пространственной сетки полимера I, входящего в состав ВПС, размеры доменов полимера II заметно уменьшаются [39]. Это можно проиллюстрировать, сравнивая рис. 11.5,а и 11.5,б. Этот эффект вполне объясним, так как чем плотнее исходная сетка полимера I, тем сильнее она ограничивает размеры областей, в которых может происходить формирование фазы полимера II. Влияние плотности сшивания на морфологию можно пояснить, используя полуэмпирическую термодинамическую модель [40], которая будет описана позднее. Изменение плотности сетки ПС (полимер II) не оказывает существенного влияния на морфологию ВПС, что свидетельствует о решающем значении пространственной структуры полимера I.



В предельном случае линейного ПС (при получении полу-1) морфологические структуры менее однородны, тем не менее четко прослеживается та же роль плотности сшивания БСК. В другом крайнем случае при отсутствии сшивок в БСК этот компонент по-прежнему образует не-



а



б

Рис. 11.5. Электронные микрофотографии ВПС бутадиен-стирольный каучук—полистирол состава 20 : 80. Каучук сшит с помощью 0,1% (а) и 0,2% (б) перекиси дикумила [39].

прерывную фазу, но морфологические структуры обеих фаз имеют более крупные размеры и неоднородны по форме.

Аллен и др. [17] наблюдали такое же влияние сетки полимера I в композиции полиуретан (ПУ)—ПММА, полученной методом «промежуточной полимеризации» в соответствии с выражением (13). Морфология полученного материала представляет собой близкие к сферическим домены ПММА в матрице ПУ (рис. 11.6). Сетка ПУ в этой системе

образовывалась первой в растворе реагентов, в том числе и ММА, но условия проведения реакции позволяли варьировать плотность сетки. Хотя ПММА оставался линейным, размеры его доменов изменялись приблизительно от 650 Å при плотной сетке ПУ до примерно 1800 Å в слабо сшитой матрице [41].

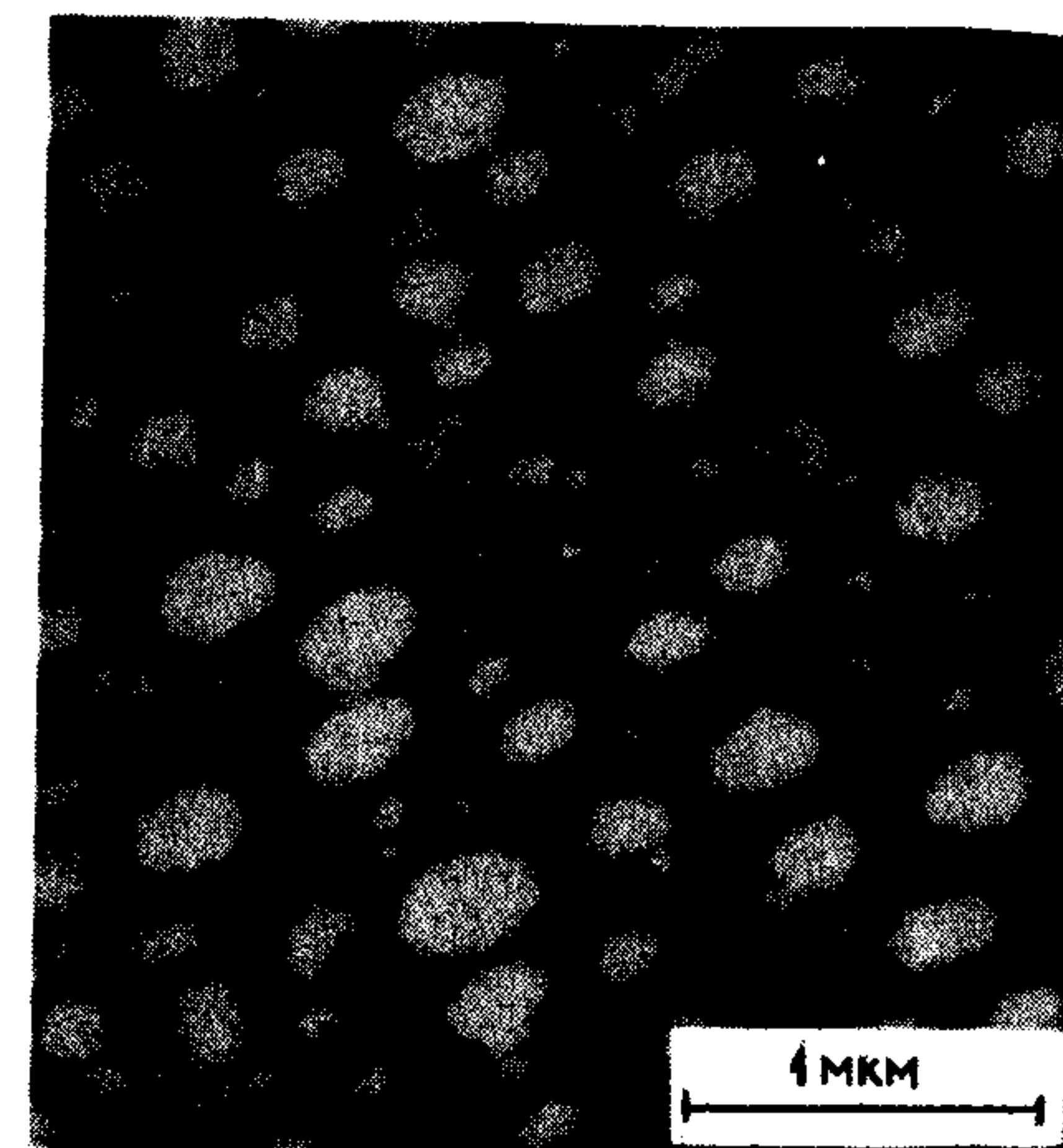


Рис. 11.6. Электронная микрофотография «промежуточного полимера» состава полиуретан—полиметилметакрилат (80 : 20). Полиуретан синтезирован на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами, что позволяет осуществить контрастирование  $\text{OsO}_4$  [41].

Сшитые сополимеры АВ, полученные Бэмфордом и др. [23], не являются строгими ВПС, так как цепи полимера В (полимер II—полихлоропрен) являются частью единой сетки, образуемой вместе с цепями А (полимер I—поливинилтрихлорацетат). Однако по аналогии с привитыми сополимерами и ВПС, в них также происходит разделение фаз с образованием четких доменов [42]. Цепи полимера II, по-видимому, находятся в дискретной фазе, что объясняется двумя причинами: 1) подобно последовательным ВПС и привитым сополимерам с необращенными фазами полимер II образует менее непрерывную фазовую морфологию; 2) концентрация полимера II в этом случае меньше, чем полимера I.

Майер [43, 44] рассмотрел морфологию двухблочных сополимеров и установил, что размер диспергированных сферических частиц определяется выражением

$$R = k\alpha CM^{1/2}, \quad (14)$$

где  $R$ —радиус доменов,  $k$ —константа, величина которой определяется типом морфологических образований (1,33 для сфер),  $C$ —экспериментальная константа, связывающая среднее квадратичное расстояние между концами цепи в невозмущенном состоянии с квадратным корнем из ее молекулярной массы,  $\alpha$ —отношение размеров возмущенного клубка к размерам невозмущенного.

Исходя из морфологических размеров, Истмонд и Смит [42] нашли



выражение для радиуса доменов

$$R = 0,06 M_n^{1/2}. \quad (15)$$

Как в блок-сополимерах, так и в сшитых сополимерах АВ размеры фазовых доменов зависят от молекулярного веса полимера, образующего домены. В примерах ВПС, приведенных ниже, размеры фазовых доменов полимера II, как показано, зависят от молекулярного веса участков цепи между узлами сшивок ( $M_c$ ) полимера I.

### 3. Метод полимеризации

Выше было рассмотрено влияние совместимости и сшивания на морфологию последовательных ВПС. Если изменить порядок синтеза полимеров в ВПС, то ее морфология снова будет определяться преимущественно свойствами первой сетки [2].

В одновременных взаимопроникающих полимерных сетках обе сетки образуются за один и тот же промежуток времени, хотя и не обязательно с одинаковыми скоростями, в результате чего возникает более сложная структура. Пример ОВПС приведен на рис. 11.7 [5]. В этом случае скорости обеих реакций примерно одинаковы, поэтому компонент, находящийся в большем количестве, вероятно, быстрее формирует пространственную структуру и превращается в более непрерывную фазу.

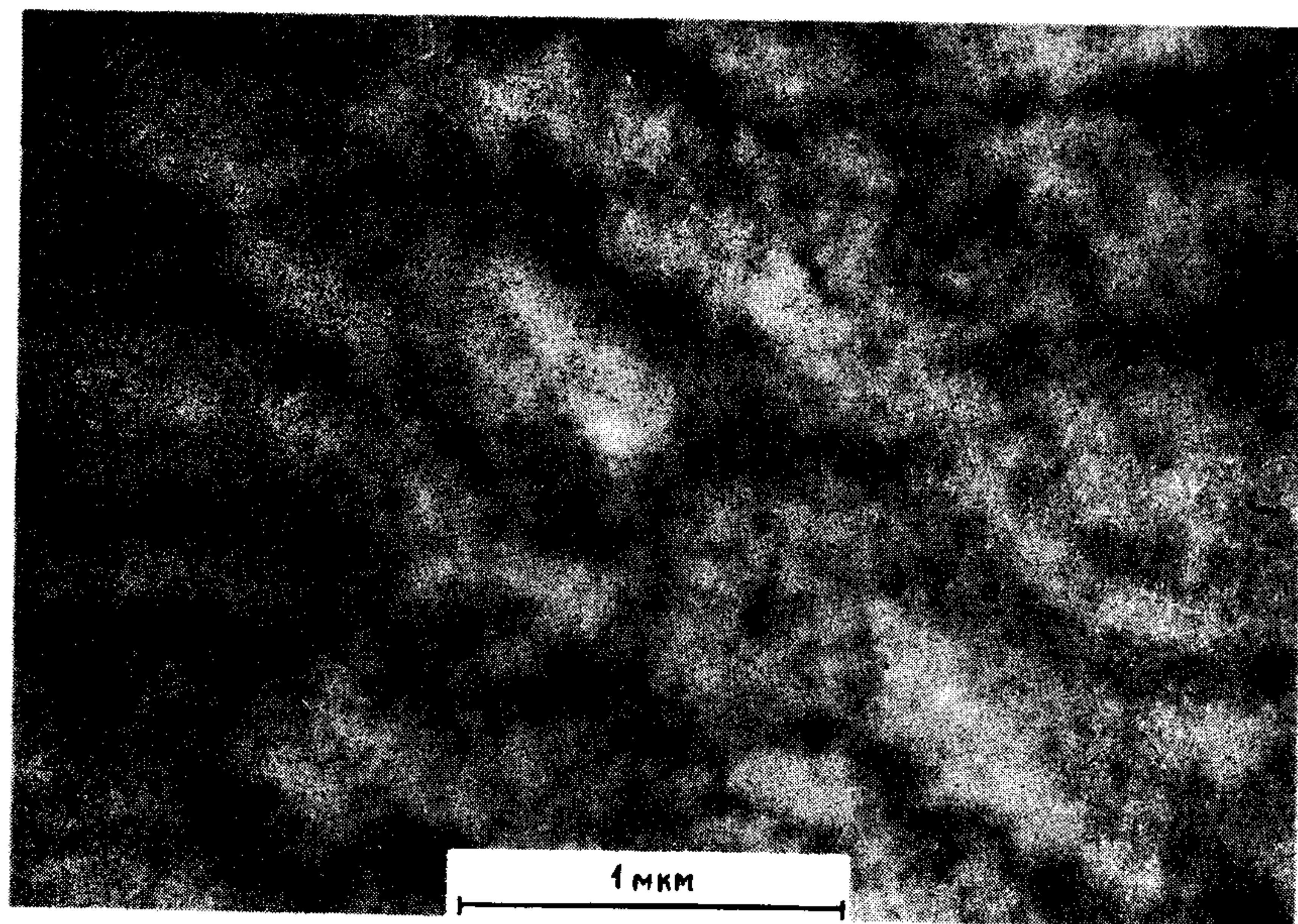


Рис. 11.7. Электронная микрофотография ОВПС полиуретан—полиметилметакрилат состава 75:25. Полиуретан контрастирован  $\text{OsO}_4$  [5].

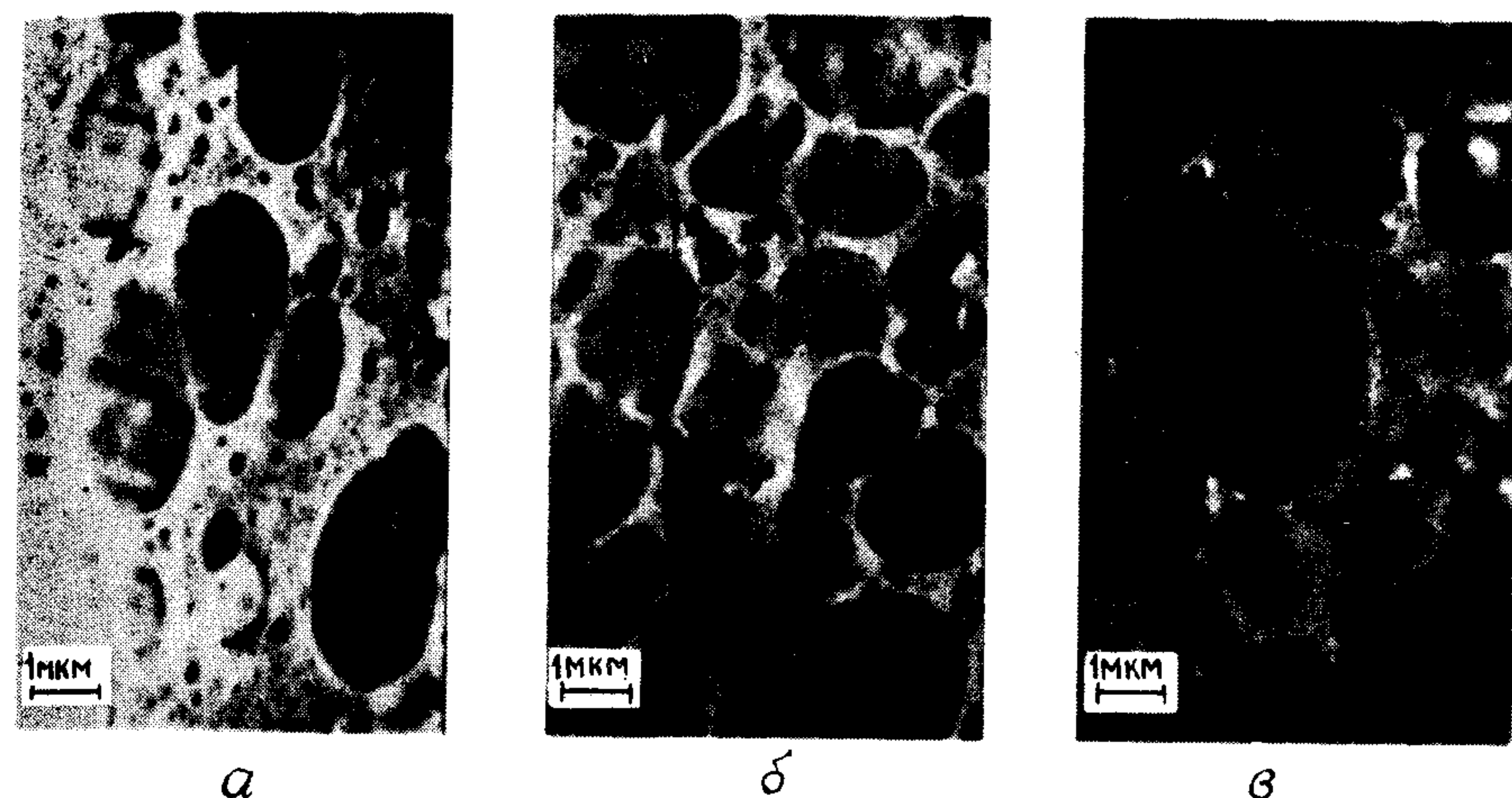


Рис. 11.8. Электронные микрофотографии ВЭС на основе смеси полиакрилатного и полиуретанового латексов с различным содержанием компонентов. Полиуретан контрастирован  $\text{OsO}_4$  [45].

Состав смеси полиакрилат—полиуретан: а) 70:30; б) 50:50; в) 30:70.

Тусент и др. [3, 4] регулировали относительные скорости реакций при синтезе ОВПС на основе эпоксидного сополимера и поли-*n*-бутилакрилата (ПБА) и выяснили, что наиболее тонкая двухфазная дисперсия образуется при условии одновременного достижения двумя полимеризующимися компонентами в ходе реакции точки гелеобразования по Флори.

В уже упомянутых полу-ВПС Аллена и др. [17] полиуретан образуется быстрее, и достигнутая степень сшивания определяет морфологию. Латексные полимеры открывают новый путь для получения ВПС. Морфология ВПС, полученных из латексных полимеров, зависит от размера и морфологии латексных частиц. В ВПС, полученных Фришем и др. путем смешения и последующего сшивания двух латексов, обе фазы непрерывны в определенной области составов. Морфологические картины обнаруживают крупные фазовые образования с легко идентифицируемыми уретановыми латексными частицами (рис. 11.8). Взаимопроникание на молекулярном уровне возможно, по-видимому, только на поверхности раздела фаз между двумя типами латексов. Синтезированы также двухкомпонентные латексы, имеющие структуру ВПС и состоящие из ядра и оболочки. Из этих латексов отливкой или формованием получены блочные материалы [46]. Их морфология, несомненно, более сложна и, вероятно, сходна с морфологией латексов АБС [47].



## 4. Состав

Состав ВПС определяет относительные количества двух фаз после проведения полимеризации. Увеличение количества полимера II обычно приводит к увеличению размера доменов, но этот эффект зависит также от метода полимеризации.

Для последовательных ВПС на основе ПЭА—ПС Хюльк и др. [2] обнаружили лишь небольшое увеличение размеров доменов в области составов от 75:25 до 25:75. Донателли и др. [9] получили такой же результат, исследуя систему БСК—ПС до высоких содержаний ПС. Заметим, что для последовательных ВПС верхний предел содержания полимера II определяется равновесным набуханием первой сетки в смеси мономера II с его сшивающим агентом.

Аналогичные изменения отмечены Алленом и др. [41, 48] при изучении полу-ВПС, содержащих большие количества ПММА. В этом случае, однако, эффект частично был объяснен образованием сетки ПУ меньшей плотности в результате значительного разбавления раствора уретанового преполимера метилметакрилатом.

В ОВПС на основе ПУ—ПММА, компоненты которых полимеризуются с близкими скоростями, Ким и др. [5] наблюдали инверсию фаз в области составов 20—40% ПММА. Однако, если содержание любого из компонентов превосходит 85%, морфология становится более сложной. Цитированная работа, а также работы Тусента и др. [3, 4] свидетельствуют о том, что размеры фазовых доменов и непрерывность фаз в значительной степени зависят от скорости реакций образования обоих полимеров, а также от состава композиции.

## 5. Количественное выражение для размера фазовых доменов

Донателли с сотр. [40] вывел полуэмпирическое уравнение для размера фазовых доменов полу-ВПС первого рода. Основными переменными являются плотность сшивания полимера I, весовая доля полимера II и натяжение на поверхности раздела фаз. Уравнение можно записать в следующем виде:

$$\left(\frac{v_1}{C^2 K^2}\right) \left(\frac{v_1}{1-w_2} + \frac{2}{M_1}\right) D_2^3 + \left(\frac{w_2}{M_2} - \frac{v_1}{2}\right) D_2 = \frac{2\gamma w_2}{RT}, \quad (16)$$

где  $v_1$  — плотность сшивания полимера I,  $M_1$  — исходный молекулярный вес полимера I,  $D_2$  — размер доменов полимера II,  $M_2$  — молекулярный вес полимера II,  $w_2$  — весовая доля полимера II,  $\gamma$  — межповерхностная энергия,  $C$  — константа порядка  $\sqrt{2}$ ,  $K = (r_0/M^{1/2})$  для полимера I, где  $r_0$  — среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенного клубка.

Выражение для ВПС (когда оба полимера сшиты) можно получить аппроксимацией уравнения (16), принимая  $M_2 = \infty$ . Известно применение этого уравнения при рассмотрении трех систем.

1. Система БСК—ПС [9], в которой основной переменной служила плотность поперечных связей полимера I. Результаты приведены в табл. 11.3.

Таблица 11.3

Размеры доменов ПС в композициях ВПС и полу-1 ( $\gamma = 3$  дин/см) [40]

Тип композиции <sup>a</sup>	Состав БСК:ПС	Размеры доменов, Å	
		эксперимент	теория
Полу-1 (0,1%)	20:80	1500	1250
Полу-1 (0,2%)	18:82	600	500
ВПС (0,1%)	22:78	1100	1300
ВПС (0,2%)	21:79	650	480

<sup>a</sup> 0,1 и 0,2% указывает содержание сшивающего агента в БСК.

2. Система ВПС ПУ (на основе касторового масла и 2,4-толуиленидиизоцианата)—ПС, в которой варьировали как состав, так и плотность сшивания [49]. Результаты приведены в табл. 11.4. При сравнении экспериментальных и теоретических значений, приведенных в табл. 11.3

Таблица 11.4

Размеры доменов ПС в композиции ВПС ПУ (на основе касторового масла и 2,4-толуиленидиизоцианата) и ПС [49]

Номер образца	Соотношение NCO/OH	Весовая доля ПС	Размеры доменов ПС, Å	
			эксперимент <sup>a</sup>	теория <sup>b</sup>
1	0,95	0,68	250	323
2	0,95	0,60	300	325
3	0,95	0,47	370	327
4	0,85	0,64	300	344
5	0,85	0,60	350	345
6	0,85	0,50	430	347
7	0,75	0,71	350	432
8	0,75	0,64	410	443
9	0,75	0,50	550	452

<sup>a</sup> Измерено методом электронной микроскопии.

<sup>b</sup> Вычислено по уравнению (16).

и 11.4, неожиданно обнаруживается лучшее совпадение, чем следует ожидать, учитывая полуэмпирический характер уравнения.

3. Система ПЭА—поли(стирол-со-метилметакрилат) [2], в которой основной переменной являлась межповерхностная энергия [50].



Наиболее интересным результатом, полученным при исследовании последней системы, является обнаружение доменов размерами 60—100 Å, предсказываемых уравнением (16) для  $\gamma = 0$ . Домены таких размеров были найдены в изомерной композиции ВПС состава ПЭА:ПММА = 75:25, для которой величина  $\gamma$  должна быть весьма близкой к нулю (см. рис. 11.4,а). Это изменяет сложившиеся ранее представления о полусовместимости компонентов такой системы, указывая на то, что в последовательных ВПС всегда следует ожидать образования тонкой структуры. Физически это можно объяснить повышением концентрации мономера II на малых участках объема полимера I, в которых по случайным причинам плотность пространственной сетки ниже среднего значения по всему объему\*.

## Б. Обзор морфологии двухфазных полимеров

Полимер I обычно образует более непрерывную фазу в ВПС, и это оказывает решающее влияние на двухфазную морфологию. Морфология представляет собой взаимопроникающие фазы, масштаб которых составляет 100—1000 Å; при этом полимер II имеет меньшую фазовую непрерывность и может быть даже диспергирован в матрице полимера I. На морфологию оказывает влияние степень совместимости полимеров, метод полимеризации и состав ВПС.

Можно сформулировать несколько основных положений, касающихся непрерывности фаз, применительно к ВПС и, более широко, ко многим двухкомпонентным полимерным материалам [8].

1. В простых смесях, получаемых из расплава, полимер, содержащийся в большей концентрации или обладающий меньшей вязкостью, обычно образует непрерывную фазу (том 1, гл. 7).

2. В привитых сополимерах, получаемых сополимеризацией в массе или растворе, полимер, синтезированный первым, образует более непрерывную фазу. Полимер II обычно образует ячеистые домены в матрице полимера I.

3. В привитых сополимерах, получаемых сополимеризацией в массе или растворе, перемешивание, особенно на ранней стадии полимеризации мономера II, может привести к инверсии фаз, особенно если полимер I находится в меньшем количестве.

4. В системах, получаемых эмульсионной полимеризацией, полимер II обычно образует непрерывную фазу при последующем формовании или пленкообразовании. Вообще, при формовании изделий из порошков, частицы которых состоят из оболочки и ядра, компонент оболочек образует более непрерывную фазу.

\* Домены размером 50—100 Å обнаружены недавно в ВПС миллиара состава ПС—ПС [50].

5. Фазовая структура и непрерывность фаз в двухблочных сополимерах определяется относительным содержанием обоих компонентов. У композиций в области средних составов обе фазы непрерывны.

6. Сшивание одного из полимеров обычно промотирует возникновение фазовой непрерывности. В материалах, у которых оба полимера сшиты (ВПС), обычно формируются обе непрерывные фазы.

## V. ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### А. Общие свойства

Свойства ВПС зависят от свойств полимерных компонентов, фазовой морфологии и взаимодействия между фазами. Как и в случае других двухкомпонентных материалов, некоторые свойства ВПС являются

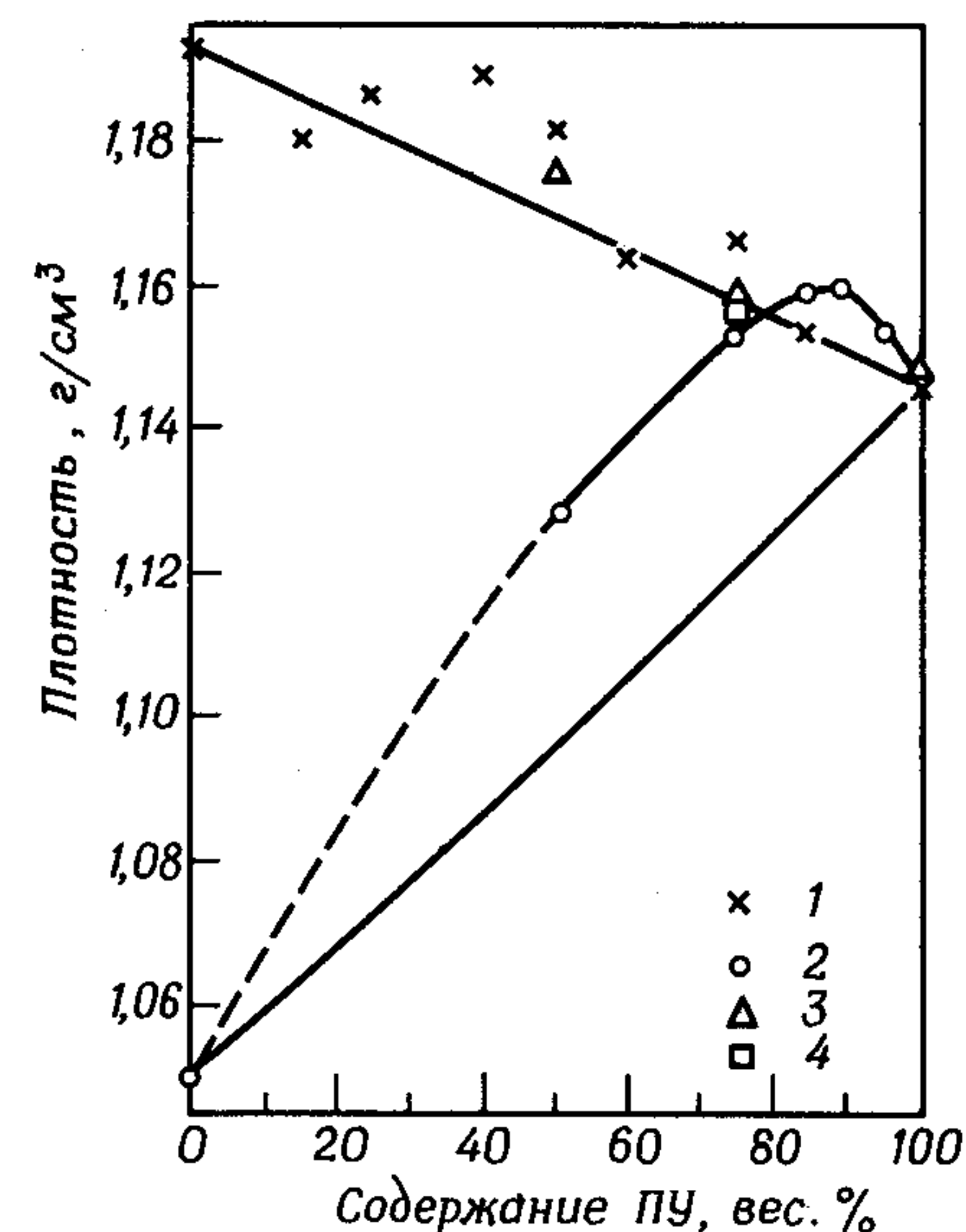


Рис. 11.9. Зависимость плотности композиций ПС—ПУ и ПММА—ПУ от содержания полиуретана (прямые линии соответствуют расчетным значениям, полученным исходя из правила аддитивности) [51].

1 — ВПС типа UCMC; 2 — ВПС типа UCSC; 3 — смесь линейных полимеров; 4 — полу-ВПС. (U — полиуретан, S — полистирол, M — полиметилметакрилат, C — сшитая система.)

приблизительно аддитивными по отношению к свойствам полимерных компонентов. К таким свойствам относится, например, плотность. Однако тщательные измерения плотности ОВПС на основе полиуретана и полистирола [51] при температуре, лежащей между  $T_{ст}$  обоих компонентов, показали, что плотность композиций со средним составом приблизительно на 3% выше ожидаемой на основе правила аддитивности (рис. 11.9). Такую зависимость плотности объяснили частичным смешением, или взаимопрониканием, цепей каучукоподобного и стеклообразного полимерных компонентов, что и является, как полагают Квей и др. [52], причиной увеличения плотности смесей совместимых линейных полимеров.



Оптическая прозрачность, напротив, совершенно не поддается правилу простого усреднения. ВПС на основе двух аморфных прозрачных полимеров, таких, как ПЭА и ПС, становятся мутными вследствие рассеяния света фазовыми доменами, имеющими различные коэффициенты преломления\*. В результате фазового разделения менее совместимые ВПС, такие, как система БСК — ПС, представляют собой белые, непрозрачные материалы, что объясняется повышением рассеяния света по мере приближения размеров доменов к длине световой волны.

Далее мы рассмотрим некоторые свойства ВПС, в том числе специфические эффекты, обусловленные морфологией и взаимодействием на поверхности раздела в результате взаимопроникновения на молекулярном и фазовом уровнях.

### Б. Температура стеклования и вязкоупругие свойства

Если два полимера образуют двухфазную смесь, то каждый из них сохраняет в смеси свою собственную температуру стеклования. Вообще в результате смешения области переходов могут быть уширены или сдвинуты; в предельном случае полной взаимной растворимости наблюдается только одна температура стеклования (том 1, гл. 5).

Температурные зависимости модулей потерь и упругости ВПС типа ПЭА — ПС и ПЭА — ПММА с различным содержанием компонентов показаны на рис. 11.10 [2]. При замене ПС на ПММА компоненты ВПС становятся более совместимыми благодаря увеличению сил притяжения. Стеклование пары несовместимых полимеров показано на рис. 11.10,а, в то время как характер изменения модулей в зависимости от температуры, как видно из рис. 11.10,б, указывает на большую степень молекулярного смешения. Ни одна из известных пар ВПС не обладает свойствами соответствующего статистического сополимера,

\* В общем случае количество рассеянного света и, следовательно, прозрачность зависит от двух параметров:

1. Количество рассеянного света возрастает как квадрат разности коэффициентов преломления двух фаз. Таким образом, полимерные смеси, привитые сополимеры и ВПС будут обладать прозрачностью при близких значениях коэффициентов преломления.

2. Для частиц, значительно меньших, чем длина волны света, рассеяние света возрастает пропорционально шестой степени их диаметра. Для доменов, размеры которых сравнимы с длиной волны света, рассеяние возрастает как квадрат длины волны. Последнее свойство объясняет наличие бело-голубой опалесценции, часто наблюдаемой в ВПС и привитых сополимерах. Для макроскопических тел, размеры которых намного превосходят длину волны света (столы, стулья и т.д.) зависимость рассеяния от длины волны практически равна нулю, и явление в этом случае обычно называется отражением (см. также том 1, гл. 9).

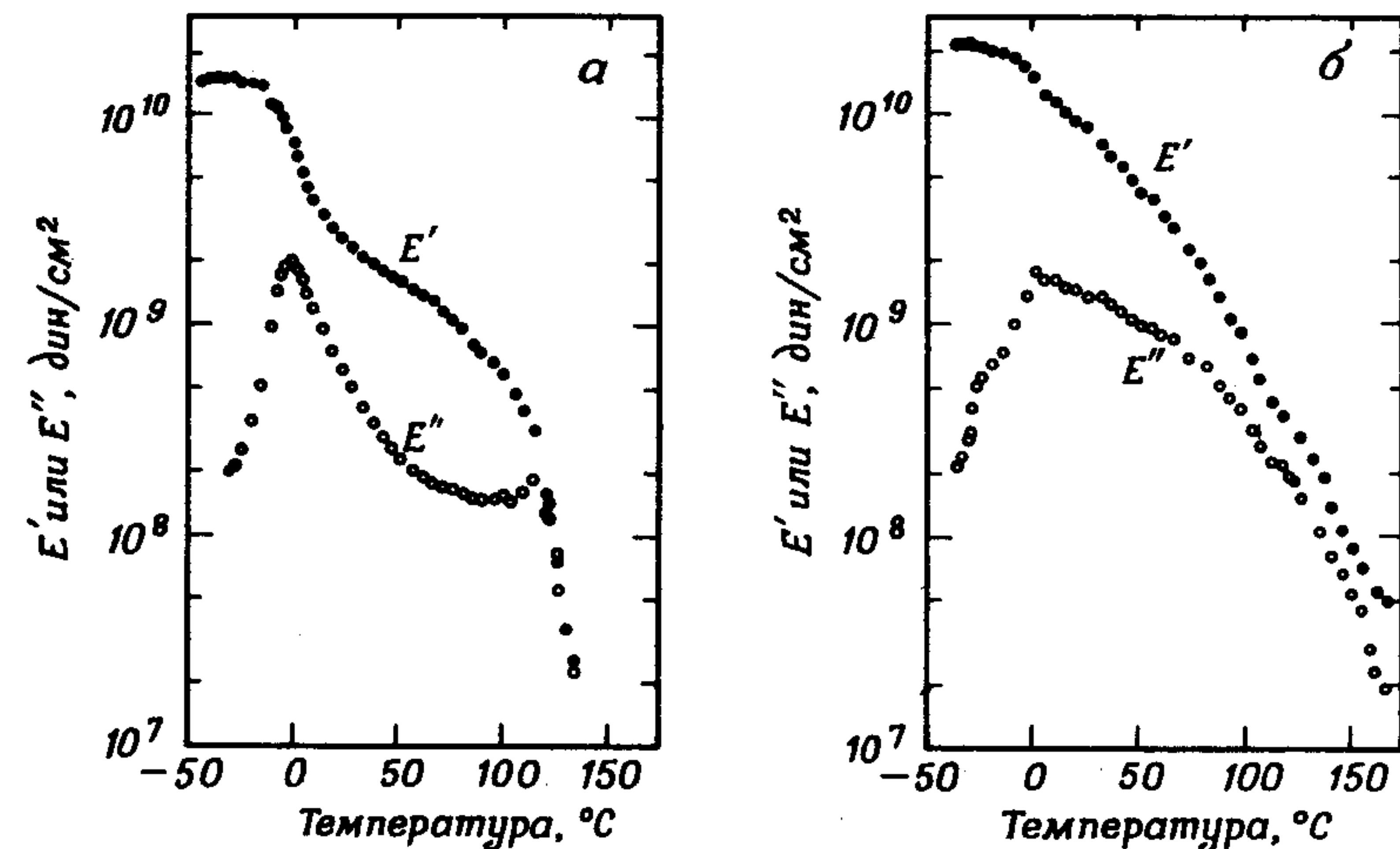


Рис. 11.10. Температурные зависимости модуля упругости  $E'$  и модуля потерь  $E''$  ВПС полиэтилакрилат — полистирол состава 48,8:51,2 (а) и полиэтилакрилат — полиметилметакрилат состава 47,1:52,9 (б). Кривые получены при 110 Гц [2].

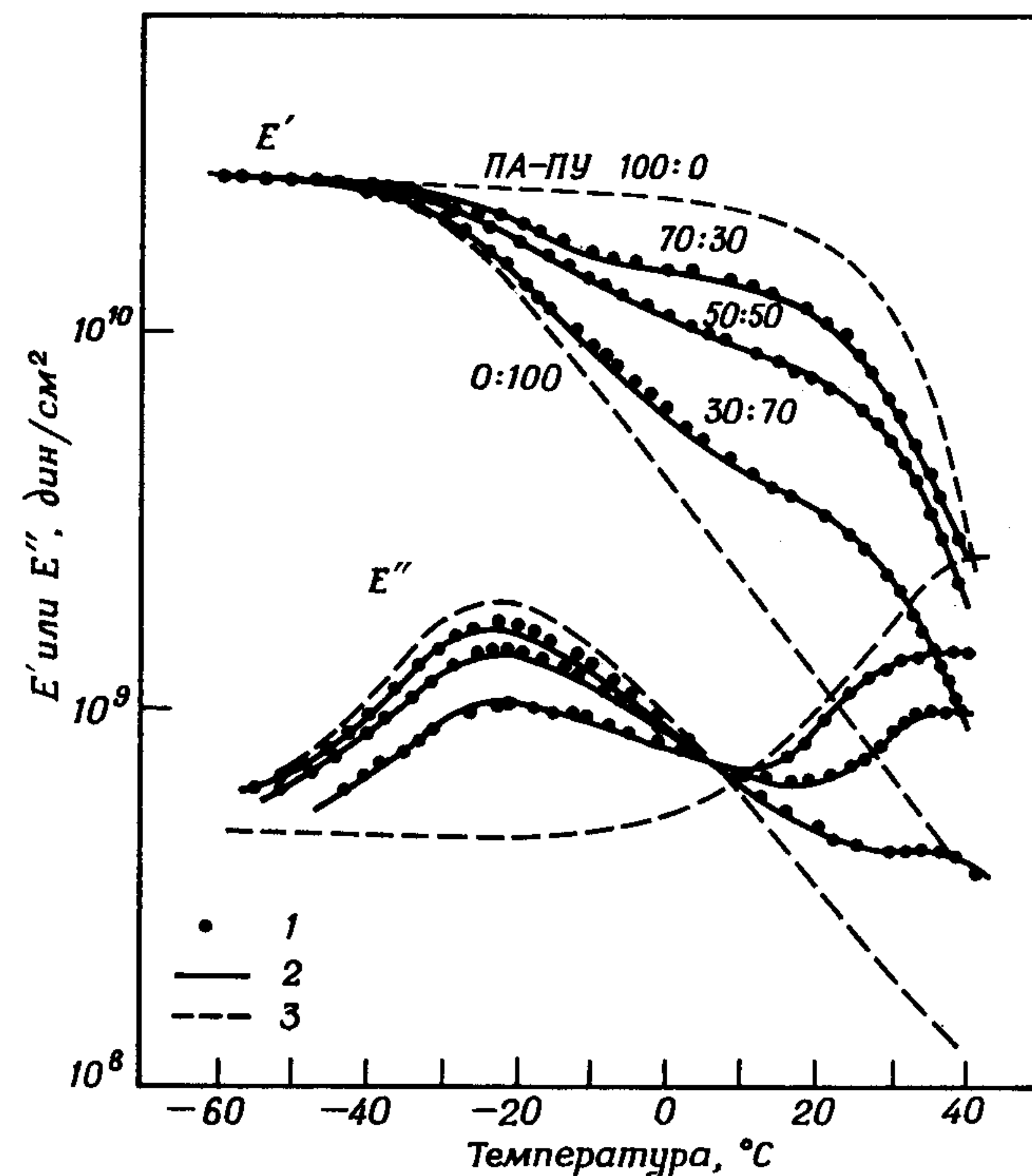


Рис. 11.11. Температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  и динамического модуля потерь  $E''$  ВЭС полиакрилат — полиуретан [45].

1 — наблюдаемые значения; 2 — рассчитанные кривые; 3 — кривые для соответствующих гомополимеров.



т.е. не имеет одной четкой температуры стеклования. Электронно-микроскопическое исследование этих же материалов (рис. 11.4) подтверждает результаты механических опытов и, кроме того, позволяет определить размеры фазовых доменов.

Влияние состава на модуль ВЭС на основе полиакрилата (ПА) и полиуретана (ПУ) показано на рис. 11.11 [53]. На рисунке наблюдаются две четко выраженные температуры стеклования, при этом полиакрилат размягчается при более высокой температуре. Небольшое смещение и уширение наблюдаемых зависимостей свидетельствует об умеренной степени смешения компонентов на молекулярном уровне. В то же время большие смещения температур стеклования на кривой  $E'$  указывают на

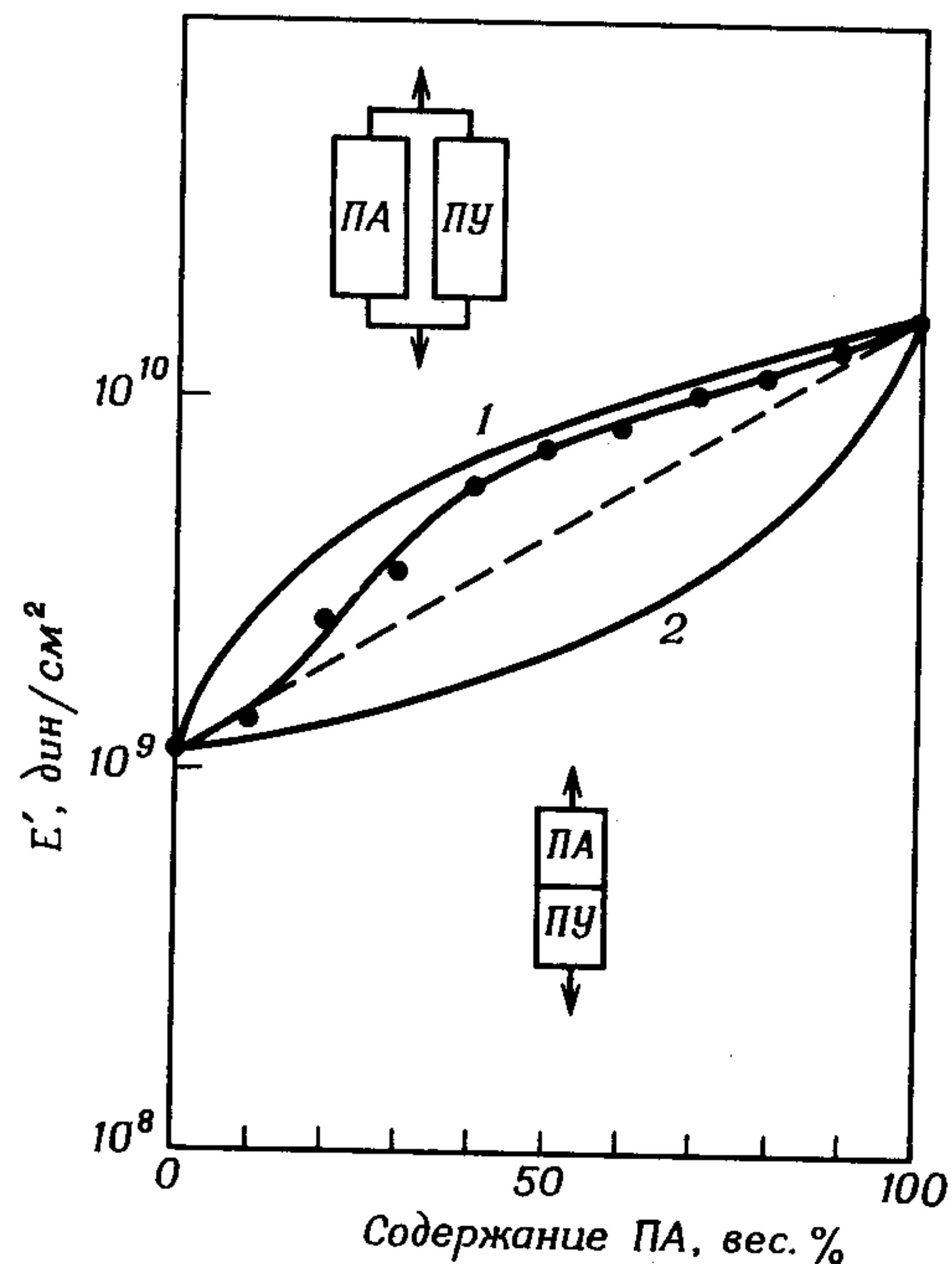


Рис. 11.12. Зависимость динамического модуля  $E'$  при  $23^\circ\text{C}$  ВЭС полиакрилат—полиуретан от содержания полиакрилата. Верхняя и нижняя сплошные кривые получены расчетом при использовании соответственно параллельной и последовательной моделей Такаянаги [45].

1 — параллельная модель; 2 — последовательная модель.

изменение фазовой непрерывности. (Ср. модули, показанные на рис. 11.11, с морфологией ВЭС на рис. 11.8.)

На рис. 11.12 приведена зависимость динамического модуля упругости при  $23^\circ\text{C}$  от состава ВЭС ПА—ПУ. На этом же рисунке показаны расчетные данные для  $E'$  в соответствии с моделями Такаянаги. Параллельная модель Такаянаги для описания механических свойств двухкомпонентных систем [54] соответствует случаю, когда более жесткий компонент образует непрерывную фазу, в то время как последовательная модель описывает системы с более мягким компонентом в качестве непрерывной фазы. Из рисунка ясно видно, что экспериментальные результаты лучше согласуются с параллельной моделью. Полученные ре-

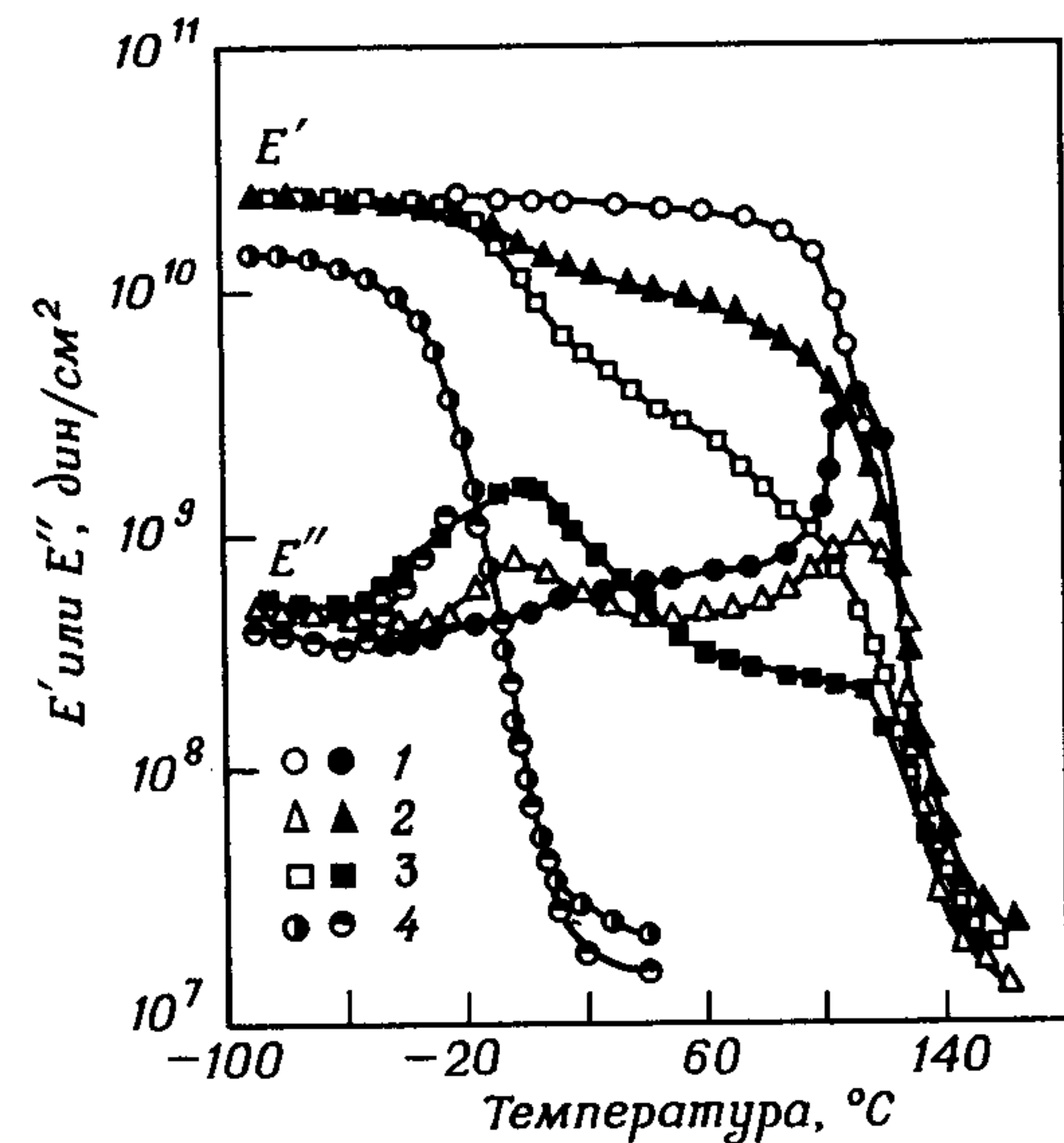


Рис. 11.13. Динамические механические свойства некоторых последовательных ВПС полиуретан (на основе касторового масла, отверждаемый 2,4-толуилениди-изоцианатом)—полистирол с различным содержанием компонентов. Все композиции получены при  $\text{NCO}/\text{OH} = 0,75$  [49]. Состав ПУ:ПС: 1) 0:100; 2) 30:70; 3) 44:56; 4) 100:0.

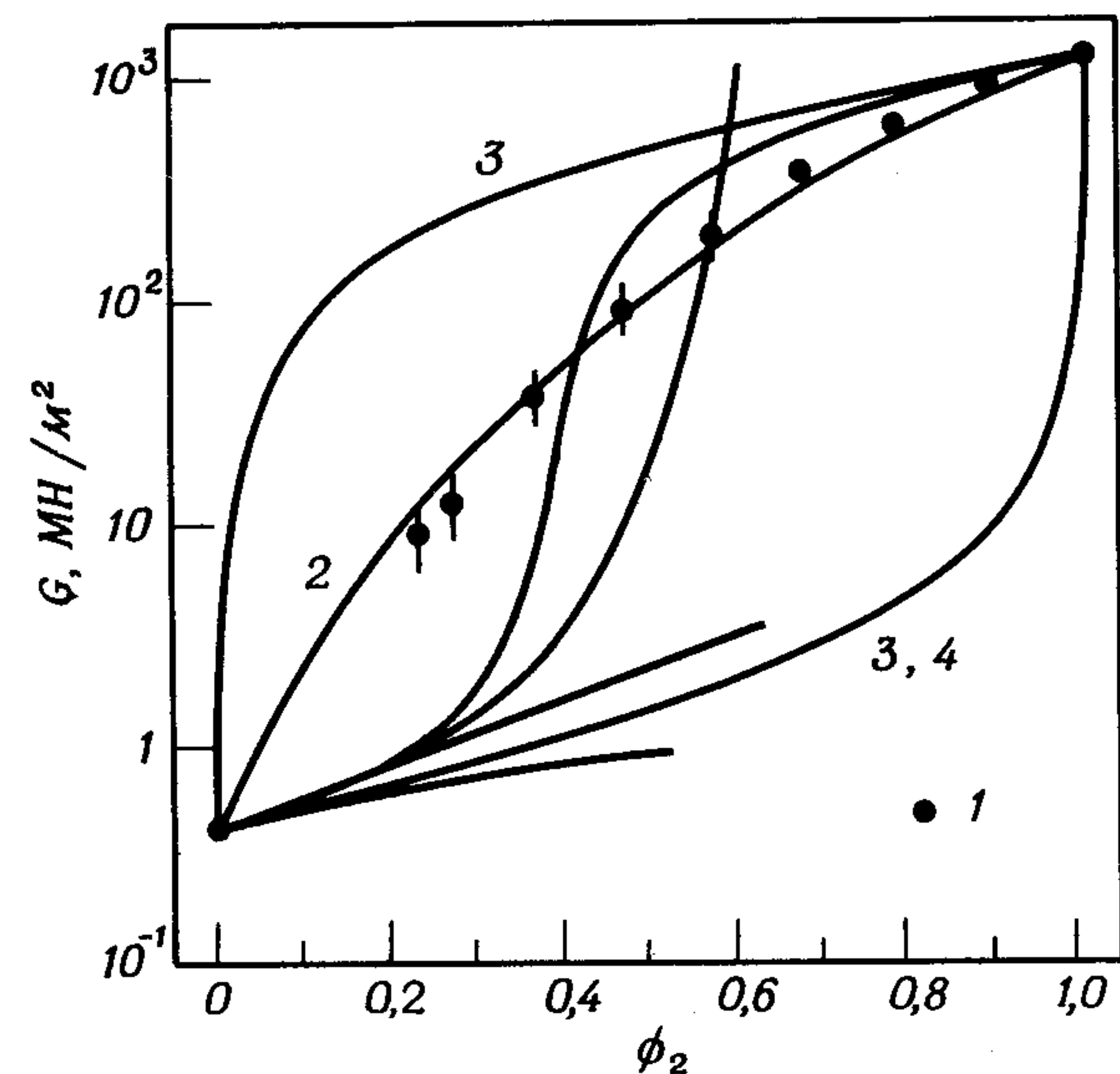


Рис. 11.14. Логарифмическая зависимость модуля сдвига  $G$  от объемной доли  $\phi_2$  ПММА в промежуточных композитах ПММА—ПУ.

1 — экспериментальные точки; 2 — теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению Дэвиса [55]; 3 — то же по уравнению Кернера [57]; 4 — то же по уравнению Хашина—Штрикмана [58]. Необозначенные кривые относятся к более ранним теориям [56].



зультаты подтверждают выводы, основанные на данных электронной микроскопии, об инверсии фаз в системе ПА—ПУ примерно при 30%-ном содержании полиакрилата.

Свойства последовательных ВПС ПУ (на основе касторового масла и 2,4-толуиленизоцианата)—ПС исследовали Енво и др. [49]. Эти материалы имеют фазовые домены малых размеров (300—500 Å), что обусловлено довольно высокой плотностью сшивания полиуретанового компонента, использованного в качестве полимера I. О степени смешения компонентов изученных ВПС можно судить по их динамическим механическим свойствам (рис. 11.13).

Различные аспекты двойной фазовой непрерывности можно рассмотреть с применением уравнения, полученного Дэвисом [55]:

$$G^{1/5} = \phi_1 G_1^{1/5} + \phi_2 G_2^{1/5}, \quad (17)$$

где  $G$ —модуль сдвига,  $\phi$ —объемная доля компонента. Уравнение (17) получено исходя из условия непрерывности обеих фаз. Аллен и др. [56] проверили уравнение Дэвиса, а также уравнения Кернера [57], Хашина и Штрикмана [58] и ряд более ранних теорий (рис. 11.14). Совпадение экспериментальных данных с уравнением Дэвиса для ВПС и полу-1 на основе БСК и ПС было отмечено Донателли и др. [9], однако применительно к композициям полу-2 оно не выполняется.

## В. Предельные свойства

Многие композиции ВПС имеют высокую ударную прочность, обнаруживаемую по характеру кривых прочность—напряжение или в опытах по измерению ударной прочности. Для достижения высокой ударной прочности, как и в случае привитых сополимеров, необходимо, чтобы размеры доменов эластомерной фазы составляли 500—5000 Å, а ее  $T_{ст}$  была ниже  $-40^\circ\text{C}$ . Известно, что фазовые домены в последовательных ВПС имеют значительно меньшие размеры, что связано с образованием пространственной сетки в полимере I. Однако возникновение морфологии ячеистого типа по всему объему образца и вероятная непрерывность обеих фаз способствуют упрочнению системы. Как показано на рис 11.15, при содержании в ВПС на основе БСК и ПС 20—25% эластомера ударная прочность образца с надрезом достигает  $27 \text{ кГ} \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Тусент и др. [3, 4] изучали ОВПС на основе эпоксидного полимера и поли-*n*-бутилакрилата. Их целью было оценить ОВПС, у которых обе полимерные сетки одновременно достигают точки гелеобразования по Флори. Было предположено, что при одновременном гелеобразовании обоих компонентов образуется наиболее тонкая фазовая структура. Это и наблюдали экспериментально [3]. Измерения, однако, показали, что в таких системах не реализуются высокие свойства. Напротив, они обладают минимальными значениями прочности при растяжении и других свойств [4]. На рис. 11.16 представлены результаты машинного рас-

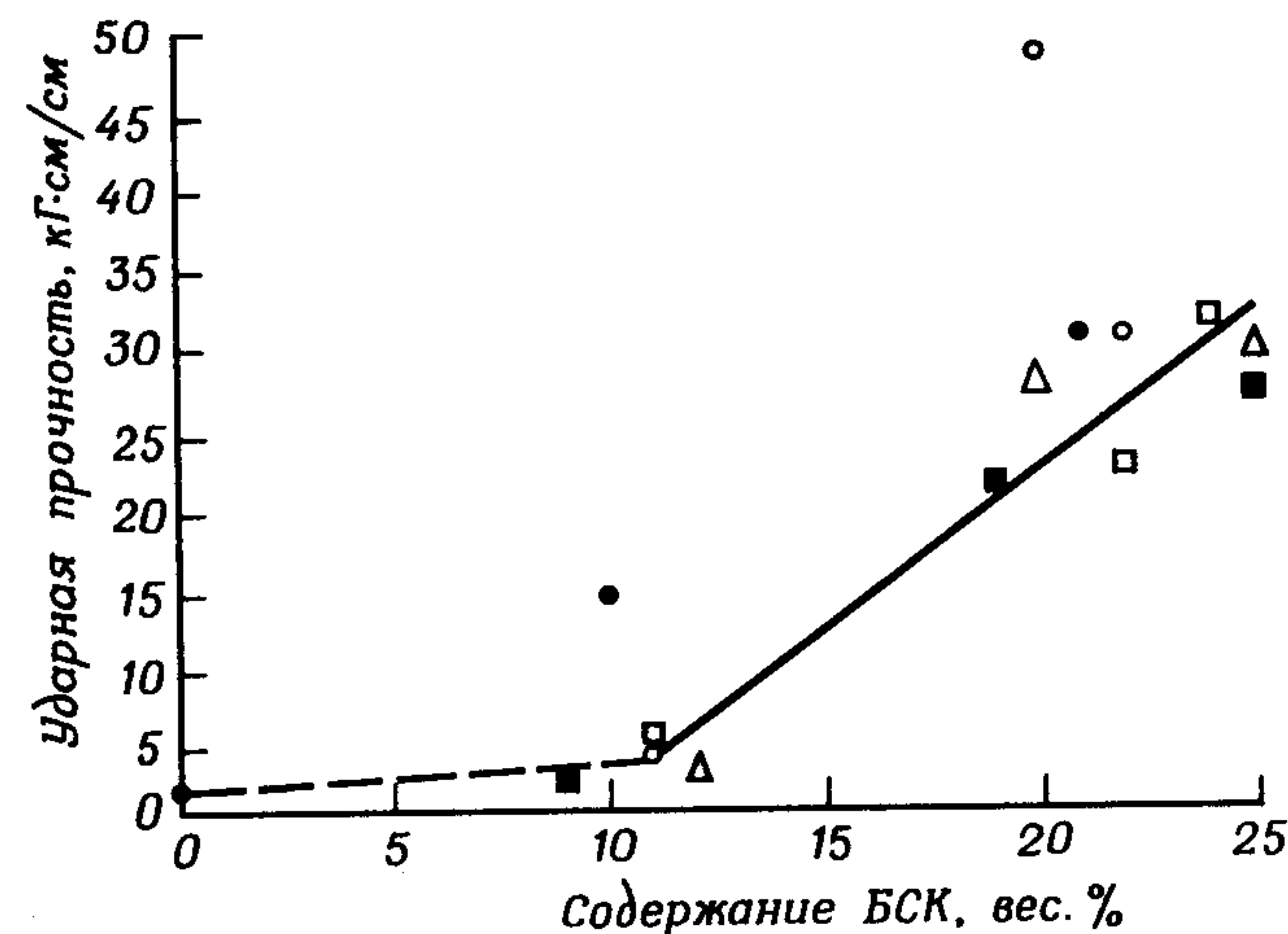


Рис. 11.15. Зависимость ударной прочности ВПС на основе БСК и ПС от содержания БСК. Проведено пять серий опытов. Каждый вид точек получен в отдельной серии опытов [9].

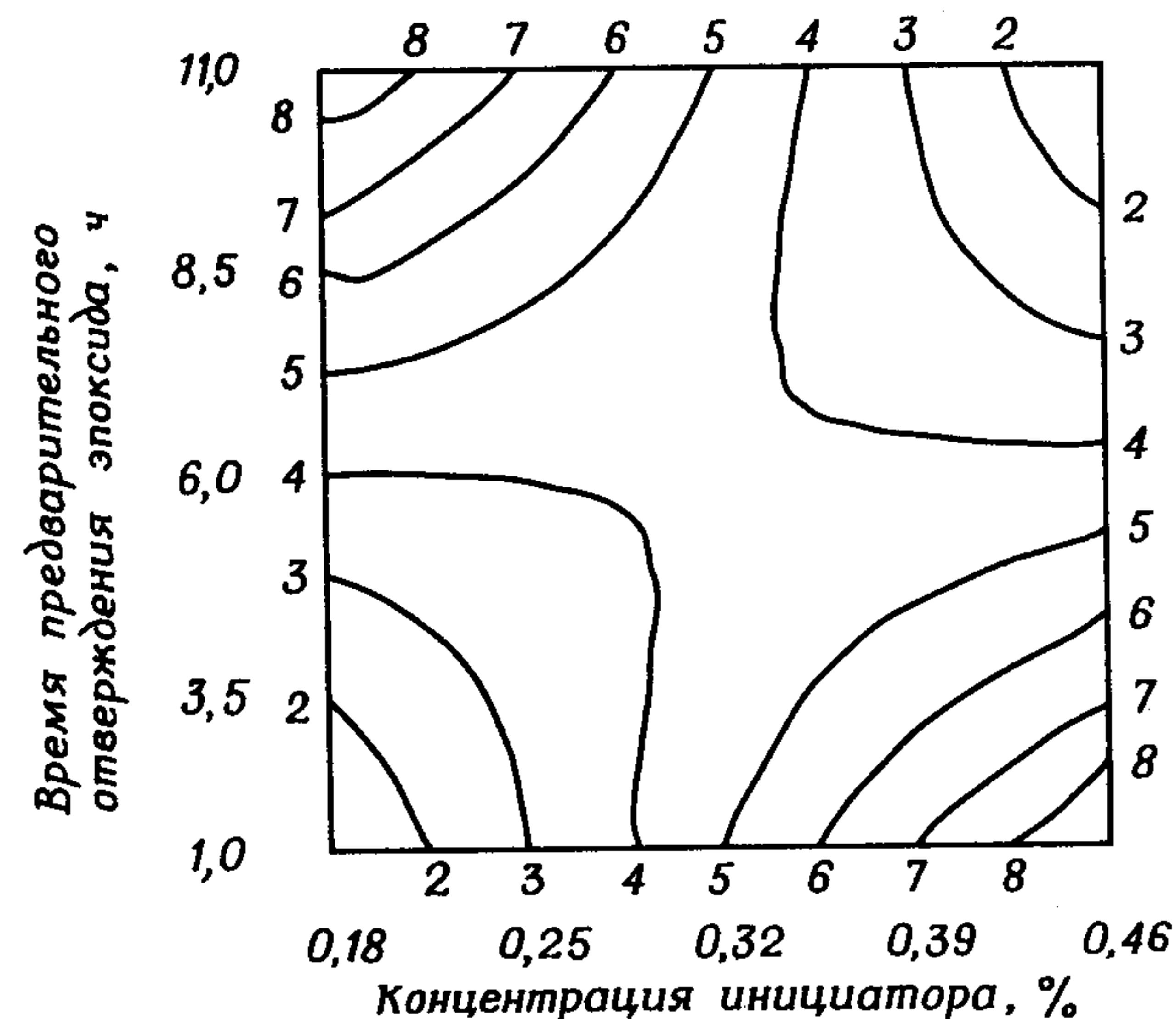


Рис. 11.16. Контурная карта прочности при растяжении ОВПС на основе эпоксидного полимера и поли-*n*-бутилакрилата. Содержание сшивающего агента (диэтиленгликольдиметакрилата) для поли-*n*-бутилакрилата было постоянным и составляло 0,80% [4].

Номер контура	Контурное значение прочности при растяжении*, $\text{кГ}/\text{см}^2$	Номер контура	Контурное значение прочности при растяжении*, $\text{кГ}/\text{см}^2$
1	$0,425 \text{ E} + 0,002$	5	$0,544 \text{ E} + 0,002$
2	$0,455 \text{ E} + 0,002$	6	$0,574 \text{ E} + 0,002$
3	$0,485 \text{ E} + 0,002$	7	$0,604 \text{ E} + 0,002$
4	$0,514 \text{ E} + 0,002$	8	$0,664 \text{ E} + 0,002$

\*  $E$  — постоянный коэффициент, величина которого определяется математической моделью, положенной в основу разработки компьютерной программы.



чета прочности при растяжении системы ОВПС эпоксидный полимер — поли-*n*-бутилакрилат. Результаты расчета представлены в виде контурной карты, показывающей прочность при растяжении системы

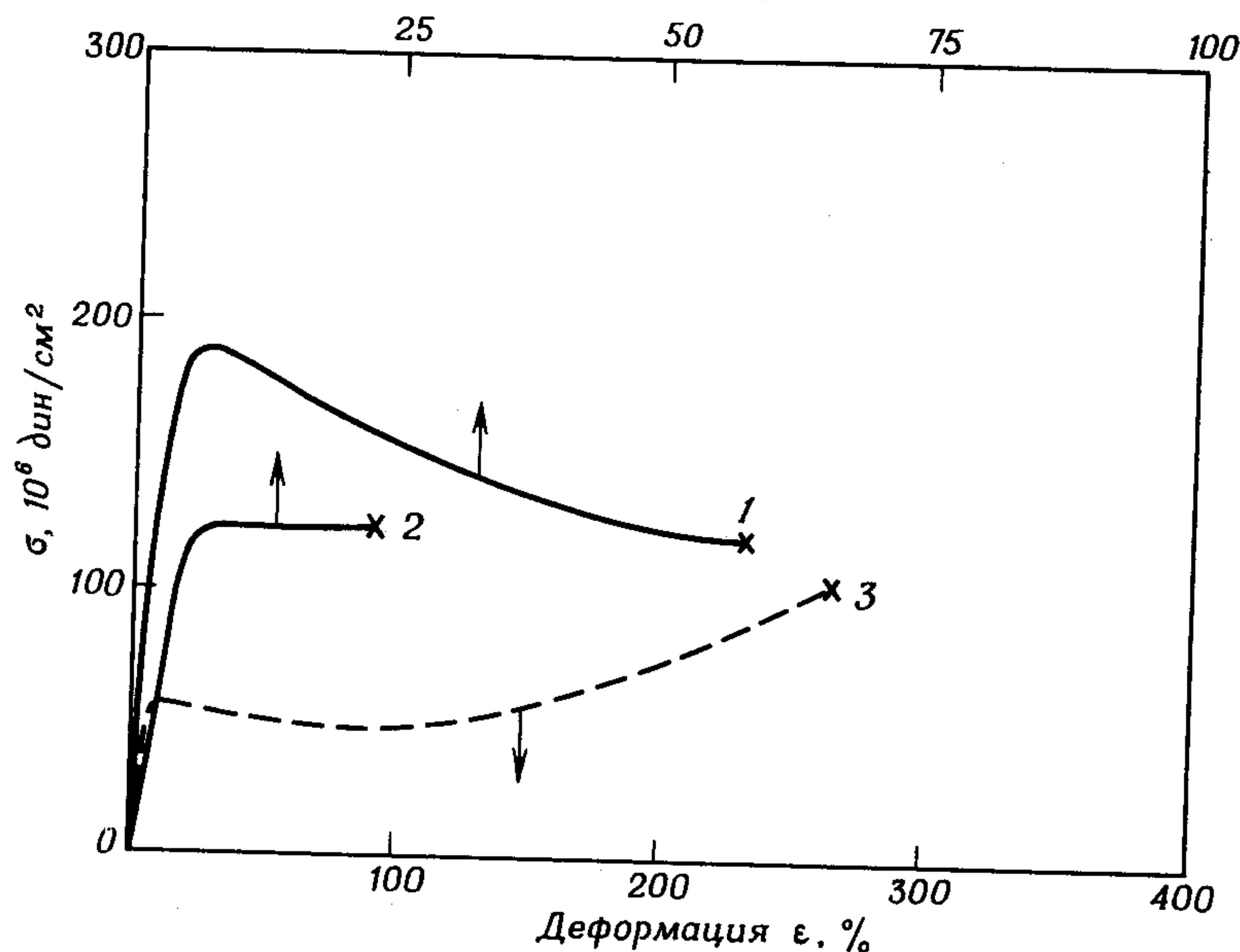


Рис. 11.17. Кривые напряжение — деформация градиентного полимера (1), взаимопроникающих сеток (2) и статистического сополимера (3) на основе метилметакрилата и метилакрилата при соотношении компонентов 60:40. Температура 80°C; скорость деформации 0,03 с<sup>-1</sup> [26].

в зависимости от соотношения времени предварительного отверждения эпоксидной смолы и концентрации инициатора полимеризации *n*-бутилакрилата. Условиям одновременного гелеобразования в системе соответствуют соотношения времени предварительного отверждения и концентрации инициатора, укладываемые приблизительно на диагональ, которая проходит из левого нижнего угла в верхний правый угол. В то же время видно, что наиболее высоким значениям прочности отвечают условия формирования системы, соответствующие левому верхнему и правому нижнему углам схемы по обе стороны от локуса условий одновременного гелеобразования.

Все материалы, которые обсуждались выше, имели однородный состав по всему объему образца. Однако если проводить набухание сетчатого полимера I в смеси мономера II с его инициатором короткое время и сразу же проводить полимеризацию, то в результате возникает градиент состава по объему образца. Сперлинг и Томас [28] применили принцип градиентных ВПС для получения материалов, сочетающих раз-

личные свойства, например обладающих жесткими внешними слоями, мягкой внутренней зоной и промежуточными между ними зонами с градиентным композиционным составом. Такие композиции используются в качестве шумо- и виброгасящих материалов.

Аковали и др. [26] исследовали общие свойства градиентных ВПС. На рис. 11.17 приведены кривые напряжение — деформация ВПС, статистического сополимера и градиентной композиции на основе ПММА и ПМА. Как видно из рисунка, градиентный материал имеет наибольший предел текучести.

## Г. Новейшие исследования

Необходимо остановиться на результатах двух недавно проведенных экспериментов, учитывая их важность.

1. *Проницаемость.* На рис. 11.18 показана проницаемость ОВПС на основе полиуретана и полиэпоксида [13]. Из данных рисунка видно, что

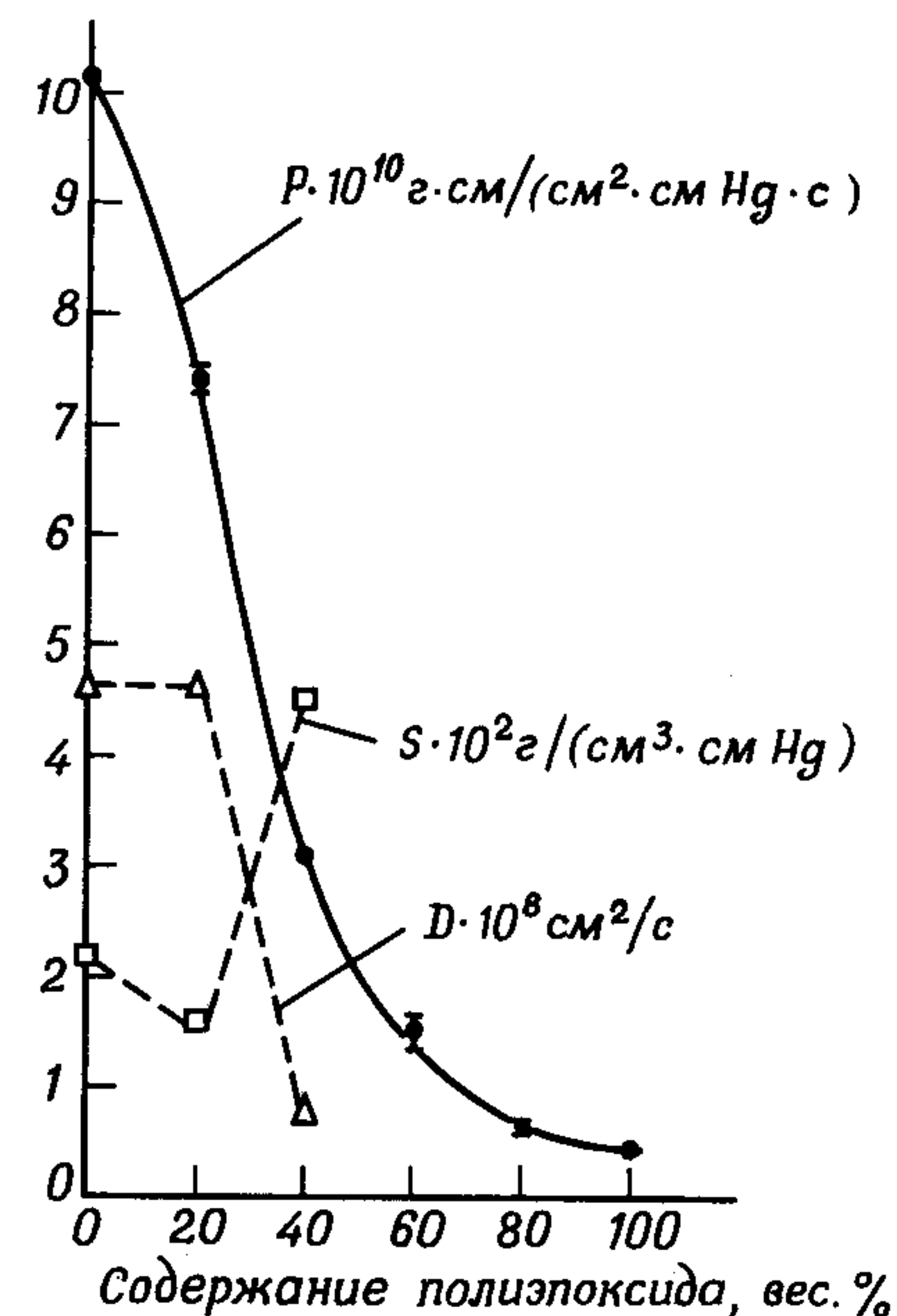


Рис. 11.18. Зависимость проницаемости  $P$  водяных паров ОВПС полиуретан (на основе простого полиэфира) — полиэпоксида от содержания полиэпоксида;  $P_{H_2O} = 2,01$  см Hg; температура 22°C [13].

это свойство зависит от состава нелинейно, что связано, вероятно, с инверсией фаз и определенной степенью непрерывности обеих фаз (том 1, гл. 10).

2. *Разрушение сетки и отжиг.* Нойбауэр и др. [59a] исследовали ВПС типа полу-1, синтезированные из ПЭА и ПС. Сшивающим агентом для ПЭА служил состав с разным содержанием диэтиленгликольдиметакрилата (ДЭГДМ) и ангидрида акриловой кислоты (ААК). ДЭГДМ обладает стабильными свойствами, а ААК способен гидроли-



зоваться (рис. 11.19). Из рисунка видно, что по мере возрастания содержания ААК от 0 до 100% модуль образцов при отжиге существенно возрастает, что указывает на возможность морфологических изменений.

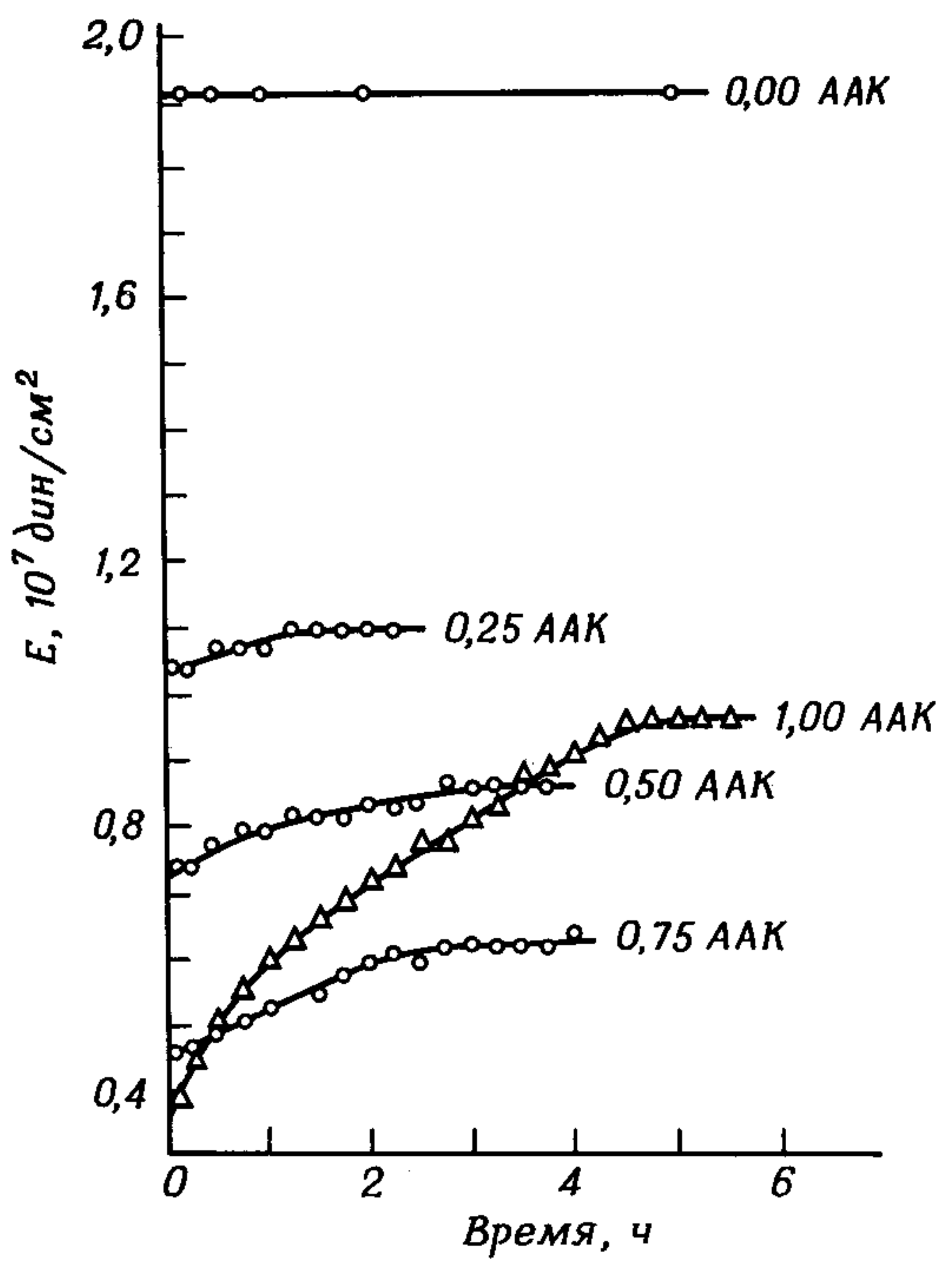


Рис. 11.19. Зависимость модуля упругости от времени отжига композиции типа полу-1 на основе ПЭА и ПС состава 50 : 50 при различном соотношении ААК и ДЭГДМ в качестве смеси сшивающих агентов для ПЭА. Температура отжига 110°С. Сетка композиции перед отжигом подвергалась частичному разрушению в результате гидролиза ААК [59а]. Общее содержание смеси сшивающих агентов составляло 4 мол.% в ПЭА.  
Цифры у кривых показывают содержание ААК в смеси с ДЭГДМ.

Разрушение ВПС или композиции типа полу-1 равнозначно получению смеси химическим путем. Регулируя разрушение сетки, можно по-новому подойти к управлению морфологией и созданию материалов с новыми или улучшенными свойствами.

VI. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

А. Патенты

Во многих патентах описано использование ВПС или близких материалов. В патентах упоминается получение пластмасс с оптически гладкими поверхностями, ударопрочных пластиков, чувствительных к давлению адгезивов, ионообменных смол, шумо- и виброгасящих материалов, модификаторов для повышения ударной прочности, контактных линз и т.д. Краткий перечень патентов, посвященных ВПС, приведен в табл. 11.5 и 11.6. В табл. 11.5 указаны патенты, связанные с топологией пространственных сетчатых структур [22], а в табл. 11.6 перечислены патенты, относящиеся к использованию ВПС.

Применение терминологии теории групп и теории алгебраических колец к некоторым системам ВПС, описанным в патентной литературе [22]

	Обозначение			Литература
	общепринятое	в соответствии с теорией групп	в соответствии с теорией алгебраических колец	
Полу-1		$(m_1c_1)(P_1C_1)m_2P_2$	$P_2o_1C_1$	59б
Привитой сополимер		$m_1P_1m_2(P_2G_{12})$	$P_2o_2P_1$	59в
ВПС		$[m_1P_1][(m_2P_2)(c_1m_3)](C_1P_3G_{23})$	$\begin{pmatrix} P_1 & o_2 & P_1 \\ o_1 & & o_1 \\ P_3 & o_2 & P_2 \end{pmatrix}$	59г
Полу-ВПС		$(m_1c_1m_2)(P_1C_1)P_2$	$P_2o_1C_1$	59д
Полу-ВПС		$[m_1P_1][m_2P_2]C_1$	$P_1o_2 \begin{pmatrix} P_1 \\ o_1 \\ P_2 \end{pmatrix}$	59е
ВПС		$(m_1c_1)(P_1C_1)(m_2c_2)(P_2C_2)$	$C_2o_1C_1$	59ж
ВПС		$[m_1P_1(m_2c_3)P_2G_{12}][m_3P_3]C_3$	$P_3o_2P_3o_1 \begin{pmatrix} P_2 \\ o_2 \\ P_1 \end{pmatrix} o_2 \begin{pmatrix} P_1 \\ o_2 \\ P_2 \end{pmatrix}$	59з

Таблица 11.6

Фактические и возможные области использования ВПС и родственных материалов

Комбинация компонентов	Область применения	Литература
Натуральная кожа — каучук	Улучшенная кожа	60
Анионный материал — катионный материал	Мембраны для пьезодиализа	61
Анионный материал — катионный материал	Ионообменные смолы	62
Пластик — каучук	Звукоизоляция	28
Каучук — жесткие полу-ВПС	Ударопрочный пластик	63
Пластик — пластик	Оптически гладкие поверхности	15
Каучук — каучук	Чувствительные к давлению адгезивы	64
Пластик — пластик	Композиции, перерабатываемые прессованием в форме	65
Пластик — каучук	Ударопрочный пластик	66
Способный набухать в воде материал — способный набухать в неводной среде материал	Мягкие контактные линзы	67
Каучук — пластик	Модификаторы для повышения ударной прочности	68



## Б. Потенциальные области использования

Наряду с патентной в научной литературе также рассматриваются возможные области использования ВПС и родственных материалов. Число таких публикаций возрастает с каждым годом. Предецкий [27] упоминает об использовании таких материалов в качестве заменителей для артерий и вен. Тусент и др. [3] предлагают использовать их метод синтеза ОВПС для получения литьевых сиропов. Упоминаются также упрочненные эластомеры, ударопрочные пластики, мембраны для пьезодиализа [61] и изоляция проводов [69, 70].

Хотя выше обсуждались главным образом полимеры, получаемые из нефти и нефтепродуктов, наряду с ними для производства некоторых ВПС (например, ВПС на основе касторового масла [71], модифицированной полимерами кожи [60]) используют возобновляемые сырьевые ресурсы.

В общем ВПС и полу-ВПС могут быть использованы в тех же случаях, что и привитые сополимеры и полимерные смеси. Действительно, практически можно определить ВПС как привитой сополимер, в котором число специально введенных поперечных химических связей значительно превосходит число случайно привитых цепей. Создание пространственной сетки с регулируемыми свойствами открывает новые возможности для управления двухфазной морфологией и, следовательно, свойствами материала.

Термореактивная природа этих материалов может оказаться определенным недостатком, по крайней мере для некоторых областей применения. Но и в этих случаях композиции на основе латексов, состоящих из частиц с ядром и оболочкой, или систем типа ВЭС открывают более широкие возможности для использования термореактивных материалов. Следует отметить, что во многих сферах применения, таких, как адгезивы, покрытия, упрочненные эластомеры, требуются именно сшитые термореактивные продукты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л., Полимерные смеси и композиты, гл. 8, М., Химия, 1979.
2. Huelck V., Thomas D. A., Sperling L. H., *Macromolecules*, **5**, 340, 348 (1972).
3. Touhsaent R. E., Thomas D. A., Sperling L. H., *J. Polym. Sci.*, **C46**, 175 (1974).
4. Touhsaent R. E., Thomas D. A., Sperling L. H., in: "Toughness and Brittleness of Plastics", R. D. Deanin, A. M. Crugnola, eds., *Adv. Chem. Ser.* 154. Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1976.
5. Kim S. C., Klempner D., Frisch K. C., Radigan W., Frisch H. L., *Macromolecules*, **9**, 258 (1976).
6. Frisch H. L., Klempner D., Frisch K. C., *J. Polym. Sci.*, **B7**, 775 (1969).
7. Millar J. R., *J. Chem. Soc.*, **263**, 1311 (1960).
8. Sperling L. H., *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 87 (1976).
9. Donatelli A. A., Sperling L. H., Thomas D. A., *Macromolecules*, **9**, 671, 676 (1976).
10. Sperling L. H., *Encycl. Polym. Sci., Technol. Suppl.*, **1**, 288 (1976).
11. Battaerd H. A. J., *J. Polym. Sci.*, **C49**, 149 (1975).
12. Kaplan D. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2615 (1976).
13. Frisch H. L., in: "Polymer Alloys", D. Klempner, K. C. Frisch, eds., Plenum, New York, 1977, p. 97.
- 14a. Sperling L. H., *Macromol. Rev.*, **12**, 141 (1977).
- 14b. Sperling L. H., *J. Polym. Sci., C* (Symp. issue no. 60; S. L. Aggarwal, ed.), **15**, 175 (1977).
15. Staudinger J. J. P., Hutchinson F., пат. США 2539377 (1951).
16. Sperling L. H., Friedman D. W., *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 425 (1969).
17. Allen G., Bowden M. J., Blundell D. J., Hutchinson F. G., Jeffs G. M., Vyvoda J., *Polymer*, **14**, 597 (1973).
18. Klempner D., Frisch H. L., Frisch K. C., *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 921 (1970).
19. Sperling L. H., Ferguson K. B., *Macromolecules*, **8**, 691 (1975).
20. Sperling L. H., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1974.
21. Sperling L. H., in: "Toughness and Brittleness of Plastics" R. D. Deanin, A. M. Crugnola, eds., *Adv. in Chem. Ser. No. 154*. Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1976.
22. Sperling L. H., Ferguson K. B., Manson J. A., Corwin E. M., Siegfried D. L., *Macromolecules*, **9**, 743 (1976).
23. Bamford D. H., Eastmond G. C., Whittle D., *Polymer*, **16**, 377 (1975).
24. Grates J. A., Thomas D. A., Hickey E. C., Sperling L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1731 (1975).
25. Curtius A. J., Covitch M. J., Thomas D. A., Sperling L. H., *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 101 (1972).
26. Akovali G., Biliyar K., Shen M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2419 (1976).
27. Predecki P., *J. Biomed. Mater. Res.*, **8**, 487 (1974).
28. Sperling L. H., Thomas D. A., пат. США 3833404 (1974).
29. Yoon H. K., Klempner D., Frisch K. C., Frisch H. L., *Amer. Chem. Soc. Coatings Plast. Chem.*, **36** (2), 631 (1976).
30. Gardner I. J., Baldwin F. P., presented at the Meeting Rubber Div. Amer. Chem. Soc., 108th, New Orleans, Louisiana, 1975.
31. Soldatos A. C., Burhans A. S., in: "Multicomponent Polymer Systems", N. A. J. Platzer, ed., *Adv. Chem. Ser. 99*. Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1971.
32. Baldwin F. P., Gardner I. J., *Amer. Chem. Soc. Organ. Coatings Plast. Chem.*, **36** (2), 643 (1976).
33. Katz D., Tobolsky A. V., *J. Polym. Sci., A-2*, **2**, 1587 (1964).
34. Kato K., *Jpn. Plast.*, **2** (April), 6 (1968).
35. Matsuo M., *Jpn. Plast.*, **2** (July), 6 (1968).
36. Thomas D. A., *J. Polym. Sci., C* (Symp. issue no. 60; S. L. Aggarwal, ed.), **15**, 189 (1977).
37. Lorenz J. E., Thomas D. A., Sperling L. H., in: "Emulsion Polymerization", L. Piirma, J. L. Gardón, eds., *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. No. 24*, 1976.
38. Kim S. C., Klempner D., Frisch K. C., Frisch H. L., Ghiradella H., *Polym. Eng. Sci.*, **15** 339 (1975).
39. Donatelli A. A., Thomas D. A., Sperling L. H., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York (1974).
40. Donatelli A. A., Sperling L. H., Thomas D. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1189 (1977).
41. Allen G., Bowden M. J., Blundell D. J., Jeffs G. M., Vyvoda J., White T., *Polymer*, **14**, 604 (1973).
42. Eastmond G. C., Smith E. G., *Polymer*, **17**, 367 (1976).
43. Meier D. J., *J. Polym. Sci., C26*, 81 (1969).
44. Meier D. J., *Polym. Prepr.*, **11**, 400 (1970).
45. Matsuo M., Kwei T. K., Klempner D., Frisch H. L., *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 327 (1970).
46. Sperling L. H., Chiu T. W., Hartman C., Thomas D. A., *Int. J. Polym. Mater.*, **1**, 331 (1972).
47. Kato K., *Polym. Lett.*, **4**, 35 (1966).



48. Allen G., Bowden M.J., Lewis G., Blundell D.J., Jeffs G.M., *Polymer*, **15**, 13 (1974).
49. Yenwo G.M., Sperling L.H., Pulido J., Manson J.A., Conde A., *Polym. Eng. Sci.*, **17** (4), 251—256 (1977).
50. Siegfried D.L., Manson J.A., Sperling L.H., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **16**, 583 (1978).
51. Kim S.C., Klempner D., Frisch K.C., Frisch H.L., *Macromolecules*, **9**, 263 (1976).
52. Kwei T.K., Nishi T., Roberts R.F., *Macromolecules*, **7** (5) 667 (1974).
53. Klempner D., Frisch H.L., Frisch K.C., *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 921 (1970).
54. Takayanagi M., Harima H., Iwata Y., *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, **23**, 1 (1963).
55. Davies W.E.A., *J. Phys.*, **D4**, 318 (1971).
56. Allen G., Bowden M.J., Todd S.M., Blundell D.J., Jeffs G.M., Davies W.E.A., *Polymer*, **15**, 28 (1974).
57. Kerner E.H., *Proc. Phys. Soc.*, **69**, 808 (1956).
58. Hashin Z., Shtrikman S., *Mech. Phys. Solids*, **11**, 127 (1963).
- 59a. Neubauer E.A., Thomas D.A., Sperling L.H., *Polymer*, **19**, 188 (1978); Neubauer E.A., Devia-Manjarrés N., Thomas D.A., Sperling L.H., *Coatings in Plastics Prepr.*, **37** (1), 252 (1977).
- 59б. Hatch M.J., пат. США 3041292 (1962).
- 59в. Solak T.A., Duke J.T., пат. США 3426102 (1969).
- 59г. Hibelink R.D., Peters G.H., пат. США 3657379 (1972).
- 59д. Hutchinson F.G., англ. пат. 1239701 (1971).
- 59е. Hawkins J.M., англ. пат. 1197974 (1970).
- 59ж. Parrkiss W.H., Orr R., англ. пат. 786102 (1957).
60. Feairheller S.H., Korn A.H., Harris E.H., Filachione E.M., Taylor M.M., пат. США 3843320 (1974).
61. Sperling L.H., Forlenza V.A., Manson J.A., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **13**, 713 (1975).
62. Solt G.S., англ. пат. 728508 (1955).
63. Volmert B., пат. США 3055859 (1962).
64. Clark H.A., пат. США 3527842 (1970).
65. Anonymous (Ciba, Ltd.) англ. пат. 1223338 (1971).
66. Frisch K.C., Frisch H.L., Klempner D., пат. ФРГ 2153987 (1972).
67. Falcetta J.J., Friends G.D., Niu G.C.C., пат. заявка ФРГ 2518904 (1975).
68. Ryan C.F., Crochowski R.J., пат. США 3426101 (1969).
69. Odian G., Bernstein B.S., *Nucleonics*, **21**, 80 (1963).
70. Szymczak T.J., Manson J.A., *Mod. Plast.*, **51** (8), 66 (1974).
71. Yenwo G.N., Manson J.A., Pulido J., Sperling L.H., Conde A., Devia-Manjarrés N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1531 (1977).

## ГЛАВА 12

# МЕЖФАЗНЫЕ ДОБАВКИ, СПОСОБСТВУЮЩИЕ СОВМЕСТИМОСТИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Д. Пол

D.R. Paul, Department of Chemical Engineering,  
The University of Texas, Austin, Texas

## I. ВВЕДЕНИЕ

В идеальном случае два (или более) полимера, могут образовать смесь, состоящую из большого числа неупорядоченных или структурированных морфологических образований, обеспечивающих получение продукта с требуемой комбинацией характеристик. Однако на практике трудно или невозможно достичь этих потенциально возможных сочетаний морфологических форм простым смешением вследствие существования причин фундаментального характера. Часто два полимера термодинамически несовместимы, что препятствует образованию истинно гомогенного продукта. Само по себе это обстоятельство не всегда является отрицательным фактом, так как часто желательно иметь двухфазную структуру. Проблемы возникают обычно из-за ситуации на поверхности раздела между этими двумя фазами. Типичным примером является высокое натяжение на поверхности раздела двух фаз и слабая адгезия между ними (том 1, гл. 6). Это высокое поверхностное натяжение наряду с увеличением вязкости затрудняет достижение желаемой степени дисперсности смесей и ухудшает их стабильность в процессе последующей переработки или использования, что проявляется в значительном расслоении компонентов (том 1, гл. 7). При слабой адгезии, в частности, наблюдается хрупкость смесей и низкие механические свойства [1], и, по-видимому, невозможно ожидать образования высокоструктурированных морфологических форм (гл. 15 и 16).

В научной литературе термин «совместимость» (compatibility) часто используется в термодинамическом смысле как синоним термину «смешиваемость» (miscibility); однако в технологической литературе его используют для характеристики относительной простоты получения смеси или свойств двух полимеров в смеси [1—3]. О компонентах, которые не проявляют явного фазового разделения и/или придают смесям желаемые свойства, говорят, что они имеют определенную степень «совместимости», даже если в термодинамическом смысле они не являются



смешиваемыми. Двойкий смысл приводит к определенной путанице, но оба термина получили широкое распространение. Мы не будем пытаться изменить сложившуюся практику их употребления, однако для большей четкости этого термина мы будем делать специальную оговорку в тех случаях, когда используем его в технологическом смысле.

Хорошо известно, что присутствие в системе полимеров определенного типа, обычно привитых или блок-сополимеров, может до некоторой степени решить упомянутые выше проблемы; это объясняют их

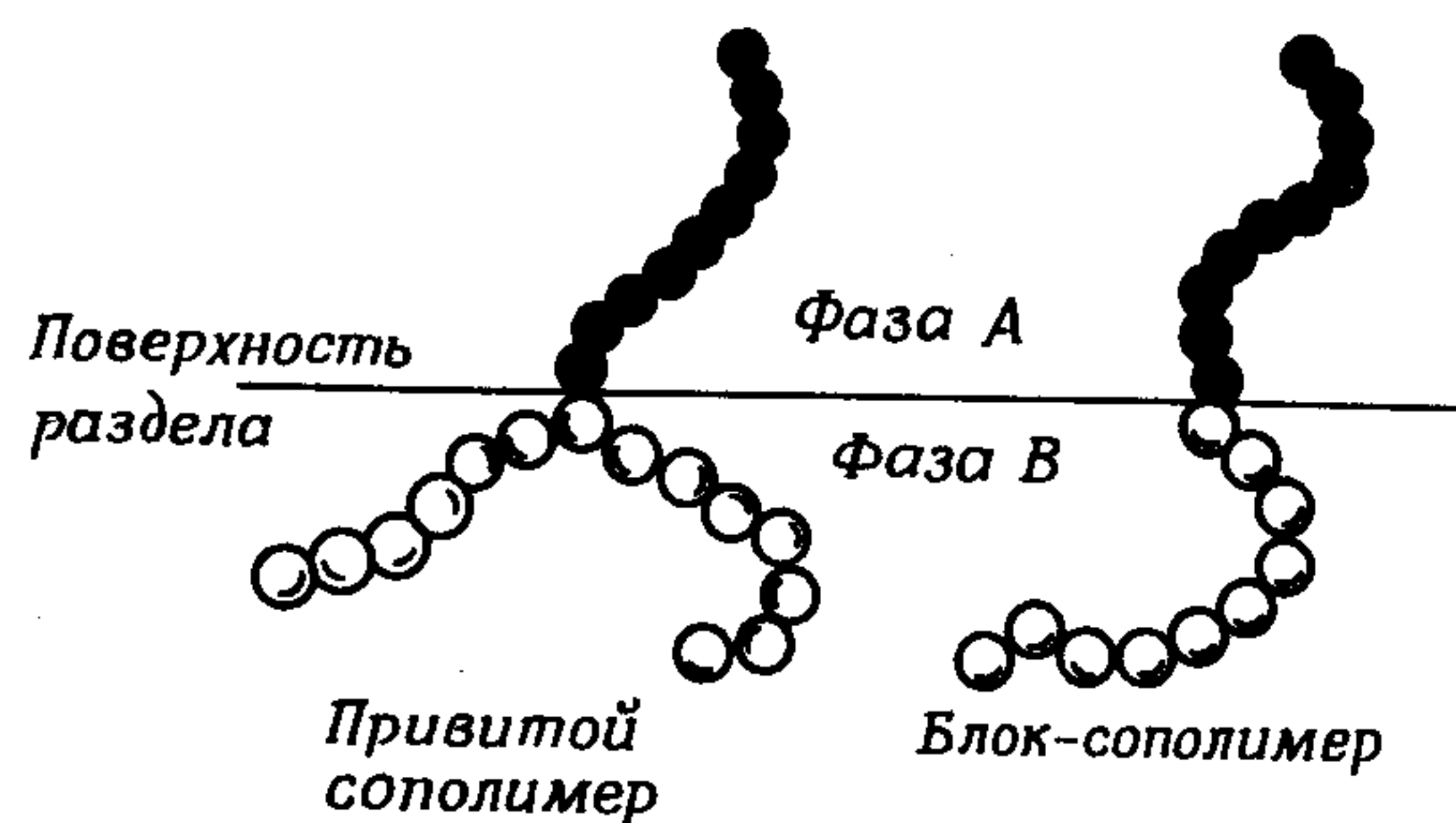


Рис. 12.1. Схематическое изображение идеальной локализации привитого и блок-сополимеров на поверхности раздела между полимерными фазами А и В.

способностью оказывать влияние на поверхностные свойства фаз [3—13]. Поэтому о полимерах такого типа часто говорят как о добавках, способствующих совместимости (ДСС) [3—14], по аналогии с термином «солубилизация», используемым в коллоидной химии для описания процесса стабилизации эмульсий типа «масло в воде» с помощью поверхностно-активных веществ [15]. В целом можно сказать, что выбранный подходящим образом привитой или блок-сополимер, будучи введенным в двухкомпонентную систему, локализуется предпочтительно на поверхности раздела между двумя фазами, как показано на рис. 12.1. В идеальном случае добавляемый компонент должен быть привитым или блок-сополимером, различные сегменты которого химически идентичны обоим полимерам смеси. Однако желаемый эффект может быть достигнут и в том случае, если только один из сегментов привитого или блок-сополимера смешивается (в термодинамическом смысле) с одной из фаз или хотя бы прилипает к ней. Добавка такого сополимера должна: 1) уменьшить поверхностную энергию между фазами, 2) способствовать более тонкому диспергированию компонентов в процессе смешения, 3) стабилизировать смесь и препятствовать процессу разделения компонентов, 4) привести к улучшению адгезии между фазами [16].

Эта концепция нашла широкое применение, в частности, при модификации пластмасс с помощью каучуков с целью увеличения их ударной прочности (гл. 13 и 14). Однако изложенные представления имеют более широкое значение, и с развитием методов синтеза привитых и блок-сополимеров в последние годы [17] следует ожидать их использования во многих новых и важных областях.

Целью настоящей главы является обобщение и обзор 1) основных данных, подтверждающих предсказание о поверхностно-активном характере привитых и блок-сополимеров, 2) имеющейся в литературе информации теоретического характера, необходимой для поиска практического использования этой концепции, и 3) примеров использования привитых и блок-сополимеров для достижения желаемых механических характеристик в специфических системах. В число последних не входит традиционная модификация пластмасс для увеличения их ударной прочности, что излагается более подробно в гл. 13 и 14. Интересно отметить, что хотя эта чрезвычайно полезная концепция получила широкое распространение, в доступной литературе имеется мало информации, которая бы однозначно иллюстрировала ее принципы.

## II. ДАННЫЕ О ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

В настоящее время считается установленным факт образования многими привитыми и блок-сополимерами в твердом состоянии двухфазных систем [17—21]. Путем тщательного подбора сегментов определенного химического строения и регулирования структуры доменов удалось получить системы с высокоэластическими свойствами, не прибегая к химической вулканизации. Наиболее примечательными примерами являются получение «термоэластопластов» на основе стирола и бутадиена или изопрена и сегментированных полиуретанов для производства эластомерных волокон. Из теоретических соображений [22] ясно, что даже в разбавленных растворах поведение изолированных молекул блок-сополимера отличается от свойств макромолекул гомополимеров: вместо обычного беспорядочно свернутого клубка они образуют гантелеобразный клубок [16] в результате взаимного отталкивания химически различных полимерных сегментов. Именно это внутримолекулярное отталкивание является основой для проявления поверхностной активности традиционными детергентами, индивидуальные молекулы которых содержат неполярные и полярные (или ионные) участки, селективно взаимодействующие с масляной и водной фазами соответственно. Результатом взаимного отталкивания сегментов явилось важное применение блок-сополимеров в качестве неионных детергентов. Продукты, известные под названием «плуроники», представляют собой блок-сополимеры типа АВА [23, 24], в которых сегменты А — блоки полиэтиленоксида (гидрофильные участки), а сегменты В — блоки полипропиленоксида (гидрофобные участки), причем длина блоков ПЭО и ППО может быть различной [23]. Интересно отметить, что статистические сополимеры этиленоксида с пропиленоксидом или смеси их гомополимеров не проявляют межповерхностной активности [23]. Промышленностью выпускаются также родственные продукты под названием «тетроники» [23, 24]. Эти блок-сополимеры на основе стирола и изопрена или бутадиена проявляют поверхностно-активные



свойства при контакте двух несмешивающихся органических жидкостей, таких, как диметилформамид и гексан. Такие материалы называются поэтому стабилизаторами эмульсий типа «масло в масле» [25—27].

Оуэн и др. [28, 29] провели детальное исследование, в котором четко доказали, что некоторые блок-сополимеры типа АВА обладают свойствами поверхностно-активных веществ. Один из таких исследованных блок-сополимеров состоял из полидиметилсилоксанового блока А фиксированной длины и полиэфирного блока В (статистический сополимер этилен- и пропиленоксидов, взятых в равных по весу частях), длину которого варьировали. Измеряя поверхностное натяжение на поверхности раздела фаз, Оуэн и др. [28, 29] показали, что блок-сополимеры с большим содержанием силоксанового компонента адсорбируются предпочтительно на поверхности раздела воздух—вода, а сополимеры с более длинными полиэфирными блоками—на поверхности раздела силиконовая жидкость—вода. Они исследовали также блок-сополимер, в котором участок А представлял собой полистирольный блок, а участок В—полиметилсилоксановый блок. Добавки этого сополимера в количествах до 1% к полистиролу придают последнему такие же поверхностные свойства (смачивание), как у силиконов. Гейне и Бендер [30] исследовали также кинетику миграции аналогичного сополимера типа АВ к поверхности расплава полистирола.

Легран и Гейне [31] обнаружили, что блок-сополимеры силикона и поликарбоната в смеси с поликарбонатом при изготовлении литевых пленок локализуются на поверхности поликарбонат—стекло. В другой работе [32] показано, что эти блок-сополимеры промотируют адгезию между поликарбонатом и стеклом.

Рассмотренные выше исследования (том 1, гл. 6) непосредственно показывают, что блок-сополимеры действительно адсорбируются преимущественно на соответствующих поверхностях раздела жидкость—воздух, жидкость—жидкость, полимер—стекло и на других полимерных поверхностях [33]. По-видимому, влияние соответствующих блок-сополимеров на свойства поверхности раздела полимер—полимер не изучалось с помощью таких же методик. О степени поверхностной активности в этих случаях судили, исходя из других наблюдений, как будет описано позднее.

### III. РОЛЬ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ УДАРОПРОЧНЫХ ПЛАСТИКАХ

Серьезным недостатком многих пластиков, особенно стеклообразных, существенно ограничивающим их практическое использование, является хрупкость, связанная с плохой способностью полимера рассеивать энергию, или, другими словами, с низкой ударной прочностью. Давно известно, что для полистирола эта проблема может быть преодолена путем полимеризации стирола в присутствии каучука в со-

ответствующих условиях [34, 35], при этом образуется смесь полистирола с модифицирующим каучуком. Было также обнаружено, что путем простого смешения каучука с полистиролом не удастся получить такого же эффекта. Лунстед и Бевилакуа [4] впоследствии показали, что если с полистиролом просто смешать предварительно полученный привитой сополимер стирола и бутадиена, то наблюдается значительное увеличение ударной прочности полистирола, как это показано на рис. 12.2 (кривая 1). Кривые 2 на этом рисунке ограничивают область значений ударной прочности, которую экспериментально наблюдали при простом

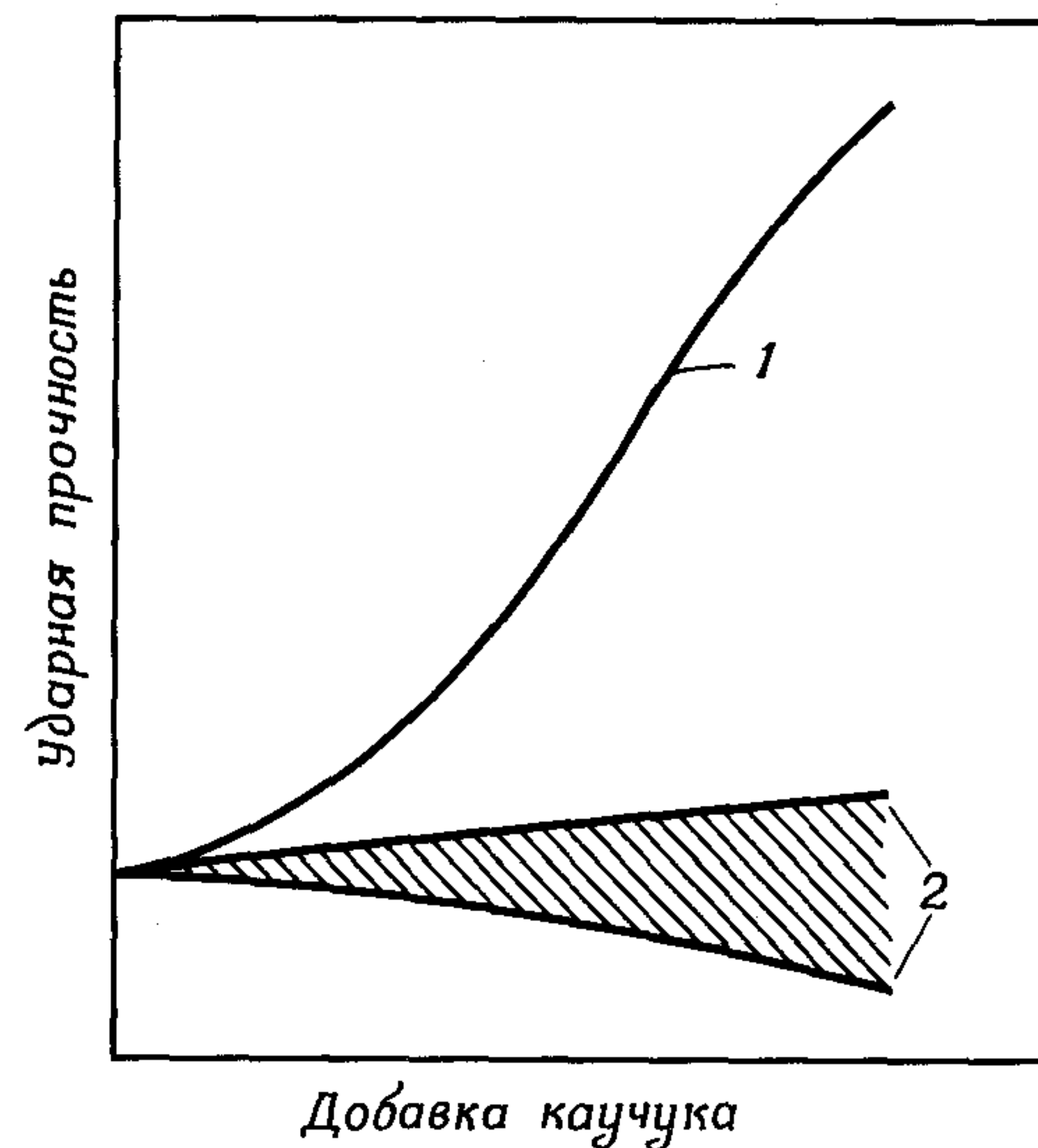


Рис. 12.2. Влияние добавки каучука на ударную прочность стеклообразных полимеров. В заштрихованную область укладываются результаты для простых смесей.

1 — привитой сополимер; 2 — смесь полимеров.

смешении каучука с полистиролом. Аналогичные зависимости были найдены также и для многих других систем [4, 36, 37]. С тех пор как было установлено [16, 38], что при полимеризации стирола в присутствии каучука наряду с гомополимеризацией стирола происходит и прививка полистирольных цепей к каучуку, стало ясно, что смеси, полученные Лунстедом и Бевилакуа, были аналогичны системам, синтезируемым полимеризационным путем.

Механизм упрочнения стеклообразных полимеров с помощью каучуков очень сложен и подробно рассматривается в гл. 13 и 14. Наиболее важным вопросом при подборе «подходящей» комбинации является возможность регулирования фазовой морфологии. В настоящее время установлено, что для ударопрочного полистирола (УПС) важную роль играет окклюзия полистирола каучуковой фазой [39, 40]. Морфологию регулируют, меняя условия перемешивания во время полимеризации [41—43]. Аналогично для других систем, таких, как поливинилхлорид (ПВХ), для которых модификаторы, повышающие ударную прочность, готовят отдельно и вводят в готовый полимер, также является важным



как процесс диспергирования, так и подходящий размер частиц каучуковой фазы [36, 37, 44]. Однако практически во всех случаях модификации пластиков с целью повышения ударной прочности необходимым фактором, по-видимому, является реакция образования привитых сополимеров. Кроме того, полагают, что привитой сополимер способствует улучшению адгезии между стеклообразной и каучуковой фазами, что является решающим условием передачи напряжения между этими фазами. Наряду с этим вполне вероятно, что благодаря поверхностной активности может быть также понижено поверхностное натяжение между фазами, которое обычно играет важную роль при формировании морфологии смеси. И наконец, привитые сополимеры на поверхности раздела фаз обеспечивают стабильность, предотвращая разделение компонентов в процессе переработки.

Практически во всех случаях, когда привитые сополимеры образуются в процессе модификации, реакции прививки протекают не полностью; поэтому смесь состоит из двух гомополимеров и некоторого количества привитого сополимера. Наиболее серьезным затруднением для теоретической интерпретации и научно обоснованного подхода к подбору таких систем является отсутствие специальных методик, пригодных для исследования и характеристики привитых сополимеров. В той же мере ограничены экспериментальные возможности для регулирования этих реакций.

Интересно отметить, что в настоящее время в качестве модификаторов для повышения ударной прочности пластиков используются выбранные подходящим образом блок-сополимеры (гл. 18). Их эффективность для этих целей также связана с поверхностно-активными свойствами в смесях; именно поверхностная активность блок-сополимеров способствует тонкому диспергированию компонентов, стабильности дисперсии и хорошей адгезии между фазами. В настоящее время разработаны достаточно удачные методики для прецизионных измерений параметров молекулярной структуры блок-сополимеров, а также для управления их синтезом. В этой связи интересно проследить, сказались ли достижения экспериментальной техники на лучшем понимании процесса модификации пластиков с целью повышения их ударной прочности, а также на объяснении свойств лучших образцов продукции. Существующие методики позволяют проводить прецизионные измерения степени поверхностной активности блок-сополимеров и, следовательно, оценивать ее роль в общем процессе.

#### IV. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДСС

Благоприятное влияние привитых или блок-сополимеров на свойства двух несмешивающихся полимеров благодаря их поверхностной активности легко оценить качественно, однако количественно определить это влияние не так-то просто. Очевидно, однако, что степень улучшения должна зависеть от структуры выбранных привитых или блок-сополи-

меров. В этом разделе будет сделана попытка изложить совокупность имеющейся информации по синтезу (конструированию) или выбору эффективных поверхностно-активных добавок. Полной теории этого вопроса или систематических экспериментальных работ в этом направлении не имеется, тем не менее доступная полезная информация позволяет сформулировать основные принципы. В первую очередь будут обсуждены общие требования, а затем изложены относящиеся к проблеме экспериментальные работы по морфологической природе и, наконец, сделана попытка извлечь и сформулировать полезные идеи из последних теорий. Наибольшее внимание уделено учету молекулярного веса, так как он является одной из основных переменных, характеризующих гомополимеры. Обсуждаются преимущественно блок-сополимеры, а не привитые сополимеры, так как к последним относится мало достоверной научной информации теоретического характера.

Несмотря на то что рассматриваемым объектам посвящено достаточно много литературы, пока еще невозможно составить полного представления об их свойствах, так как большинство исследований не охватывает все наиболее важные факторы. Например, тщательно изучены простые характеристики системы, такие, как фазовая морфология или динамические механические свойства [45, 46], но полная оценка систем дается редко. В настоящее время невозможно, зная простые реакции системы, путем экстраполяции установить связи (если они вообще существуют) между ними и наиболее важными в практическом отношении проблемами фазовой стабильности, адгезии или предельными механическими свойствами.

#### A. Общие требования

Эффективность привитых или блок-сополимеров возможна только в том случае, если они будут локализоваться преимущественно на поверхности раздела двухфазных смесей. Идеальный вариант локализации схематически представлен на рис. 12.1. В пограничной области могут быть реализованы и другие конформации макромолекул; например, один из блоков сополимера адсорбируется на поверхности одного из полимеров, а не проникает в объем его фазы. Конформационные ограничения являются чрезвычайно важным обстоятельством [47, 48], исходя из которого, в частности, следует ожидать, что блок-сополимеры имеют преимущества по сравнению с привитыми сополимерами [5, 49]. На рис. 12.1 показан привитой сополимер с одной боковой цепью; большое число ответвлений обычно уменьшает способность основной цепи проникать в фазу родственного ей гомополимера. Это, конечно, не ухудшает адгезии основной цепи к этой фазе. По этим же причинам двухблочные сополимеры, очевидно, более эффективны, чем трехблочные [5, 49]. Как будет показано ниже, существенное влияние может оказывать соотношение молекулярных весов входящих в сополимер блоков. Не вызывает сомнения, что необходимо выбирать привитые



или блок-сополимеры, имеющие химически идентичные с гомополимерными фазами блоки, т.е. на рис. 12.1 это должен быть блок-сополимер состава АВ или привитой сополимер А-пр-В или В-пр-А. Конечно, эквивалентный результат достигается и в том случае, когда один из сегментов привитого или блок-сополимера смешивается с фазой А, хотя химически они не идентичны. Если же этот сегмент обладает только хорошей прилипаемостью к фазе А, но с ней не смешивается, то можно достичь хотя и положительного, но не эквивалентного двум предыдущим результатам.

Чтобы привитой или блок-сополимер локализовался на поверхности раздела фаз в полимерной смеси, он должен обладать способностью к разделению на две фазы. Это свойство сополимеров зависит от взаимодействия между химически разнородными сегментами и от их молекулярных весов. Теоретически этот вопрос рассмотрен в разд. IV, В. Кроме того, привитой или блок-сополимер не должен смешиваться как единая макромолекула с любой из двух гомополимерных фаз. Это свойство также зависит от взаимодействия между блоками сополимеров и их молекулярного веса.

Поскольку привитые и блок-сополимеры — достаточно дорогостоящие продукты, то представляет интерес максимально увеличить их эффективность и тем самым снизить до минимума их количество в смеси. Необходимые для введения в смесь количества зависят от многих факторов, наиболее существенными из которых являются характер конформации на поверхности раздела фаз и общий молекулярный вес. Идеальная конформация макромолекул привитого и блок-сополимера, показанная на рис. 12.1 (полное проникание в обе фазы), приведена здесь для иллюстрации количественного влияния молекулярного веса на эффективность. Используя следующий расчет, можно оценить количество блок-сополимера молекулярного веса  $M$ , необходимое для полного насыщения всей поверхности раздела фаз в смеси. Очевидно, что избыточные количества блок-сополимера, превосходящие рассчитанные, не будут увеличивать эффективность системы.

Площадь поверхности раздела фаз, приходящаяся на единицу объема исходной смеси, которая содержит объемную долю  $\phi_A$  полимера А в виде сферических частиц радиусом  $R$  в матрице полимера В, равна  $3\phi_A/R$ . Если каждая молекула блок-сополимера занимает на поверхности раздела площадь  $a$ , то требуемое количество блок-сополимера составляет

$$\frac{\text{Вес блок-сополимера}}{\text{Исходный объем смеси}} = 3\phi_A M / aRN, \quad (1)$$

где  $N$  — число Авогадро. Примем минимально возможное значение для  $a$  равным  $50 \text{ \AA}^2$ , тогда для заполнения всей поверхности раздела фаз смеси с  $\phi_A = 0,2$  и  $R = 1 \text{ мкм}$  необходимо около 20 вес.% блок-сополимера с  $M = 10^5$ . Это количество уменьшается до 2%, если  $M = 10^4$ .

Конформационные ограничения препятствуют заполнению поверхности раздела блок-сополимером и приводят к уменьшению рассчитанного количества на порядок величины [47, 48]. Вследствие большой разницы энергий когезионных и химических связей достаточная прочность адгезионного соединения может быть получена при значительно меньшей плотности заполнения поверхности [49].

Хотя вышеизложенное указывает на преимущества сополимеров меньшего молекулярного веса, другие факторы, определяющие их эффективность в целом, свидетельствуют о пользе более высокого молекулярного веса. Например, чем длиннее сегмент, тем больше когезионная сила, удерживающая его в объеме домена, в который он проник. Гейлорд [3] предположил, что степень полимеризации должна быть примерно 10—15. Однако экспериментальные данные о влиянии молекулярного веса блок-сополимеров на свойства двухфазных смесей, рассмотренные в следующих двух разделах, свидетельствуют о необходимости еще более высокой степени полимеризации. Очевидно, необходимо достижение оптимального молекулярного веса блок-сополимеров, применяемых в качестве добавок, если учитывать экономические факторы.

## Б. Экспериментальные исследования морфологии

Морфология тройных смесей полимеров А и В с блок-сополимером АВ изучена достаточно хорошо. Объектами большинства исследований служили системы на основе стирола и бутадиена или изопрена. Эти системы важны в промышленном отношении и несложны с точки зрения приготовления лабораторных образцов. Одним из первых, кто начал детальные исследования морфологии тройных систем, был, вероятно, Молау [16, 50, 51], а впоследствии ряд работ в этой области выполнили Рисс [5—7, 49], Иноуэ [52—54] и Скулиос [55]. Побудительной причиной для постановки этих работ явилась, в частности, необходимость моделировать ударопрочный полистирол. Ранние работы были посвящены растворам смесей этих компонентов в общем растворителе. Проведенные исследования позволили составить общие представления о поверхностной активности блок-сополимеров и показать их способность стабилизировать эмульсии несовместимых полимеров в растворе, обеспечивая образование эмульсии «масло в масле». В этих работах четко прослежено влияние блок-сополимеров на размеры доменов и изучена возможность получения абсолютно стабильных дисперсий. Молау [50, 51] показал, что привитые или блок-сополимеры, добавленные к концентрированным растворам несмешивающихся полимеров, способны снижать степень разделения фаз (или процесс расслаивания) в сотни раз.

В более поздней работе исследована морфология пленок смесей, полученных отливкой из растворов. Исследование проводили с помощью электронной микроскопии с привлечением разработанного Като [56] метода контрастирования образцов  $\text{OsO}_4$ . При использовании этой тех-



ники эксперимента можно наблюдать индивидуальные домены. Иноуе получил чрезвычайно интересные результаты. Он исследовал этим методом морфологию доменов большого числа блок-сополимеров и влияние на нее добавок гомополимеров. В блок-сополимерах могут формироваться сферические, цилиндрические или ламелярные домены, размеры и форма которых зависят от отношения длин обоих сегментов блок-сополимера. При смещении одного или обоих гомополимеров с блок-сополимером при определенных условиях наблюдается включение гомополимеров в химически родственные домены блок-сополимера, о чем свидетельствует увеличение их размеров пропорционально добавляемому в смесь гомополимеру. При обратном соотношении компонентов тройной системы можно наблюдать уменьшение размеров доменов в смесях гомополимеров при добавлении к ним подходящих блок-сополимеров. Данный факт однозначно свидетельствует о том, что блок-сополимеры могут выполнять роль эмульгаторов, «солубилизирующих» два несмешивающихся гомополимера в домены блок-сополимера, образуемые химически родственными им сегментами. Блок-сополимер ограничивает фазовое разделение гомополимеров, т.е. препятствует образованию их макроскопических доменов, и, следовательно, облегчает смешение двух несмешивающихся гомополимеров. Это обстоятельство, по-видимому, не изменяет термодинамическую природу несмешиваемости двух гомополимеров, поэтому термин «совместимость» полимеров применим только в технологическом смысле, как упоминалось в разд. I.

Важно отметить, что «солубилизация» происходит не во всех случаях, как это доказано тщательно выполненными исследованиями. Утвердилось общее мнение, что солубилизация наблюдается, если молекулярный вес гомополимеров меньше или сравним с молекулярным весом соответствующих сегментов в блок-сополимере [5, 6, 49—55, 57—59]. Если молекулярный вес гомополимера больше, чем молекулярный вес соответствующего сегмента в блок-сополимере, то гомополимер образует отдельную фазу и не проникает в домены блок-сополимера (более подробное объяснение см. в гл. 18). Это универсальное свойство позволяет осознанно вести синтез или подбор поверхностно-активных блок-сополимеров и привитых сополимеров для смесей и, по-видимому, заставляет пересмотреть требования к молекулярному весу, изложенные в предыдущем разделе. Следует оговориться, что к такому выводу пришли только на основании исследования смесей, полученных из растворов удалением растворителя. Вместе с тем в практическом отношении наиболее важно знать, в какой мере рассмотренные зависимости приложимы к системам, получаемым смешением в расплавах. Интересно также установить, насколько это очевидное правило ограничивает практическое использование привитых и блок-сополимеров.

Рисс и др. [5, 49] провели интенсивные исследования тройных смесей полимеров А и В с блок-сополимером АВ, используя другую мето-

дику. Они обнаружили, что треугольную диаграмму состояния трехкомпонентной системы можно разделить на две области, отличающиеся относительной прозрачностью или непрозрачностью. Полученные результаты легче понять, учитывая влияние блок-сополимера на размеры доменов или, другими словами, его влияние на пропускание света.

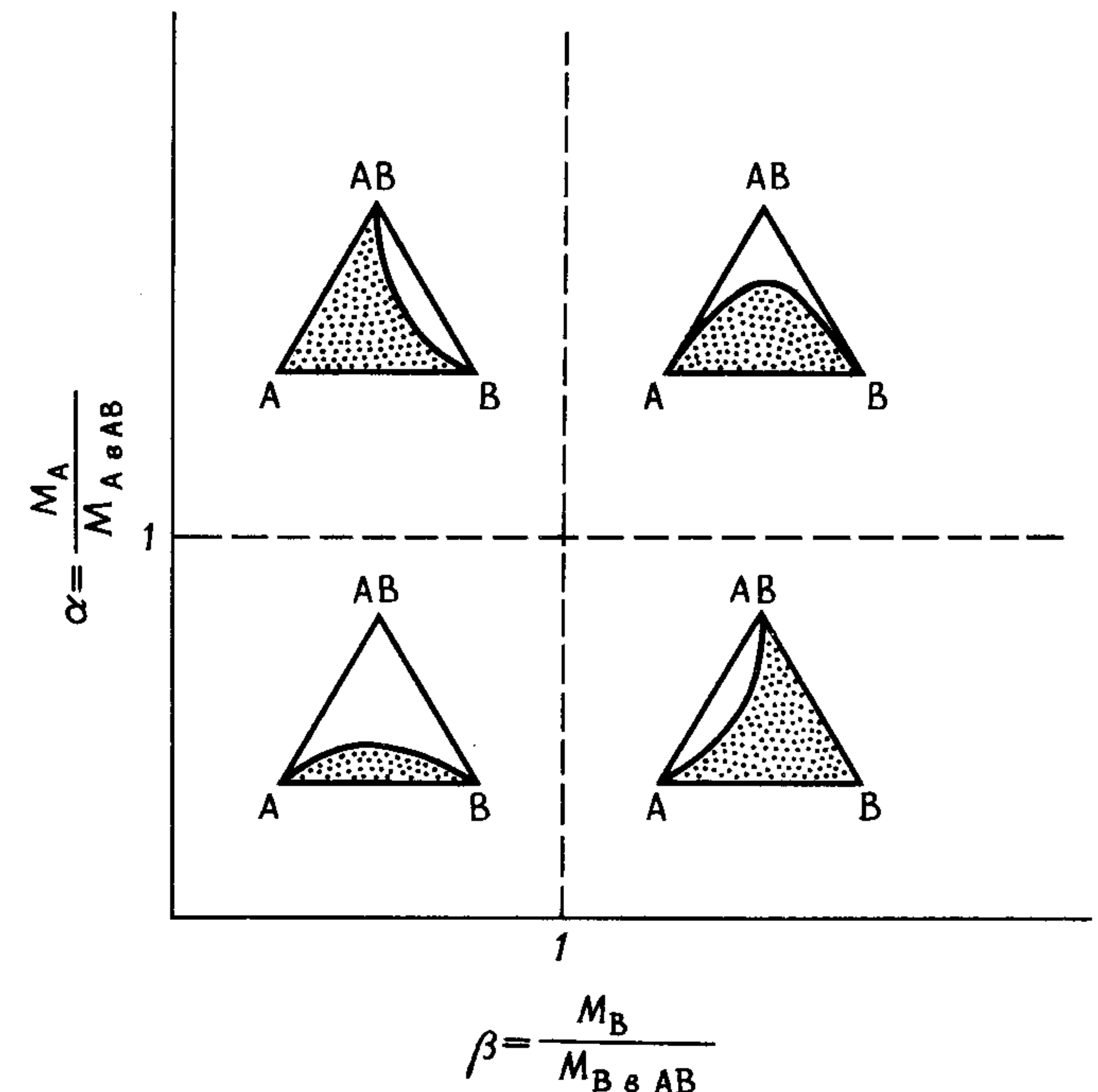


Рис. 12.3. Влияние относительных молекулярных весов  $M$  на прозрачность, или размеры доменов, трехкомпонентных смесей гомополимеров А и В и блок-сополимера АВ.

Двухкомпонентные смеси несмешивающихся гомополимеров обычно непрозрачны вследствие больших размеров их доменов, в то время как сами по себе блок-сополимеры обычно прозрачны, поскольку их домены намного мельче. Для трехкомпонентных смесей может возникнуть зона прозрачных смесей вблизи вершины АВ треугольника, в то время как вблизи стороны треугольника А—В, отвечающей составам двойных смесей, лежит область непрозрачных смесей. Линия, разграничивающая обе зоны, может быть диффузной, а ее положение зависит в значительной степени от молекулярных весов гомополимеров и сегментов, составляющих блок-сополимер. Результаты Рисса схематически представлены на рис. 12.3. Координаты этого графика  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой отношения молекулярных весов гомополимеров к молекулярным весам соответствующих сегментов в блок-сополимере для компонентов



А и В. Разумеется, с помощью такой упрощенной схемы невозможно представить влияние всех важных факторов, например абсолютных молекулярных весов, но она является полезной, так как суммирует всю информацию, полученную ранее Риссом. Как видно из рис. 12.3, схема разделена на четыре зоны. В каждой зоне схематически изображена треугольная диаграмма, на которой светлые и темные области относятся к прозрачным и непрозрачным смесям соответственно. Для двух диагональных зон ( $\alpha < 1$ ,  $\beta < 1$  и  $\alpha > 1$ ,  $\beta > 1$ ) положение границы между прозрачной и непрозрачной областями составов показывает, что прозрачные смеси образуются независимо от соотношения А и В при условии, что добавлено достаточное количество сополимера АВ. Для  $\alpha < 1$  и  $\beta < 1$  требуется меньшее количество АВ для достижения прозрачности, чем для зоны, где  $\alpha > 1$  и  $\beta > 1$ . Это согласуется с предсказанием теории, о котором упоминалось выше. Для двух внедиагональных зон ( $\alpha > 1$ ,  $\beta < 1$  и  $\alpha < 1$ ,  $\beta > 1$ ) соотношение молекулярных весов А и В оказывает влияние на состояние системы. Верхнюю левую зону, где  $\alpha > 1$  и  $\beta < 1$ , можно описать двумя предельными соотношениями:

$$\overline{M}_A(AB) < \overline{M}_A(A) = \overline{M}_B(B) < \overline{M}_B(AB), \quad (2a)$$

$$\overline{M}_A(A) > \overline{M}_A(AB) = \overline{M}_B(AB) > \overline{M}_B(B). \quad (26)$$

В обоих случаях домены А блок-сополимера не содержат гомополимера А, но макромолекулы гомополимера В проникают в домены В блок-сополимера, что соответствует представлениям Иноуэ и других авторов. Следовательно, прозрачные смеси существуют только вблизи стороны треугольника АВ—В, соответствующей составам двойных смесей; вне этой области образуются довольно крупные домены гомополимера А. Аналогичная ситуация возникает в правой нижней зоне с той лишь разницей, что А и В меняются ролями. Рисс [5, 49] отмечает, что блок-сополимеры эффективнее влияют на прозрачность, чем привитые сополимеры, а двухблочные сополимеры эффективнее трехблочных.

Рисс предпринял интересную попытку определить степень локализации блок-сополимеров на поверхности раздела фаз в смесях [49]. Хотя он использовал грубую методику, тем не менее была получена дополнительная непосредственная информация, подтверждающая представления о поверхностной активности блок-сополимеров. Общим является вывод о том, что наиболее благоприятная ситуация наблюдается вблизи линии  $\alpha = \beta$  (рис. 12.3). В силу экспериментальных ограничений не удалось подтвердить предсказание теории о том, что степень локализации на поверхности раздела больше в зоне  $\alpha = \beta < 1$  по сравнению с зоной  $\alpha = \beta > 1$ . Существенно отметить, что в последнем случае наблюдали появление блок-сополимера на поверхности раздела, вопреки сделанному ранее заключению.

Таким образом, исходя из изложенных экспериментальных результатов, можно вывести, по-видимому, основное правило, гласящее о том, что  $\alpha$  и  $\beta$  должны быть насколько возможно близкими по величине. Ве-

роятно, лучше, если  $\alpha$  и  $\beta$  меньше единицы, но это условие должно сопоставляться с другими факторами в каждой конкретной ситуации.

## В. Теории, относящиеся к блок-сополимерам

В последние годы стали появляться теории, имеющие непосредственное отношение к предмету этой главы. Во-первых, началось развитие теории строения полимер-полимерной поверхности раздела [60—63]. Работы в этой области показали, что может происходить взаимопроникание сегментов через поверхность раздела, и дали толчок к развертыванию работ, посвященных адгезии. Во-вторых, значительное внимание было уделено теории образования доменов в блок-сополимерах и теории строения их поверхности раздела [47, 63—73]. Ниже мы рассмотрим последние результаты в той мере, в какой они имеют отношение к данной главе. При этом наиболее ценным было бы объединить эти два теоретических подхода для изучения тройной системы А, В и АВ. Имеются все основания полагать, что в скором времени подобные попытки будут предприняты, так как потребность в более общем теоретическом рассмотрении проблемы блок-сополимеров весьма велика\*.

Теоретическое рассмотрение проблемы блок-сополимеров было выполнено несколькими авторами, которые использовали различные отправные точки и разные упрощающие предположения [47, 63—73]. Одним из наиболее плодотворных подходов является статистическая аппроксимация Майера [64]. С точки зрения нашего обсуждения интересно понять, при каких условиях блок-сополимер подвергается фазовому разделению, а при каких — нет и какова природа «поверхности раздела» в промежуточных случаях. Физическая картина области между доменами, образуемыми блоками А и В блок-сополимера, согласно Майеру, показана на рис. 12.4,а. Там же изображена одиночная молекула блок-сополимера АВ, при этом светлый кружок обозначает узел соединения химически разнородных сегментов. Энтропийная составляющая свободной энергии облегчает локализацию этого узла в некоторой неупорядоченной зоне, а не в четко сформированной плоскости поверхности раздела; в то же время вследствие обычной природы взаимодействия, существующего между сегментами блок-сополимера, энергетическая составляющая свободной энергии способствует образованию четкой поверхности раздела. Следовательно, может возникать диффузная пограничная зона (заштрихованная область), размеры которой зависят от вклада энтропийной и энергетической составляющих в свободную энергию. График на рис. 12.4,а схематически показывает плотность сегментов А и В блок-сополимера в промежуточном слое. На графике, изображенном на рис. 12.4,б, дана количественная оценка размера этой зоны в виде ее доли от объема системы. В первом приближении размер

\* Такая попытка уже сделана в работе: Meier D. J., Polymer Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 18 (1), 340, 837 (1977).



зоны представляет собой функцию только произведения молекулярного веса сополимера  $M$  на квадрат разности параметров растворимости сегментов обоих типов, являющихся мерой их взаимодействия  $(\delta_A - \delta_B)^2$ .

Последний график позволяет объединить (по крайней мере умозрительно) различные известные из литературы факты, касающиеся фазовых свойств блок-сополимеров. Ясно, что если доля промежуточного

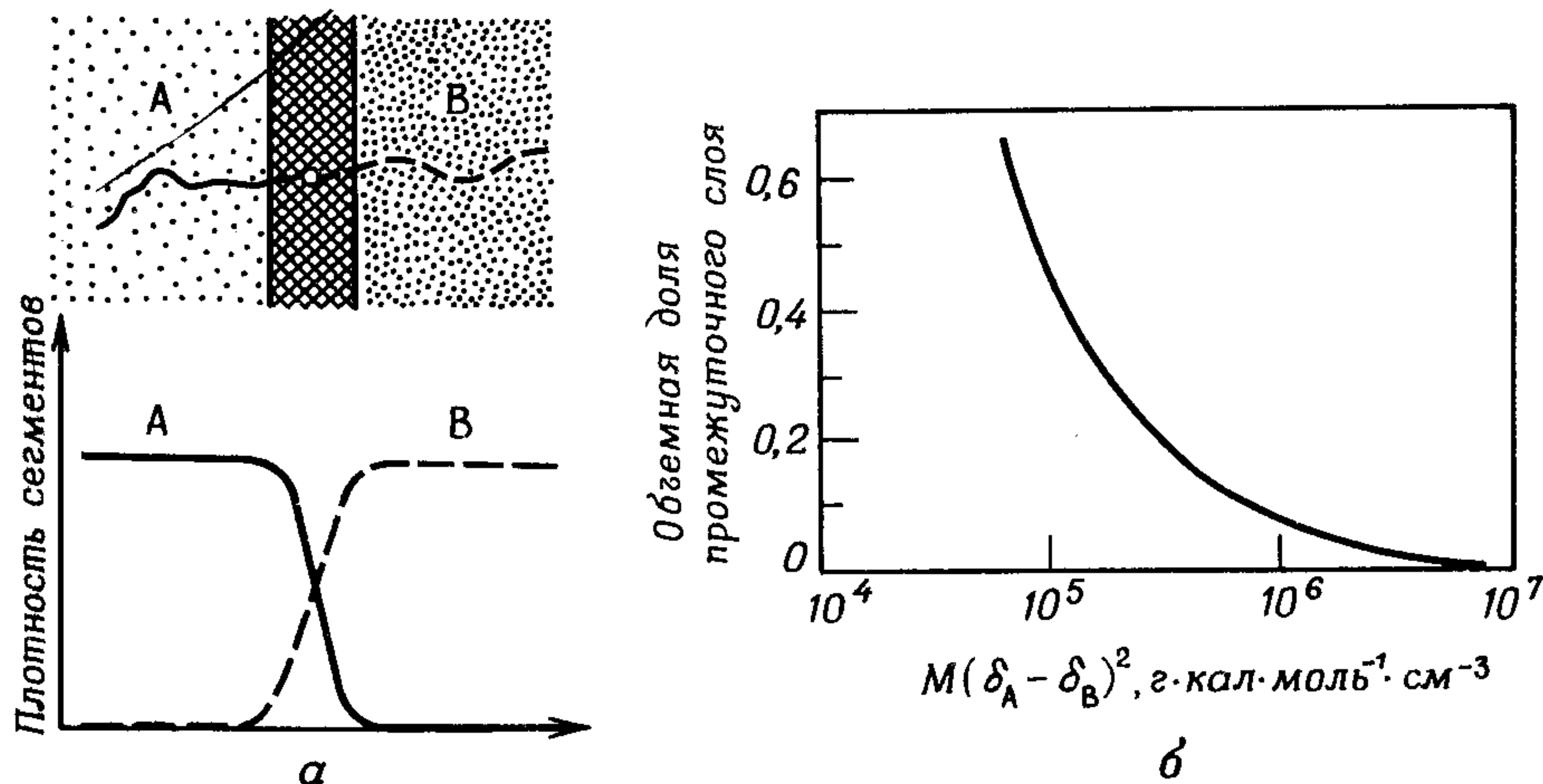


Рис. 12.4. Физическая картина (а) и теоретическая оценка (б) размеров межфазного переходного слоя в блок-сополимере АВ [64].

слоя близка к нулю, то образуется четкая поверхность раздела. Это было показано для многих систем [17, 47], обладающих большим молекулярным весом или сильным взаимодействием между сегментами блок-сополимера. Если объемная доля промежуточного слоя в системе близка к единице, то разделения фаз и образования доменов не происходит. Это наблюдается для очень низких молекулярных весов или при слабом взаимодействии между сегментами блок-сополимера, т.е. при  $\delta_A \approx \delta_B$ . Такие системы известны, и в качестве примера можно привести пары полистирол—поли- $\alpha$ -метилстирол [17], полисульфон—поликарбонат [17] и поликарбонат—поликапролактон [74]. В системах с промежуточными свойствами пограничная зона может проявляться в виде третьей фазы, свойства которой отличаются от свойств фаз А и В. В работе [73] экспериментально подтверждено наличие третьей фазы.

Интересна система стирол— $\alpha$ -метилстирол, так как блок-сополимеры на их основе, как известно, имеют одну или две фазы в зависимости от структуры, состава и молекулярного веса [69, 75—78]. Разность параметров растворимости  $(\delta_A - \delta_B)$  этой системы составляет около  $0,1 (\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$ . При  $M = 10^5$  значение величины по абсциссе (рис. 12.4, б) становится равным  $10^3$ ; это означает, что переходная зона занимает

весь объем системы. Полученный результат можно интерпретировать как отсутствие фазового разделения в блок-сополимере, что находится в соответствии с экспериментальными наблюдениями [75, 76]. При увеличении молекулярного веса более чем на порядок величины согласно этому же графику в системе возможен процесс разделения фаз. Более подробно эта система проанализирована в работах [68, 69].

Блок-сополимеры стирола с  $\alpha$ -метилстиролом вследствие слабой склонности к фазовому разделению, по-видимому, не должны проявлять в смесях гомополимеров идеальной межфазной активности описанного ранее типа. Робсон и др. [76] выполнили эксперименты, подтверждающие эту точку зрения. Взятые Робсоном с соавторами двухблочные сополимеры имели температуру стеклования  $T_{ст}$  в интервале между  $T_{ст}$  полистирола и поли- $\alpha$ -метилстирола, что является убедительным доказательством их гомогенности. Смесь блок-сополимера низкого молекулярного веса с полистиролом имела  $T_{ст}$  в промежутке между  $T_{ст}$  полистирола и гомогенного двухблочного сополимера. Однако аналогичная смесь, в которой двухблочный сополимер был несколько большего молекулярного веса, разделялась на две фазы, температуры стеклования которых соответствовали полистиролу и гомогенному двухблочному сополимеру. Последнее обстоятельство указывает на то, что полистирольные сегменты сополимера не смешиваются с родственными гомополимером, а легче образуют гомогенную фазу с поли- $\alpha$ -метилстирольными сегментами сополимера. Это является четким доказательством отсутствия межфазной активности у рассмотренного блок-сополимера. Все смеси блок-сополимеров с поли- $\alpha$ -метилстиролом были гомогенными, о чем свидетельствовала единственная во всех случаях  $T_{ст}$ . Некоторые тройные смеси полистирола и поли- $\alpha$ -метилстирола с большим содержанием блок-сополимера низкого молекулярного веса имели единственную  $T_{ст}$ , в то время как при этом, по-видимому, блок-сополимер локализовался в поли- $\alpha$ -метилстироле, что также не может служить свидетельством межфазной активности. В системах этого типа блок-сополимеры выполняют иную роль по сравнению с системами, изображенными на рис. 12.1. Очевидно, что превращение смеси в однофазную систему при добавлении к ней блок-сополимера происходит так же, как и при введении растворителя. Это свойство присуще не только блок-сополимерам. Результаты, полученные недавно [79], показывают, что гомополимер, смешивающийся порознь с каждым из двух не смешивающихся между собой полимеров, обуславливает, как и предполагалось, образование гомогенных тройных смесей.

Заканчивая рассмотрение данного раздела, можно сделать два основных вывода. Если два гомополимера почти совместимы, то добавление к их смеси блок-сополимера того же химического состава приводит к ее гомогенизации. Этому в большей степени способствуют блок-сополимеры с меньшим молекулярным весом. Если два гомополимера совсем не способны смешиваться, то для них, по-видимому, невозможно найти блок-сополимера, вызывающего образование однофазной смеси. В этом



случае блок-сополимер выполняет роль межфазного агента, или ДСС, при этом он должен легко выделяться в самостоятельную фазу. Разделение облегчается при увеличении молекулярного веса блок-сополимера, как показано на рис. 12.4. В системах промежуточного типа привитые или блок-сополимеры со слишком короткими блоками утрачивают способность разделяться или целиком растворяются в одной из гомополимерных фаз. И то и другое уменьшает межфазную активность привитого или блок-сополимера.

## V. ПРИМЕРЫ ВЛИЯНИЯ ДСС НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ

Смеси несмешивающихся полимеров могут быть по своей фазовой морфологии сходными как с неупорядоченными дисперсиями, так и с высокоструктурированными слоистыми пленками. Добавление к смеси привитого или блок-сополимера, обладающего межфазной активностью по отношению к компонентам, оказывает воздействие на многие ее характеристики. Однако в связи с тем, что для любого материала важны механические свойства, то вполне естественно уделить основное внимание именно влиянию привитых или блок-сополимеров на механические свойства систем. Механические свойства полимерных смесей, как правило, довольно низкие, что ограничивает или делает невозможным их практическое использование. В этом разделе обсуждаются примеры использования полимеров, обладающих поверхностной активностью, для улучшения механических свойств смесей. Одна группа примеров относится к дисперсным смесям, другая — к слоистым материалам. Хотя наиболее важным фактором в понимании свойств обеих групп материалов является адгезия между двумя несмешивающимися полимерами, лишь в слоистых материалах ее можно непосредственно измерить. Наиболее важные дисперсные смеси — модифицированные ударопрочные пластики — умышленно исключены из рассмотрения, так как им посвящены гл. 13 и 14.

Почти во всех описанных здесь примерах исследованные привитые или блок-сополимеры либо недостаточно хорошо охарактеризованы, либо специально не подбирались для достижения целей, сформулированных в предыдущем разделе. Исследований, результаты которых могут быть легко интерпретированы и в которых использовались хорошо охарактеризованные блок-сополимеры, выполнено пока очень мало, да и те невелики по объему. Тем не менее рассматриваемые примеры наглядно демонстрируют, что достигаемые при использовании блок-сополимеров изменения свойств достойны внимания исследователей, так как есть все основания ожидать получения значительно большего эффекта при соответствующем тщательном синтезе и оптимизации используемых ДСС.

## A. Дисперсные смеси

В предельных случаях дисперсные смеси двух несмешивающихся полимеров имеют невысокую механическую прочность и легко ломаются. Часто их механические свойства отождествляют со свойствами сыра. Наглядным примером такого поведения являются смеси полистирола и полиэтилена [1, 10—12]. Модуль смесей при малых деформациях может следовать правилу аддитивности, в то время как предельные свойства такому правилу обычно не подчиняются. Предельные прочность и деформация некоторых смесей могут быть меньше прочности и деформации любого из исходных компонентов смеси [1, 10]. Принято считать, что основной причиной ухудшения механических свойств таких систем является отсутствие хорошей адгезии между фазами [1, 80]. Включение одной фазы в матрицу другой фазы приводит к концентрации напряжений в системе [80]. Процесс разрушения обычно начинается на поверхности раздела фаз в смеси; во всяком случае следует ожидать, что трещина разрушения будет распространяться преимущественно по поверхности раздела между двумя полимерами, связь между которыми слаба. Эти процессы связаны с предельными механическими свойствами смесей чрезвычайно сложным образом. Предпринимались попытки [80] дать количественную интерпретацию этой качественной модели.

Во всех рассмотренных ниже примерах в смеси двух несмешивающихся полимеров вводили ДСС, приготовленные отдельно. Однако ДСС могут образовываться и в процессе переработки полимеров. Это возможно в следующих случаях: 1) при полимеризации мономера в присутствии другого полимера образуется привитой сополимер; 2) во время переработки смесей поликонденсационных полимеров в результате реакций обмена образуются блок-сополимеры; 3) при переработке полимеров, например пластикации, в результате разрыва макромолекул и рекомбинации разнородных макрорадикалов образуются привитые или блок-сополимеры [18, 81]. Все эти пути образования ДСС важны, однако их основным недостатком является невозможность регулирования интенсивности реакций, приводящих к образованию привитых и блок-сополимеров.

### 1. Система полистирол — полиэтилен с добавкой привитого сополимера

Проблема улучшения очень низких механических свойств смесей полистирола с полиэтиленом путем добавления привитых сополимеров привлекла серьезное внимание двух групп исследователей [10—12]. Обе группы применяли в качестве добавок к смесям привитые сополимеры. В одном случае стирол прививали к полиэтилену низкой плотности радиационным методом [10], в другом — авторы работ [11, 12] использовали реакцию алкилирования полистирола (ПС) полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) под действием катализаторов Фриделя —



Крафтса. Были сделаны попытки охарактеризовать полученные привитые сополимеры, однако ни одному из авторских коллективов не удалось четко измерить длину боковых цепей или степень прививки (их частоту повторения вдоль основной цепи). Побочной реакцией при получении привитых сополимеров является реакция сшивания, которая, несомненно, снижает эффективность процессов, протекающих на поверхности раздела.

Все обсуждавшиеся здесь результаты получены на образцах, приготовленных прессованием в форме предварительно смешанных компонентов. Изменение последовательности смешения привитого сополимера исследовано в работах [10—12]. На рис. 12.5 приведены данные о предельной прочности, полученные Барентсеном и Хайкенсом [11]. Аналогичные, но менее подробные данные опубликованы также Локе и Поллом [10]. Кривая 1 на рис. 12.5 относится к бинарной смеси ПС—ПЭНП, она имеет минимум в области средних составов. Кривая 4 характеризует прочность при растяжении ряда привитых сополимеров с разным соотношением ПЭНП и ПС, из которой следует, что она является практически аддитивной функцией состава. Кривые 2 и 3 относятся к смесям ПЭНП и ПС, к которым прибавлен привитой сополимер с приблизительно одинаковым соотношением ПС и ПЭНП. Привитой сополимер в количествах, указанных у кривых в процентах от содержания компонента, находящегося в меньшем количестве в смеси, предварительно смешивали с этим компонентом, т.е. с компонентом, который образует дисперсную фазу в конечной смеси. Штриховые линии соединяют результаты опытов, в которых привитой сополимер предварительно смешивали с ПС (точки справа), с результатами опытов, в которых его вначале смешивали с ПЭНП (точки слева). Добавление привитого сополимера повышает прочность смесей ПС—ПЭНП; полученные данные свидетельствуют о том, что по мере увеличения в смеси привитого сополимера зависимость приобретает черты аддитивности, характерные для привитого сополимера. Следует ожидать, что совершенствование структуры привитого сополимера для этих целей не изменит характера полученных зависимостей, но может привести к уменьшению количества сополимера, необходимого для достижения той же степени улучшения свойств.

Одновременно с ними Локе и Пол исследовали смеси равных частей ПС и ПЭНП с привитым сополимером того же состава и нашли, что удлинение при разрыве изменяется, как показано на рис. 12.6. Смесь этого состава без привитого сополимера имеет минимальное удлинение при разрыве [10]. Введение привитого сополимера улучшает это свойство практически прямо пропорционально количеству добавки. Хотя привитой сополимер имеет примерно в четыре раза большее удлинение, чем смесь, абсолютное значение этой величины нельзя считать удовлетворительным. Целесообразно исследовать, можно ли путем оптимизации структуры привитого сополимера увеличить податливость материала и скажется ли это в свою очередь на увеличении податливости

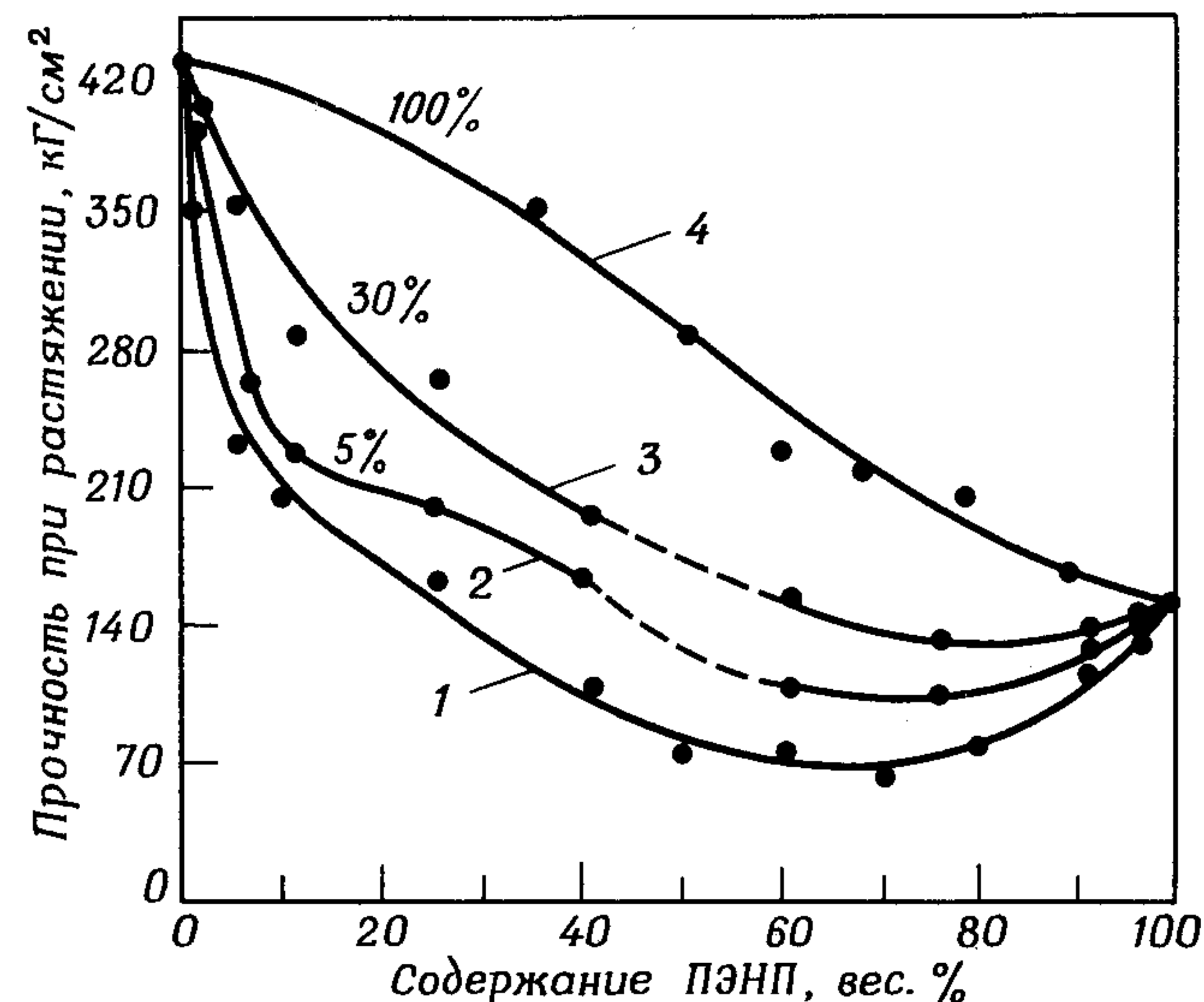


Рис. 12.5. Прочность при растяжении смесей ПС—ПЭНП и привитого сополимера [11].

1 — бинарная смесь без добавок привитого сополимера; 2 — смесь тройного состава, добавка сополимера 5%; 3 — то же, добавка сополимера 30%; 4 — 100%-ный привитой сополимер. Добавка привитого сополимера указана в процентах по отношению к содержанию компонента, находящегося в смеси в меньшем количестве (слева от штриховой линии — ПЭНП, справа — ПС).

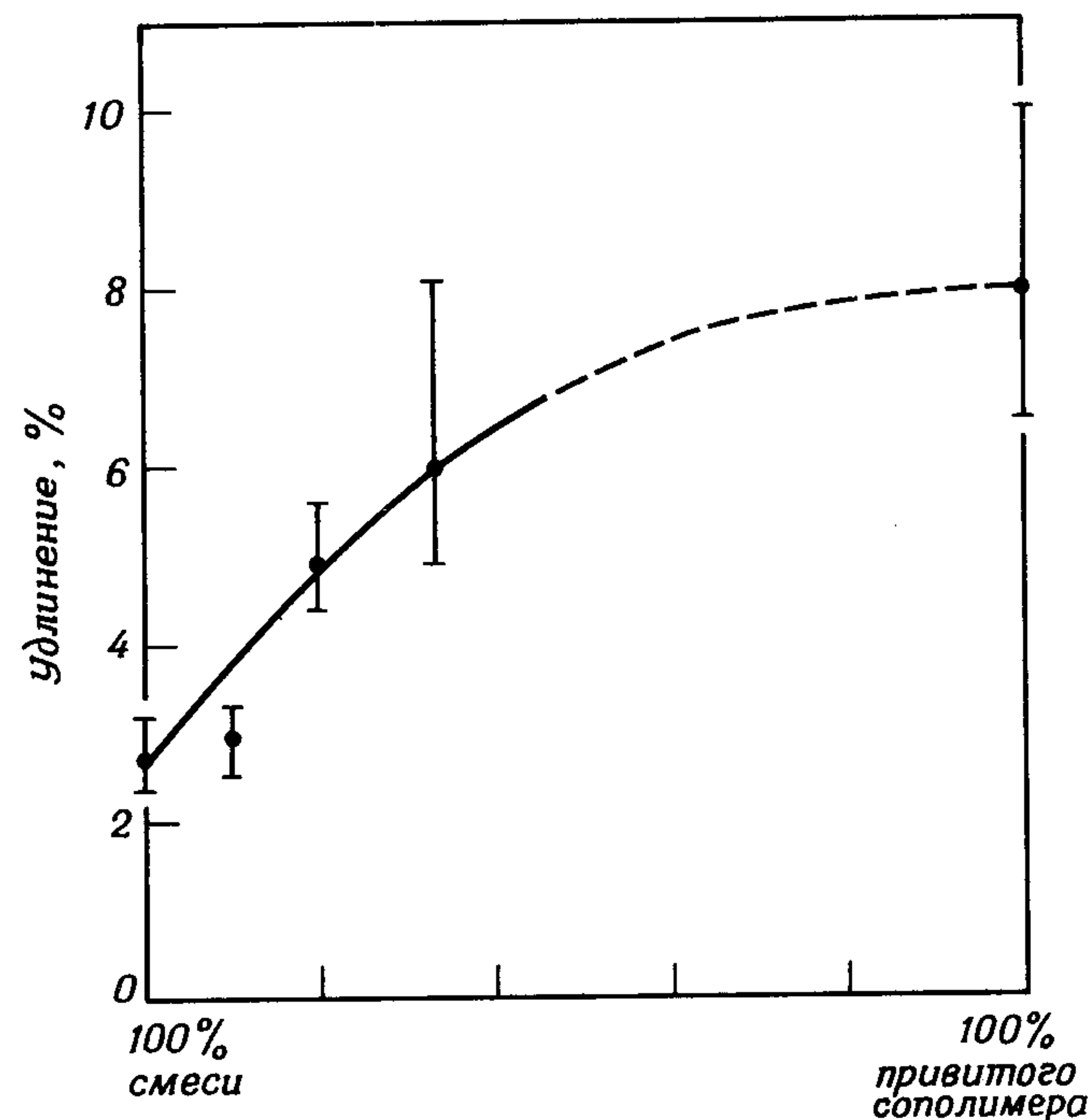


Рис. 12.6. Влияние привитого сополимера на удлинение при разрыве смесей ПЭНП—ПС. Привитой сополимер ПЭНП—ПС состава 50:50 [10].



смесей, как можно предположить на основании данных рис. 12.6.

Барентсен и Хайкенс [11, 12, 82] провели интересные исследования поверхностей разрушения смесей, используя метод сканирующей электронной микроскопии. Некоторые из полученных ими микрофотографий показаны на рис. 12.7. На рис. 12.7,а изображена поверхность разрушения смеси, состоящей из 75% ПС и 25% ПЭНП, в которой дисперсной фазой является ПЭНП. На микрофотографии отчетливо видны очень гладкие поверхности доменов, что свидетельствует об отсутствии адгезии между обеими фазами. Аналогичная смесь, содержащая привитой сополимер, показана на рис. 12.7,б. В этом случае 25% предварительно

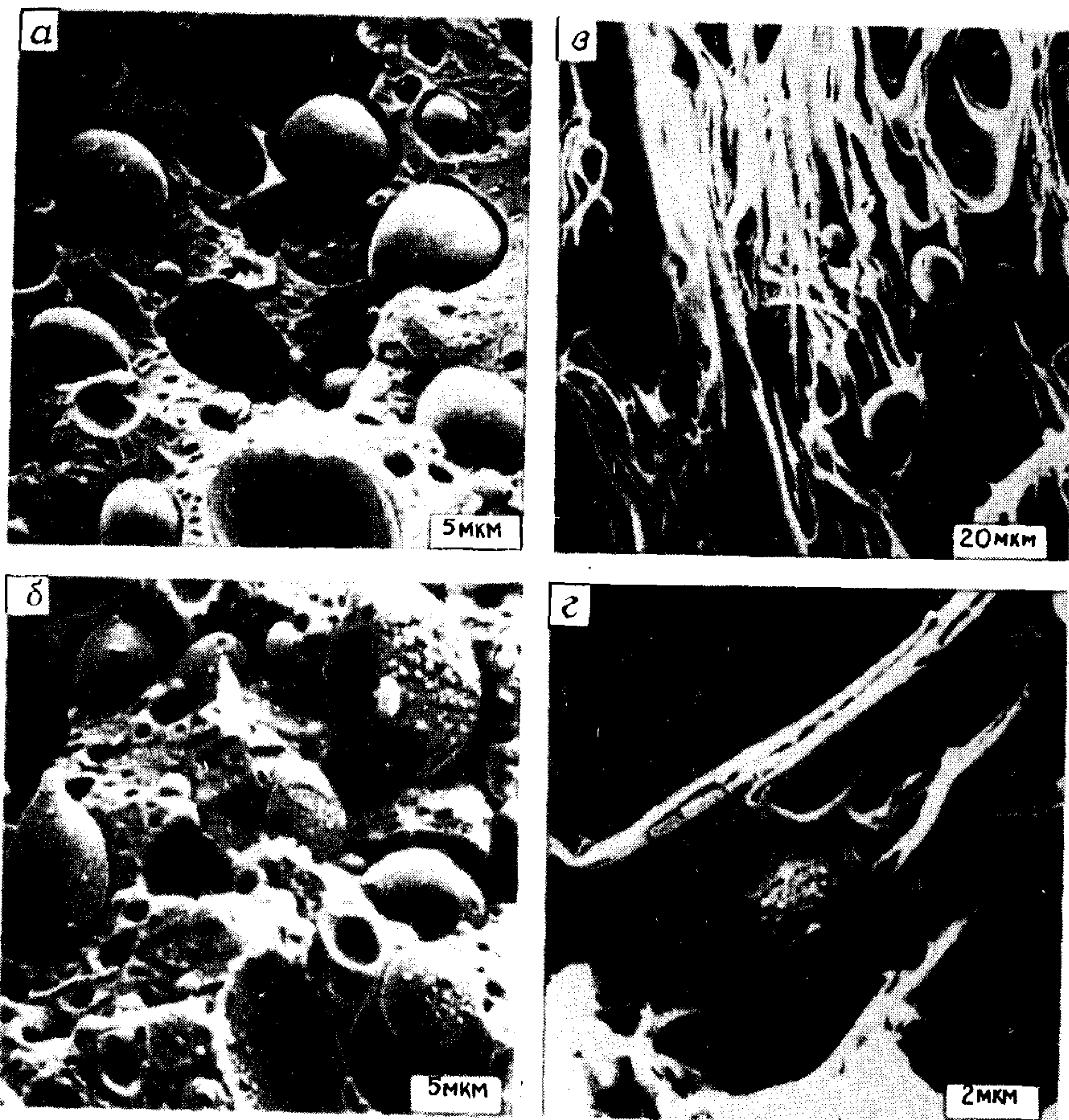


Рис. 12.7. Сканирующие электронные микрофотографии поверхностей разрушения смесей ПС—ПЭНП без привитого сополимера (а, в) и содержащих привитой сополимер (б, г). (Снимки предоставлены Хайкенсом.)

Состав смеси ПС—ПЭНП—привитой сополимер: а) 75:25:0; б) 75:23,75:1,25; в) 30:70:0; г) 25:67,5:7,5.

полученной смеси, состоящей из ПЭНП и 5% привитого сополимера, смешивали с 75% ПС (количество привитого сополимера составляло 1,25% от веса всей смеси). На этой микрофотографии отчетливо видны небольшие глобулы на поверхности между двумя фазами, которые, как предполагают, представляют собой привитой блок-сополимер, так как общий объем этих образований приблизительно соответствует объему добавленного привитого блок-сополимера. Эти результаты сходны с результатами, полученными для АБС-пластиков, содержащих привитые частицы каучука [11, 36]. На рис. 12.7,в показана поверхность образца смеси 30% ПС с 70% ПЭНП, из которого видно, что растяжение полиэтиленовой матрицы сопровождается образованием пустот. Эта картина также указывает на отсутствие адгезии. Для приготовления обогащенной полиэтиленом смеси (рис. 12.7,г) к ПЭНП добавляли предварительно полученную смесь ПС с привитым сополимером. Общее содержание привитого сополимера на всю смесь составляло 7,5%. На частицах дисперсной фазы ПС можно видеть четко сформированное покрытие со следами фибрилл, которые связывают его с матрицей. Фибриллы, несомненно, возникают при вытяжке полиэтилена в процессе разрушения образца и свидетельствуют о высокой адгезии между фазами как следствии введения привитого сополимера. Рассмотренные фотографии определенно доказывают, что привитой сополимер действительно выполняет роль межфазного агента, или ДСС, хотя далеко не так идеально, как это изображено на рис. 12.1. Дополнительным доказательством межфазной активности привитого сополимера служит уменьшение размеров фазовых доменов в его присутствии, которое наблюдали Локе и Пол [10].

## 2. Система полиэтилен—поливинилхлорид с добавкой хлорированного полиэтилена

Смеси полиэтилена (ПЭ) и поливинилхлорида (ПВХ) обладают лучшими механическими свойствами по сравнению с предыдущей системой. Интересной ДСС для этой системы является хлорированный полиэтилен (ХПЭ), предложенный впервые Шраммом [14] и исследованный более детально Поллом с сотр. [8, 9]. Образцы ХПЭ получают хлорированием полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), находящегося в технологическом процессе в виде шлама, т.е. в твердом состоянии, а не в растворе (рис. 12.8). Если полиэтилен находится в растворе, то все атомы водорода одинаково доступны молекулам хлора и могут быть замещены хлором, поэтому процесс происходит по закону случая. Образующийся сополимер сходен со статистическим сополимером этилена и винилхлорида, поэтому кристалличность уменьшается до нуля уже при относительно низком содержании хлора. В то же время при хлорировании полиэтилена, находящегося в твердом состоянии, хлорированию подвергаются атомы углерода, находящиеся в аморфных областях, так как молекулы хлора не могут проникать в кристаллические



области. В результате образуются макромолекулы сегментированного строения, напоминающие блок-сополимер; при этом полимер сохраняет кристалличность, свойственную полиэтилену, до сравнительно высокого содержания хлора [9]. Хлорированные участки цепей сходны с ПВХ, а участки цепей в кристаллических областях, не подвергшихся реакции, остаются сходными по свойствам с полиэтиленом. Можно приготовить

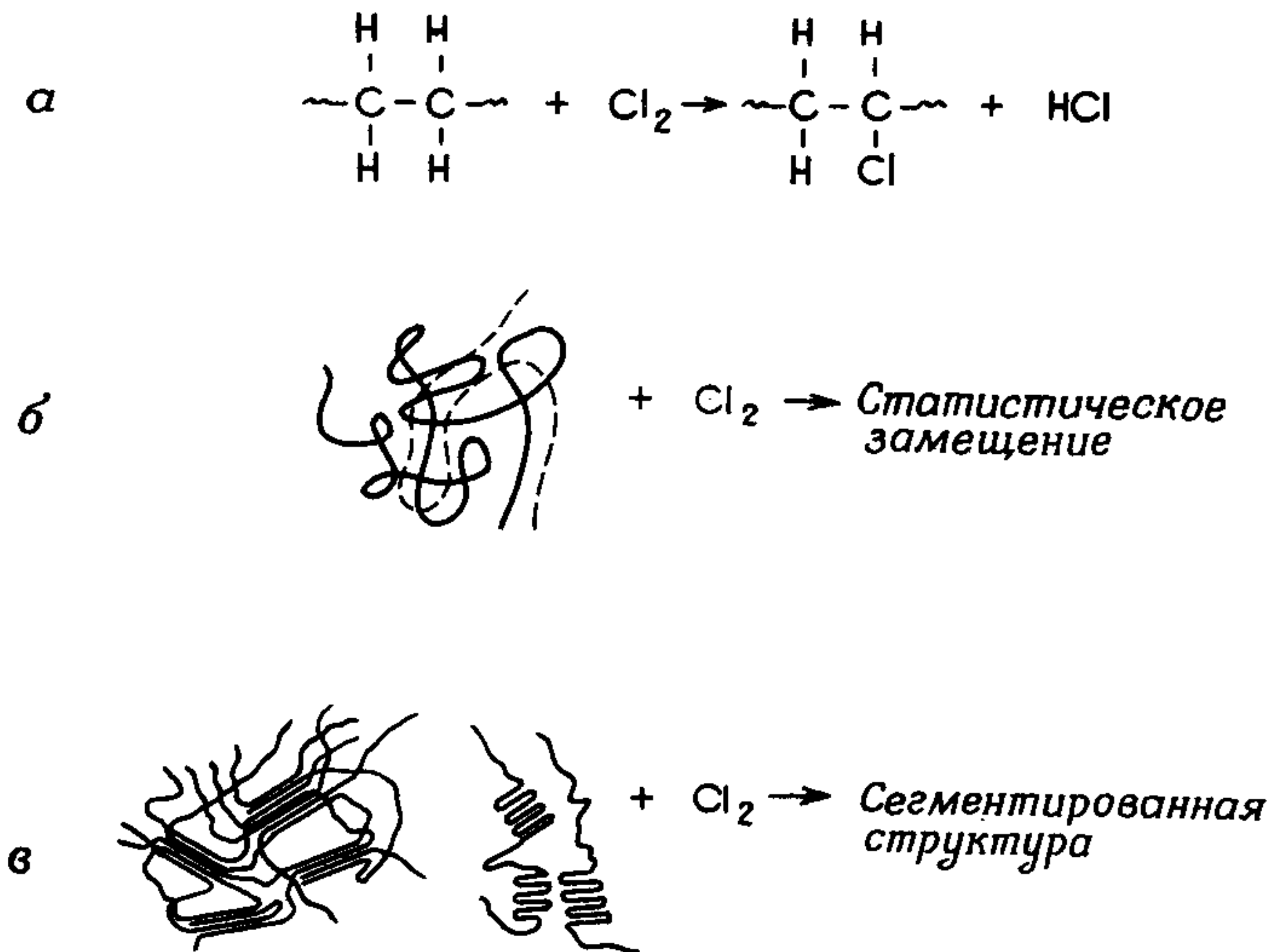


Рис. 12.8. Схематическое изображение процесса хлорирования полиэтилена.

а — хлорирование мономерного звена полиэтилена; б — проведение процесса в растворе; в — проведение процесса в твердом состоянии.

ХПЭ с подходящим соотношением между содержанием хлора и остаточной кристалличностью, обладающий хорошей адгезией как к полиэтилену, так и к ПВХ именно вследствие блочного строения. Из исследованных ХПЭ наиболее эффективным оказался образец с 36%-ным содержанием хлора [8, 9]. На рис. 12.9 показаны кривые напряжение — деформация для бинарных смесей ПВХ — ПЭ, а также тройных систем, содержащих ХПЭ с 36% хлора. Кривые 1 и 2 относятся к ПЭВП. Немодифицированная смесь является чрезвычайно хрупкой; при добавлении 20% ХПЭ смесь становится заметно податливее: при растяжении образец достигает предела текучести, за которым развивается шейка. Модуль и предельная прочность снижаются при введении ХПЭ. Обнаруженные эффекты весьма напоминают влияние модификаторов на ударную прочность в пластмассах [35]. Кривые 3 и 4 относятся к ПЭНП. Для этих смесей наблюдается картина, сходная с картиной для ПЭВП, с тем отличием, что в этом случае возрастает прочность при растяжении.

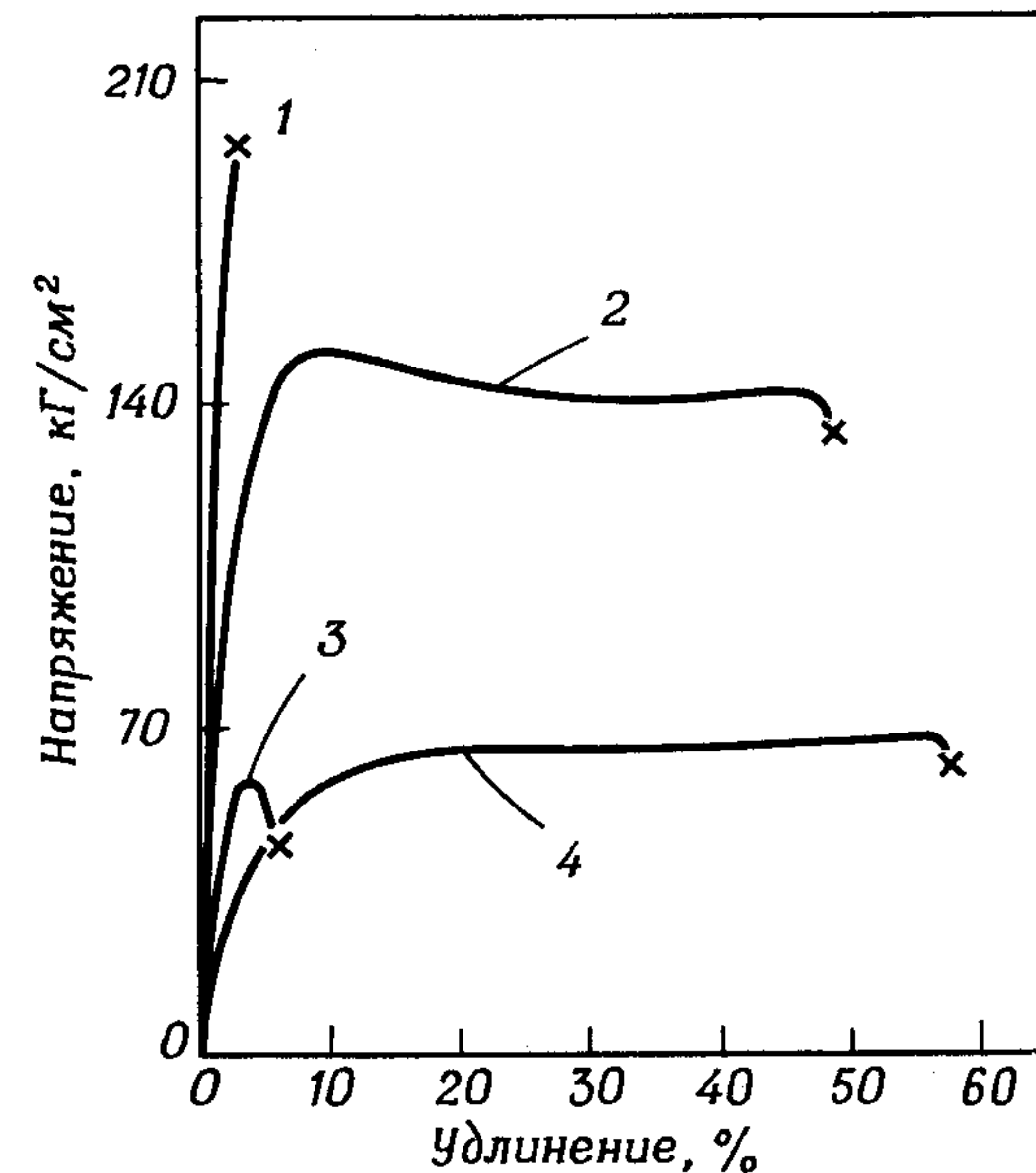


Рис. 12.9. Влияние ХПЭ (содержание хлора 36%) на зависимость напряжение — деформация для смесей ПЭ — ПВХ. ПВХ содержал модификаторы ударной прочности [8].

1) 50% ПЭВП + 50% ПВХ; 2) 40% ПЭВП + 40% ПВХ + 20% ХПЭ; 3) 50% ПЭНП + 50% ПВХ; 4) 40% ПЭНП + 40% ПВХ + 20% ХПЭ.

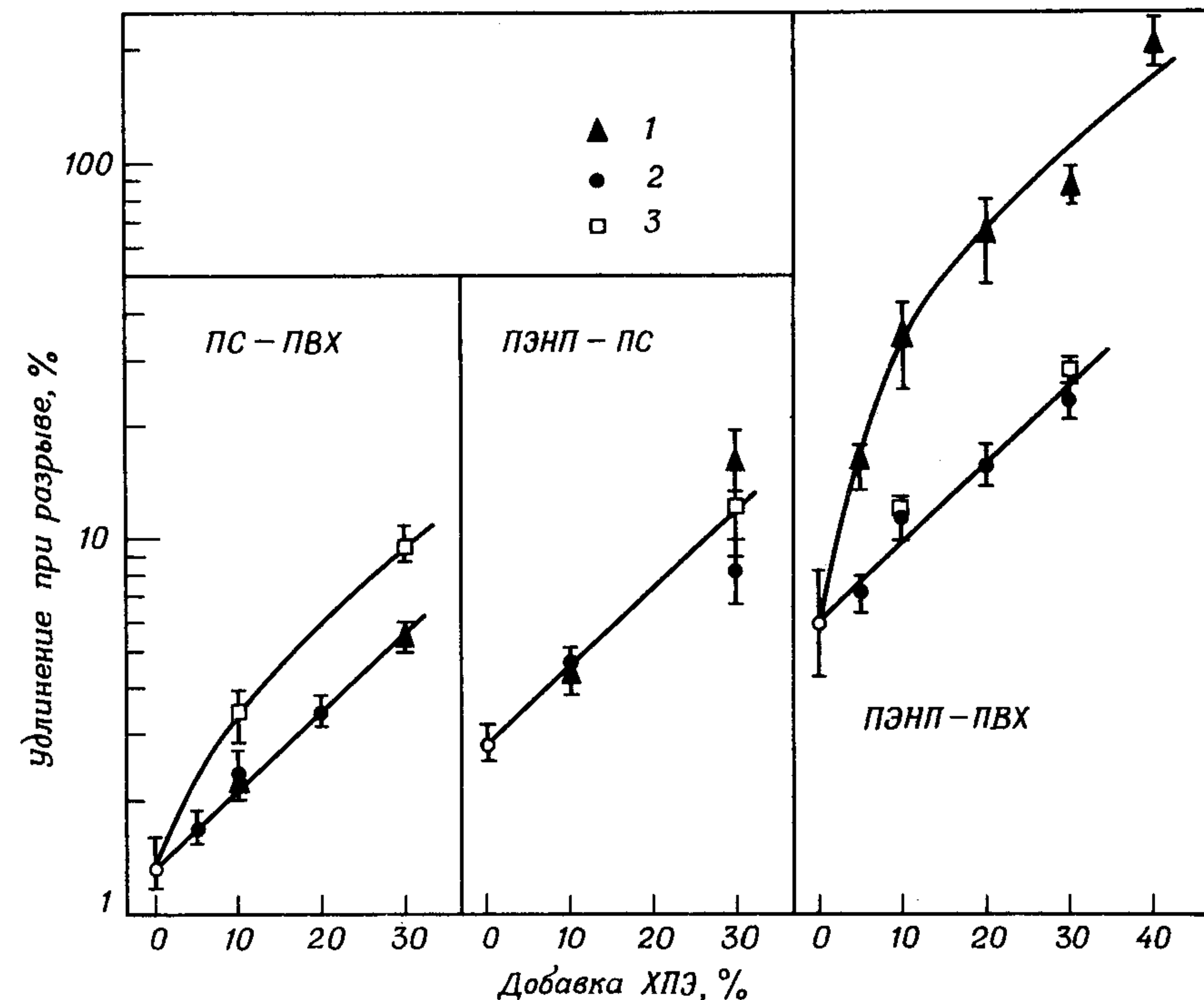


Рис. 12.10. Влияние добавок различных образцов ХПЭ на удлинение при разрыве бинарных смесей ПЭНП, ПС и ПВХ, содержащих равные количества компонентов. ПВХ представлял собой сополимер с винилацетатом [8].

Бинарные смеси состава 50:50 плюс x% ХПЭ-36 (1), ХПЭ-48 (2) или ХПЭ-42 (3).

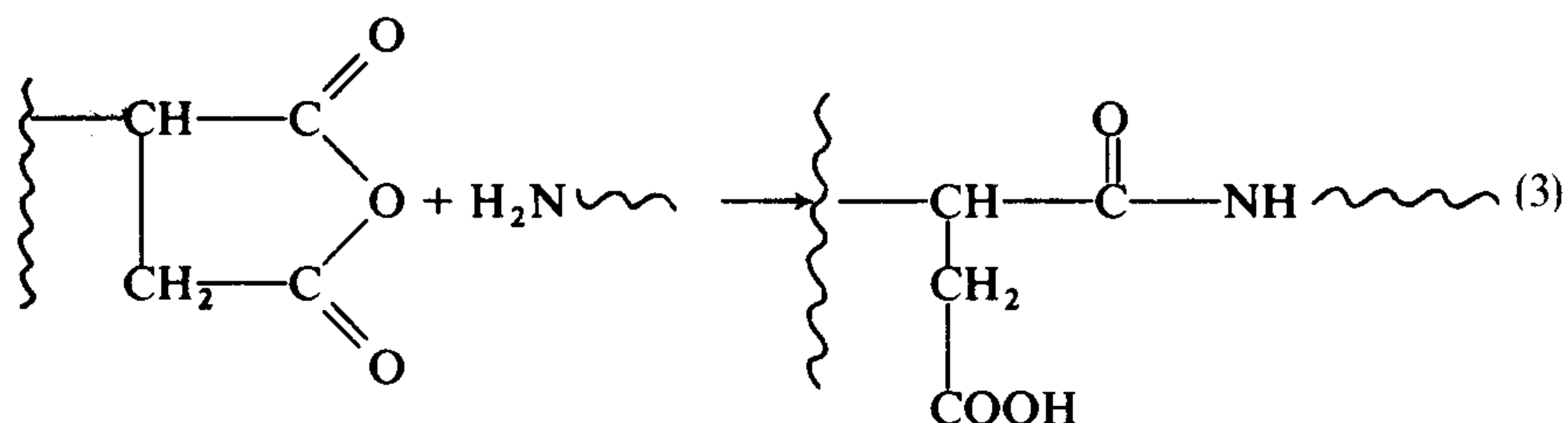


На рис. 12.10 показано влияние трех образцов ХПЭ с различным содержанием хлора (указывается через дефис) на удлинение при разрыве бинарных смесей ПС—ПВХ, ПЭНП—ПС и ПЭНП—ПВХ. Можно ожидать, что ХПЭ обладает поверхностной активностью только в последнем случае. В каждом из девяти опытов податливость смесей увеличивается с введением ХПЭ, но наиболее сильные изменения наблюдались в системе ПЭНП—ПВХ—ХПЭ-36. Хлорированные полиэтилены-42 и -48 имеют меньшую адгезию к полиэтилену в результате уменьшения количества нехлорированных участков цепей [9] и, как следствие, являются более слабыми ДСС для системы ПЭНП—ПВХ. В остальных случаях удлинение возрастает, в частности, вследствие того, что добавляемые компоненты сами имеют повышенную податливость и определенную адгезию по крайней мере к одному из компонентов смеси. Введение ХПЭ в смеси ПВХ—ПЭ приводит к уменьшению размеров доменов, при этом наиболее эффективным из трех является ХПЭ-36. Все полученные данные свидетельствуют о поверхностной активности ХПЭ на границе раздела фаз в системе ПЭ—ПВХ.

Эти исследования были вызваны стремлением улучшить механические свойства смесей, получаемых из отходов пластиков [1].

### 3. Система *наилон-6*—полипропилен с добавкой привитого сополимера

Иде и Хасегава [13] исследовали смеси *наилона-6* и полипропилена (ПП), к которым добавляли ПП, модифицированный малеиновым ангидридом (МА), с целью улучшения диспергируемости и механических свойств смеси двух несмешивающихся полимеров. Они прививали малеиновый ангидрид на полипропилен (ПП-*пр*-МА), который при последующем смешении с *наилоном-6* может, как они полагают, участвовать в реакции



приводящей к образованию желаемого привитого сополимера. Доказательством протекания реакции (3) служило уменьшение количества аминогрупп. В табл. 12.1 показано влияние полученного привитого сополимера на механические свойства смеси 20% *наилона-6* с 80% ПП (включая привитой сополимер). Количество добавленного ПП-*пр*-МА варьировали для получения показанных в таблице значений соотношения эквивалентов МА и —NH<sub>2</sub>-групп. В идеальном случае, когда это со-

отношение равно единице, в смеси не должно быть свободного *наилона-6*. Смесь, не содержащая привитого сополимера, имеет очень небольшое удлинение при разрыве и меньший предел текучести, чем у ПП—наиболее слабого из двух компонентов. Введение полипропилена, модифицированного малеиновым ангидридом, приводит к увеличению предела текучести до значений, приближающихся к средневзвешенной величине для обоих компонентов (405 кГ/см<sup>2</sup>). Привитой сополимер, образующийся в процессе смешения, придает смеси также

Таблица 12.1

Влияние добавок полипропилена, модифицированного малеиновым ангидридом, на механические свойства смеси 20% *наилона-6* и 80% полипропилена

Добавка <sup>а</sup> ПП- <i>пр</i> -МА, %	[N] <sup>б</sup>	Предел текучести, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %
0	0	231	5
1,8	0,5	364	13
3,6	1,0	385	28
Полимеры			
Полипропилен		322	> 30
Наилон-6		735	> 30

<sup>а</sup> Ко всей смеси; содержание МА в модифицированном ПП составляет 1,15 вес.%.  
<sup>б</sup> [N]—соотношение эквивалентов МА и —NH<sub>2</sub>-групп.

большую податливость и способность к холодной вытяжке, которой не обладает исходная смесь. При добавлении ПП-*пр*-МА значительно уменьшаются размеры доменов. Изменяются также свойства в вязкотекучем состоянии. Не вызывает сомнений тот факт, что химические процессы, протекающие в смеси, имеют более сложный характер, чем описано выше, тем не менее этот пример, по-видимому, хорошо иллюстрирует возможности регулирования свойств системы с помощью ДСС.

### 4. Система *ацетат целлюлозы*—полиакрилонитрил с добавкой привитого сополимера

В многочисленных работах, выполненных в Советском Союзе, исследованы волокна на основе смесей ацетата целлюлозы (АЦ) и полиакрилонитрила (ПАН) (гл. 16). В ряде этих работ описано использование привитых сополимеров АЦ и ПАН (ПАН прививается на АЦ) в качестве добавок к этим смесям [83, 84]. Согласно сообщениям, привитые сополимеры содержат равные количества АЦ и ПАН. Влияние такого при-



витого сополимера на механические свойства волокон, полученных из смесей равных частей АЦ и ПАН, показано в табл. 12.2. Смесей, содержащие привитой сополимер, обладают более высокой прочностью и удлинением и более податливы. Добавка привитого сополимера приводит также к уменьшению размеров доменов.

Таблица 12.2

Влияние привитого сополимера ацетата целлюлозы и полиакрилонитрила на механические свойства волокон из смеси 50% ацетата целлюлозы и 50% полиакрилонитрила

Свойства	Показатели свойств волокон при добавке привитого сополимера		
	0%	10%	50%
Максимальная вытяжка, %	290	320	500
Прочность, г/текс	10,8	19,8	41,4
Удлинение при разрыве, %	5,9	11,2	13,0

#### 5. Система полистирол—каучук с добавками привитого или блок-сополимера

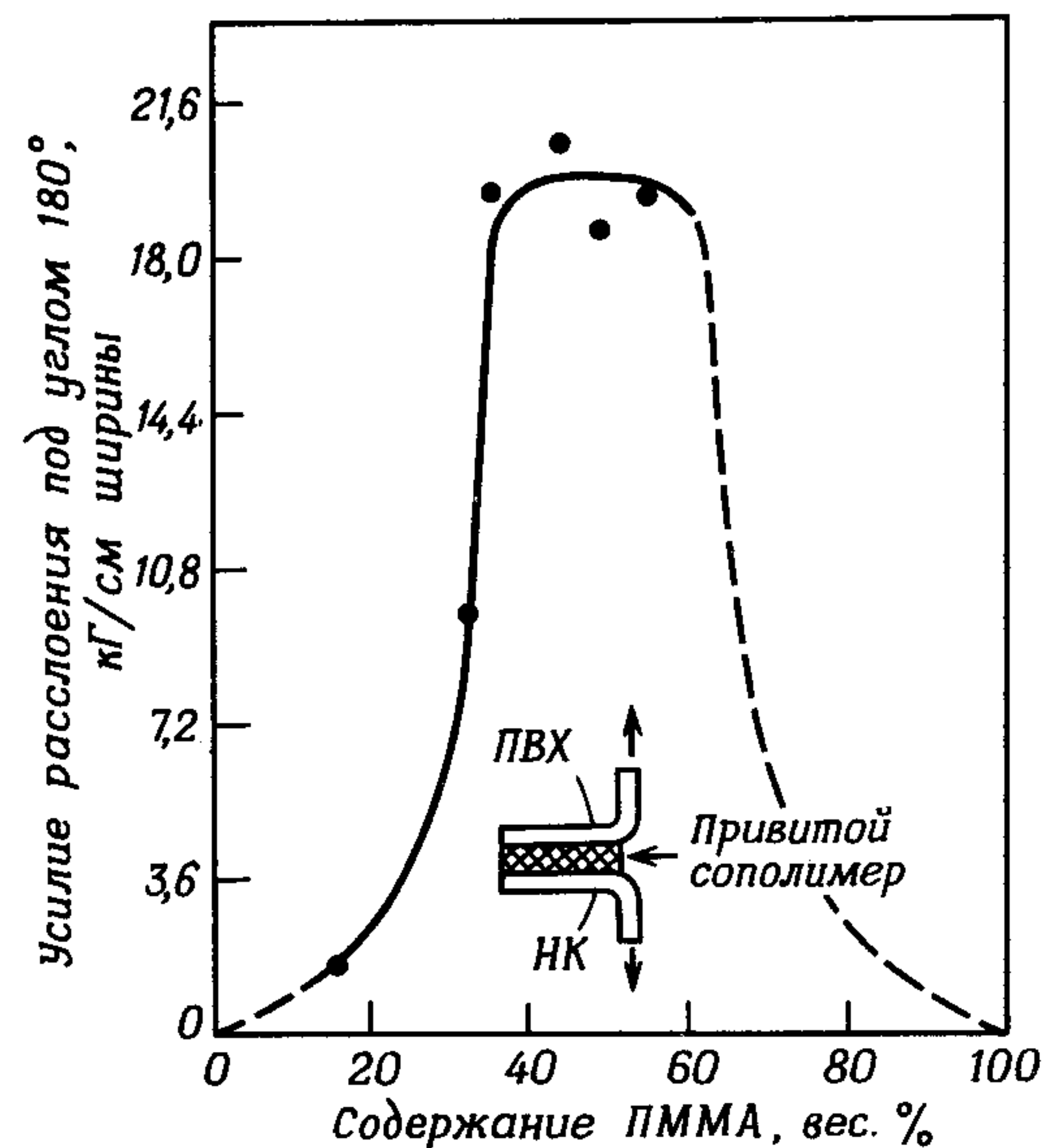
Исследовано большое количество смесей ПС с различными каучуками и добавками соответствующих привитых [18, 85] или блок-сополимеров [6, 19, 49], но результаты этих работ здесь не рассматриваются. Многочисленные патенты, посвященные этим системам [86], связаны с улучшением ударной прочности ПС в результате смешения готовых продуктов, а не традиционного смешения в процессе синтеза.

#### Б. Слоистые материалы

Количественное влияние межфазной адгезии на механические свойства дисперсных смесей весьма сложно и до конца не понято. В слоистом же материале на основе двух полимеров последовательно расположенные слои разных полимеров в то же время представляют собой чередующиеся фазы. В связи с этим прочность композиционного материала при определенных видах испытаний не может превосходить величины адгезионных сил между двумя фазами. Поскольку полимеры различного типа часто не обладают достаточной прилипаемостью друг к другу, то для их соединения необходимы адгезивы с хорошей сцепляемостью с обоими компонентами. В некоторых случаях в качестве взаимного адгезива для двух разных полимеров может быть подобран гомогенный полимер, однако ясно, что привитые или блок-сополимеры должны обладать гораздо большей межфазной активностью и поэтому имеют преимущества при использовании для этих целей. В этом разделе рассмотрено несколько работ, в которых исследуются слоистые материалы.

В силу достаточно очевидных причин ПВХ не обладает хорошей адгезией к натуральному каучуку (НК). Эффективным адгезивом для этой пары полимеров является стандартный привитой сополимер метилметакрилата (ММА) на НК [87]. Основная цепь этого материала, представляющая собой НК, хорошо прилипает к НК, в то время как привитые цепи ПММА обладают высокой адгезией к ПВХ вследствие частичной совместимости ПММА с ПВХ [88]. На рис. 12.11 показаны результаты

Рис. 12.11. Использование привитого сополимера НК-пр-ПММА в качестве адгезива для склеивания пленок натурального каучука и поливинилхлорида. На графике показана зависимость усилия расслоения от содержания ПММА в привитом сополимере. Штриховые линии соответствуют предсказываемому ходу зависимости [87].



измерения прочности адгезионного соединения пленок НК с ПВХ с помощью слоя привитого сополимера, в котором варьировали содержание ПММА [87]. Адгезионные измерения проводили по схеме расслоения под углом 180°. Штриховые линии схематически показывают возможное поведение системы в предельных случаях. Если адгезив не содержит ПММА, а представляет собой просто НК, который имеет хорошую адгезию к НК и не прилипает к пленке ПВХ, то сила отслоения должна быть близкой к нулю. Если используют в качестве адгезива чистый ПММА, то он будет соединяться с пленкой ПВХ, не скрепляясь с пленкой НК, поэтому адгезионная прочность также будет нулевой. Разумно считать, что усилие расслоения максимально, если соотношение ПММА и НК в привитом сополимере примерно равно единице. Очевидно, что в этом примере привитой сополимер не образует на поверхности раздела монослоя, как это изображено на рис. 12.1, а скорее существует в виде твердой фазы между двумя пленками; однако полагают, что механизм адгезии привитого сополимера к каждой из пленок не противоречит и даже развивает концепцию, изложенную выше. При-



витой сополимер обладает адгезией как к НК, так и к ПВХ вследствие того, что на его поверхности могут находиться оба типа разнородных сегментов макромолекулы, которые смачивают и/или проникают в обе фазы.

В литературе приведены и другие примеры, аналогичные рассмотренному выше, но количественных данных очень мало. В одном из патентов [89] описано соединение тройного этилен-пропиленового каучука (ТЭПК) с бутадиен-стирольным каучуком (БСК) с помощью привитого сополимера стирола и бутадиена на основную цепь ТЭПК. В работе [90] для соединения ударопрочного полистирола с пленкой АБС-пластика использован стирол-бутадиеновый блок-сополимер. Предполагают, что полистирольные блоки этого блок-сополимера проникают в ударопрочный ПС, в то время как полибутадиеновые блоки проникают в каучуковую фазу АБС или связываются с ней силами адгезии. Для повышения адгезии между ПЭ и ПС использовали блок-сополимер бутадиена со стиролом, в котором полибутадиеновые блоки были подвергнуты гидрированию [91]. Очевидно, гидрированные полибутадиеновые участки сходны по своим свойствам с полиэтиленом, поэтому смешиваются с ним или проявляют к нему хорошую адгезию.

Адгезия полимеров к субстратам неполимерной природы, таким, как стекло или металлы, может быть улучшена аналогичным образом. Например, было показано, что блок-сополимеры полидиорганосилоксан—поликарбонат являются хорошими адгезивами для слоистых материалов на основе стекла и поликарбонатов [32]. Джексон и Колдуэл [92] обнаружили сходный эффект при смешении карбоксилированных сложных полиэфиров с полимерными субстратами; такими, как поликарбонаты и полистирол. Примененная ими полимерная добавка улучшала адгезию полимерного субстрата к металлам, предположительно вследствие полярного взаимодействия карбоксильных групп с поверхностью металла. Они отметили интересный факт, что адгезия улучшается по мере того, как совместимость карбоксилированного полиэфира с полимерным субстратом уменьшается. Это дает возможность предполагать, что добавка преимущественно выходит на поверхность, как это и требуется. Таким образом, эффективность ДСС тем выше, чем меньшей растворимостью в субстрате она обладает.

Соответствующие смеси полимеров также, по-видимому, дают возможность связывать два разнородных полимера. Например, ПЭ был связан с ударопрочным ПС с помощью смеси ПЭ, ударопрочного ПС и стирол-бутадиенового блок-сополимера [93]. Блок-сополимер выполнял комплексную роль в этой системе. Имеются доказательства того, что дисперсные смеси полимеров А и В обладают адгезией к одному из чистых компонентов А или В. Было бы интересно сравнить эффективность такой смеси с соответствующим привитым или блок-сополимером.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Paul D. R., Vinson C. E., Locke C. E., Polym. Eng. Sci., **12**, 157 (1972).
2. Yu A. J., in: "Multicomponent Polymer Systems", N. A. J. Platzer, ed., Adv. in Chem. Ser., Vol. 99, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1971, p. 2.
3. Gaylord N. G., in: "Copolymers, Polyblends, and Composites", N. A. J. Platzer, ed., Adv. in Chem. Ser., Vol. 142, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1975, p. 76.
4. Lundstedt O. W., Bevilacqua E. M., J. Polym. Sci., **24**, 297 (1957).
5. Riess G., Kohler J., Tournut G., Banderet A., Makromol. Chem., **101**, 58 (1967).
6. Kohler J., Riess G., Banderet A., Eur. Polym. J., **4**, 173, 187 (1968).
7. Riess G., Periard J., Jolivet Y., Angew. Chem. Int. Ed., **11**, 339 (1972).
8. Paul D. R., Locke C. E., Vinson C. E., Polym. Eng. Sci., **13**, 202 (1973).
9. Locke C. E., Paul D. R., Polym. Eng. Sci., **13**, 308 (1973).
10. Locke C. E., Paul D. R., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2597, 2791 (1973).
11. Barentsen W. M., Heikens D., Polymer, **14**, 579 (1973).
12. Barentsen W. M., Heikens D., Piet P., Polymer, **15**, 119 (1974).
13. Ide F., Hasegawa A., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 963 (1974).
14. Schramm J. N., Blanchard R. R., paper presented at SPE RETEC, Cherry Hill, New Jersey (October 1970).
15. McBain M. E. L., Hutchinson E., Solubilization and Related Phenomena, Academic Press, New York, 1955.
16. Molau G. E., in: "Block Polymers", S. L. Aggarwal, ed., Plenum, New York, 1970, p. 79.
17. Matzner M., Robeson L. M., Noshay A., McGrath J. E., Encycl. Polym. Sci. Technol., Suppl., **2**, 129 (1977).
18. Ceresa R. J., Encycl. Polym. Sci. Technol., **2**, 485 (1965).
19. Morton M., Encycl. Polym. Sci. Technol., **15**, 508 (1971).
20. Cooper S. L., Tobolsky A. V., Text. Res. J., **36**, 800 (1966).
21. Heinze D., Makromol. Chem., **101**, 167 (1967).
22. Edwards S. F., J. Phys., **A7**, 332 (1974).
23. Lundsted L. G., Schmolka I. R., in: "Block and Graft Copolymerization", R. J. Ceresa, ed., Vol. 2, Wiley, New York, 1976, pp. 1 and 113.
24. Бёрлент У., Хофман А., Привитые и блок-сополимеры. М., ИЛ, 1963.
25. Marti S., Newo J., Periard J., Riess G., Colloid Polym. Sci., **253**, 220 (1975).
26. Periard J., Riess G., Colloid Polym. Sci., **253**, 362 (1975).
27. Riess G., Periard J., Banderet A., in: "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers", G. E. Molau, ed., Plenum, New York, 1971, p. 173.
28. Owen M. J., Kendrick T. C., Macromolecules, **3**, 458 (1970).
29. Kanellopoulos A. G., Owen M. J., J. Colloid Interface Sci., **35**, 120 (1971).
30. Gaines G. L., Bender G. W., Macromolecules, **5**, 82 (1972).
31. LeGrand D. G., Gaines G. L., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **11**, 442 (1970).
32. General Electric, нидерл. пат. 07871 (1974) [Chem. Abstr., **83**, 132868 (1975)].
33. Wu S., J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., **C10**, 1 (1974).
34. Amos J. L., Polym. Eng. Sci., **14**, 1 (1974).
35. Rosen S. L., Polym. Eng. Sci., **7**, 115 (1967).
36. Haward R. N., Mann J., Proc. Roy. Soc. London, **A282**, 120 (1964).
37. Hardt D., in: "Block and Graft Copolymerization", R. J. Ceresa, ed., Vol. 2, Wiley, New York, 1976, p. 315.



38. Merrett F. M., Trans. Faraday Soc., **50**, 759 (1954).
39. Keskkula H., Turley S. G., Boyer R. F., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 351 (1971).
40. Keskkula H., Frazer W. J., Appl. Polym. Symp., **7**, 1 (1968).
41. Molau G. E., Keskkula H., Appl. Polym. Symp., **7**, 35 (1968).
42. Freeguard G. F., Polymer, **13**, 366 (1972).
43. Freeguard G. F., Brit. Polym. J., **6**, 205 (1974).
44. Parsons C. F., Suck E. L., in: "Multicomponent Polymer Systems", N. A. J. Platzer, ed., Adv. in Chem. Ser., Vol. 99, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1971, p. 340.
45. Campbell D. G., The Effects of Ethylene-Propylene Block Copolymers on Melt Blended Linear Polyethylene and Isotactic Polypropylene Polyblends, Ph. D. dissertation, Univ. of Maryland, 1974.
46. Tung W. H., The Influence of Triblock Copolymers upon the Mutual Compatibility of Polystyrene/Polybutadiene Blends, Ph. D. dissertation, Univ. of Maryland, 1974.
47. Meier D. J., J. Polym. Sci., **C26**, 81 (1969).
48. Мэнсон Дж., Сперлинг Л., Полимерные смеси и композиты. М., Химия, 1979.
49. Riess G., Jolivet Y., in: "Copolymers, Polyblends, and Composites", N. A. J. Platzer, ed., Adv. in Chem. Ser., Vol. 142, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1975, p. 243.
50. Molau G. E., J. Polym. Sci., **A3**, 1267, 4235 (1965).
51. Molau G. E., Wittbrodt W. M., Macromolecules, **1**, 260 (1968).
52. Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H., Macromolecules, **3**, 87 (1970).
53. Moritani M., Inoue T., Motegi M., Kawai H., Macromolecules, **3**, 433 (1970).
54. Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H., in: "Block Polymers", S. L. Aggarwal, ed., Plenum, New York, 1970, p. 53.
55. Ptaszynski B., Terrisse J., Skoulios A., Makromol. Chem., **176**, 3483 (1975).
56. Kato K., Polym. Eng. Sci., **7**, 38 (1967).
57. Molau G. E., Kolloid Z. Z. Polym., **238**, 493 (1970).
58. Toy L., Niinomi M., Shen M., J. Macromol. Sci. Phys., **B11**, 281 (1975).
59. Акутин М. С., Андрианов Б. В., Кулямин В. С., Высокомолек. соедин., **Б17**, 457 (1975).
60. Helfand E., Tagami Y., J. Polym. Sci., **B9**, 741 (1971).
61. Helfand E., Sapse A. M., J. Chem. Phys., **62**, 1327 (1975).
62. Helfand E., J. Chem. Phys., **62**, 999 (1975).
63. Helfand E., Accounts Chem. Res., **8**, 295 (1975).
64. Meier D. J., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **15**, 171 (1974).
65. Meier D. J., in: "Block and Graft Copolymers", J. J. Burke, V. Weiss, eds., Syracuse Univ. Press, Syracuse, New York, 1973, p. 105.
66. Krause S., J. Polym. Sci., **A-2,7**, 249 (1969).
67. Krause S., Macromolecules, **3**, 84 (1970).
68. Krause S., in: "Block and Graft Copolymers", J. J. Burke, V. Weiss, eds., Syracuse Univ. Press, Syracuse, New York, 1973, p. 143.
69. Dunn D. J., Krause S., J. Polym. Sci., **B12**, 591 (1974).
70. Helfand E., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1974, p. 141.
71. Helfand E., Macromolecules, **8**, 552 (1975).
72. Leary D. F., Williams M. C., J. Polym. Sci., **B8**, 335 (1970); J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **11**, 345 (1973).
73. Leary D. F., Williams M. C., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **12**, 265 (1974).
74. Huet J. M., Marechal E., Eur. Polym. J., **10**, 771 (1974).

75. Baer M., J. Polym. Sci., **A2**, 417 (1964).
76. Robeson L. M., Matzner M., Fetters L. J., McGrath J. E., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1974, p. 281.
77. Fielding-Russell G. S., Pillai P. S., Polymer, **15**, 97 (1974).
78. Hansen D. R., Shen M., Macromolecules, **8**, 903 (1975).
79. Kwei T. K., Frisch H. L., Radigan W., Vogel S., Macromolecules, **10**, 157 (1977).
80. Barentsen W. M., Heikens D., J. Mater. Technol., **1**, 49 (1970).
81. Casale A., Porter R. S., Adv. Polym. Sci., **17**, 1 (1975).
82. Heikens D., private communication (1976).
83. Наймарк Н. И., Васильев Б. В., Застинков Г. С., Щербакова Н. Г., Ландышева В. А., Ложкин В. Е., Высокомолек. соедин., **12А**, 1641 (1970).
84. Закиров И. З., Геллер А. А., Монаков К. Б., Слепакова С. И., Геллер Б. Э., Хим. волокна, № 6, 20 (1969).
85. Natta G., Pegoraro M., Severini F., Dabhade S., Rubber Chem. Technol., **39**, 1667 (1966).
86. Durst R. R. (General Tire and Rubber), пат. ФРГ 2342219 (1975) [Chem. Abstr., **83**, 29180 (1975)].
87. Pendle T. D., in: "Block and Graft Copolymerization", R. J. Ceresa, ed., Vol. 1, Wiley, New York, 1973, p. 83.
88. Schurer J. M., de Boer A., Challa G., Polymer, **16**, 201 (1975).
89. Paddock C. F. (to Uniroyal), пат. США 3758435 (1973) [Chem. Abstr., **80**, 48968 (1974)].
90. Hasegawa T., Kishida K., Tamiya K. (to Denki Kagaku Kogyo), япон. пат. 39656 (1974) [Chem. Abstr., **82**, 18107 (1975)].
91. Bronstert K. (Badische), пат. ФРГ 2201243 (1973) [Chem. Abstr., **80**, 16005 (1974)].
92. Jackson W. J., Caldwell J. R., in: "Multicomponent Polymer Systems", N. A. J. Platzer, ed., Adv. in Chem. Ser., Vol. 99, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1971, p. 562.
93. Koenig U. (BASF), пат. ФРГ 2236903 (1974) [Chem. Abstr., **81**, 50711 (1974)].



# МОДИФИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС КАУЧУКАМИ

С. Ньюмен

S. Newman Plastics, Paint, and Vinyl Division,  
Ford Motor Company, Detroit, Michigan

## I. ВВЕДЕНИЕ

Попытки улучшения свойств аморфных стеклообразных полимеров путем введения в них каучуков в мелкодисперсном состоянии относятся еще к 1940 годам и продолжают развиваться. Наши представления о механизме упрочнения (увеличения ударной прочности) пластиков отстоят от технологии их получения и промышленной эксплуатации. Ранние работы были направлены на модификацию полистирола, но уже давно предметом исследований стали многие полимеры, получаемые из производных стирола, полиметилметакрилат, полифениленоксид, сшитые полимеры многих типов (например, эпоксидные, акриловые, фенольные, сополимеры сложных эфиров со стиролом), а также полукристаллические полимеры, аморфная фаза у которых обладает либо низкой, либо высокой температурой стеклования, например полипропилен, нейлон и политетраметилентерефталат.

В известном отношении модификация каучуками конкурирует с некоторыми химическими методами увеличения ударной прочности, удлинения до разрушения, податливости, или усиления склонности к текучести. К таким методам относятся блок-сополимеризация, при которой почти всегда наблюдается образование двухфазной морфологии; статистическая сополимеризация мономеров, приводящая к образованию сополимера с более низкой температурой стеклования ( $T_{ст}$ ); смешение с совместимыми жидкостями (пластификаторами) или, в особых случаях, с другими полимерами (гл. 17). Наиболее трудоемким является способ блок-сополимеризации, так как методы синтеза в этом случае значительно сложнее.

Целью настоящей главы является обзор последних достижений в области модификации полимеров каучуками путем их смешения; при этом автор не ставил своей целью рассмотреть целиком проблему увеличения ударной прочности всеми возможными путями. Кроме того, полимеры, полученные на основе стирола и его производных, а также

смеси на основе полифениленоксида и ударопрочного полистирола детально рассмотрены в гл. 14 Бакнэллом, поэтому будут опущены в настоящей главе. Использование тонких слоев мягких полимеров, капсулирование волокон или минеральных наполнителей являются относительно новой областью исследований; эта проблема будет коротко затронута, поскольку представляет собой, с точки зрения автора, чрезвычайно важную и быстро развивающуюся область полимерной химии.

Наконец, поскольку в этой главе поставлена задача обратить внимание читателей на результаты последних исследований новых типов смесей эластомер—полимер, автор в необходимой мере останавливается на достижениях теории в этой области, чтобы дать разумную интерпретацию экспериментальной информации.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

### A. Механизмы упрочнения

Различные теории, предложенные к настоящему времени для объяснения усиления полимеров каучуками, могут быть подразделены следующим образом:

1. Поглощение энергии частицами каучука.
2. Поглощение энергии в результате текучести непрерывной фазы; повышенная податливость материала вблизи окклюзированной частицы каучука вследствие расширения матрицы при деформации.
3. Образование крейзов, сопровождающееся нарушением сплошности образца, и деформация полимера в пределах крейзов.
4. Сдвиговая текучесть как источник поглощения энергии и прекращения роста трещины.
5. Перераспределение напряжений и релаксация.
6. Прекращение роста крейзов на частицах каучука, служащих препятствием для распространения трещины.

Ни одна из этих теорий, взятая изолированно, не может считаться удовлетворительной, поскольку не дает полного описания явления упрочнения полимеров с помощью каучуков. Более того, следует ожидать, что относительная роль перечисленных элементов изменяется для различных систем и условий испытаний (см., например, дискуссии последних лет, относящиеся к эпоксидным системам, в которых наряду с образованием крейзов принимается во внимание сдвиговая текучесть, а также к смесям ПВХ, в которых отрицается возможность образования крейзов в качестве одного из механизмов усиления).

Концепция поглощения энергии каучуком была впервые выдвинута в работе Мерца и др. [1], посвященной исследованию системы, состоящей из бутадиен-стирольного каучука в полистирольной матрице. Эти авторы считают, что частицы каучука удерживают поверхности малых трещин разрушения вместе. Поскольку каучук способен к значительным



деформациям, было предположено, что фаза каучука поглощает в процессе разрушения при растяжении значительно больше энергии, чем эквивалентный объем непрерывной фазы.

В 1965 г., однако, Ньюмен и Стрелла [2] показали, что эта модель неправомерна, так как энергия, поглощенная каучуком, составляла только 10% общей энергии, поглощенной композитом. Кроме того, эти авторы доказали (и это является более важным), что дисперсные частицы служили своеобразным инициатором процесса текучести в непрерывной фазе; при этом повышенную ударопрочность можно объяснить поглощением большого количества энергии в результате деформации, или холодной вытяжки матрицы. Для объяснения поглощения энергии в процессе растяжения были выдвинуты следующие аргументы:

1. При деформации растяжения наблюдается увеличение свободного объема в матрице вблизи частиц каучука. Кроме того, поскольку деформация частицы каучука с коэффициентом Пуассона  $\sim 0,5$  происходит без изменения объема, при сохранении обычного уровня расширения объема деформированного образца полимерная матрица в непосредственном окружении частиц каучука должна испытывать более значительное изменение объема. Это эффективно снижает температуру стеклования матрицы, что приближает ее по свойствам к жидкому состоянию, т.е. к состоянию с большей степенью молекулярной подвижности.

2. Частицы каучука подвергаются комбинированным напряжениям, однако они достаточно прочны, чтобы противостоять расширяющим силам в процессе деформации растяжения.

3. Частицы каучука предотвращают преждевременный катастрофический рост трещины.

Помимо установления связи ударной прочности упрочненных каучуками пластиков с текучестью матрицы Ньюмен и Стрелла установили важную аналогию между холодной вытяжкой некоторых немодифицированных стеклообразных полимеров и флюктуациями плотности, играющими существенную роль в инициировании этого процесса, в силу чего эффективный модуль уменьшается при увеличении деформации. Таким образом, растяжение образца до значения деформации  $\epsilon$  вызывает увеличение его объема на величину  $\Delta = (1 - 2\mu)\epsilon$ , где  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

Основные успехи были достигнуты Камбуром [3] и Бакнэллом и Смитом [4], которые связали побеление напряженного образца с крейзованием, возникающим вблизи поверхности раздела каучук — матрица. Камбур [3] определил крейзы как области пористого, пластически деформированного материала. Увеличенная энергия поглощения связана с локальными ориентационными процессами, сопровождающими крейзование. Согласно Бакнэллу, частицы каучука снижают напряжение, необходимое для начала крейзования, выполняя роль локальных концентраторов напряжения, и в дальнейшем упрочняют крейз, принимая на себя часть трехосных напряжений, имеющих на поверхности

раздела между частицей и матрицей. Усилиями этих, а затем и других авторов было подтверждено, что крейзы начинаются и заканчиваются на частицах каучука.

Дальнейшие попытки разработать количественный подход были предприняты Стреллой [5], который рассчитал расширение, или удельное изменение объема  $\Delta$ , вне каучуковых включений или пустот в смесях полимеров при растяжении. Для модельного случая по аналогии с АБС-пластиком кубическое, или объемное, расширение максимально на экваторе и на поверхности раздела каучук — матрица. Это увеличение объема зависит от коэффициента Пуассона матрицы  $\mu_m$  и дается выражением

$$\Delta_{\max} = 2,63(1 - 2\mu_m)\epsilon$$

Таким образом, на экваторе  $\Delta$  больше (даже при данном локальном напряжении) значения, которое существовало бы в гомогенном стекле (табл. 13.1). Стрелла утверждает, что этот эффект облегчает процесс холодной вытяжки в матрице. Более того, он придерживается мнения, что

Таблица 13.1

## Влияние термических напряжений на полимерные смеси [8]

Приложенное напряжение, кГ/см <sup>2</sup>	Отношение расширений <sup>а</sup> $\Delta_{\max}/\Delta_0$	Отношение напряжений <sup>б</sup> $\sigma_{\max}/\sigma_0$	$\frac{\Delta_{\max}/\Delta_0}{\sigma_{\max}/\sigma_0}$
<i>При наличии термических напряжений</i>			
35	2,271	1,096	2,072
70	2,279	1,459	1,562
350	2,276	1,750	1,301
700	2,269	1,786	1,267
<i>В отсутствие термических напряжений</i>			
Любое значение в пределах упругости	2,290	2,004	1,142

<sup>а</sup> Отношение максимального увеличения объема на экваторе каучукового включения к увеличению объема в отсутствие частицы;  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ .

<sup>б</sup> Отношение максимального напряжения на экваторе каучукового включения к напряжению в отсутствие частицы.

растянутый материал должен приобретать фибриллярную структуру с пустотами между фибриллами, если сохраняется ширина нерастянутого материала. Другими словами, эта локальная вытяжка может проявляться в виде крейзов.

Недавно была установлена связь между сдвиговой текучестью и поглощением энергии в стеклообразных и даже в сшитых стеклообразных полимерах. Проявление этого механизма зависит от температуры, давления, условий нагружения и морфологии полимера. При осуществле-



нии сдвиговой текучести в образцах практически не обнаруживается побеления, вызываемого напряжением. Кроме того, согласно Бакнэллу и Стриту [6, 7], с процессом образования полос сдвига связано не только поглощение энергии, но еще и торможение развития трещин.

Считая, что сдвиговая текучесть осуществляется при постоянном объеме, Бакнэлл и Стрит [6, 7] оценили вклад крейзования и сдвиговой текучести в процесс ползучести в различных полимерах. Относительный вклад этих механизмов может изменяться в широких пределах в зависимости от свойств материала и условий испытания.

Важно отметить, что хотя при деформации чистого сдвига не происходит увеличения объема гомогенного твердого тела, тем не менее из расчета [5] следует, что в зависимости от угла матрица испытывает как положительное, так и отрицательное изменение объема в окрестностях частиц включения. Следовательно, могут существовать благоприятные возможности для холодной вытяжки даже в условиях чистого сдвига. Текучесть при чистом сдвиге не противоречит концепции свободного объема. Очевидно, этот вопрос заслуживает дальнейшего исследования.

## Б. Изменение объема и коэффициент термического расширения

В общем случае коэффициент термического расширения каучукоподобных полимеров существенно выше, чем стеклообразных, в которых первые могут быть диспергированы. Так как такие полимерные смеси обычно прессуются или отливаются при температурах, значительно превосходящих температуру эксплуатации изделий из них, процесс охлаждения должен привести к возникновению радиальных напряжений. Бек с сотр. [8] и Ньюмен [9] проанализировали результирующие термические напряжения в предположении сохранения адгезии на поверхности раздела фаз.

Их результаты (табл. 13.1) показывают, что термические напряжения не оказывают заметного влияния на изменение объема стеклообразной матрицы. Однако, как следует из третьей колонки таблицы, начальное сжимающее тангенциальное напряжение существенно снижает максимальное напряжение, вызываемое внешней нагрузкой. Следовательно, изменение объема, необходимое для пластического течения, должно, по-видимому, достигаться задолго до разрушения.

## В. Морфологические свойства

Детальная структура и свойства каждой двухфазной системы в конечном счете зависят от тонких различий химического состава и его влияния на пространственное расположение составляющих полимерных компонентов. Последнее зависит также от условий приготовления системы.

Так, Баер [10] показал, что в модифицированных каучуками полистирольных смесях недостаточное сшивание каучука приводит к дефор-

мации частиц и их измельчению в процессе механической обработки. Интенсивное сшивание, однако, как показано Вагнером и Робсоном [11], значительно увеличивает модуль частиц и, следовательно, уменьшает ударопрочные характеристики всей смеси, возможно, в результате снижения эффективности инициирования, развития и прекращения роста крейзов.

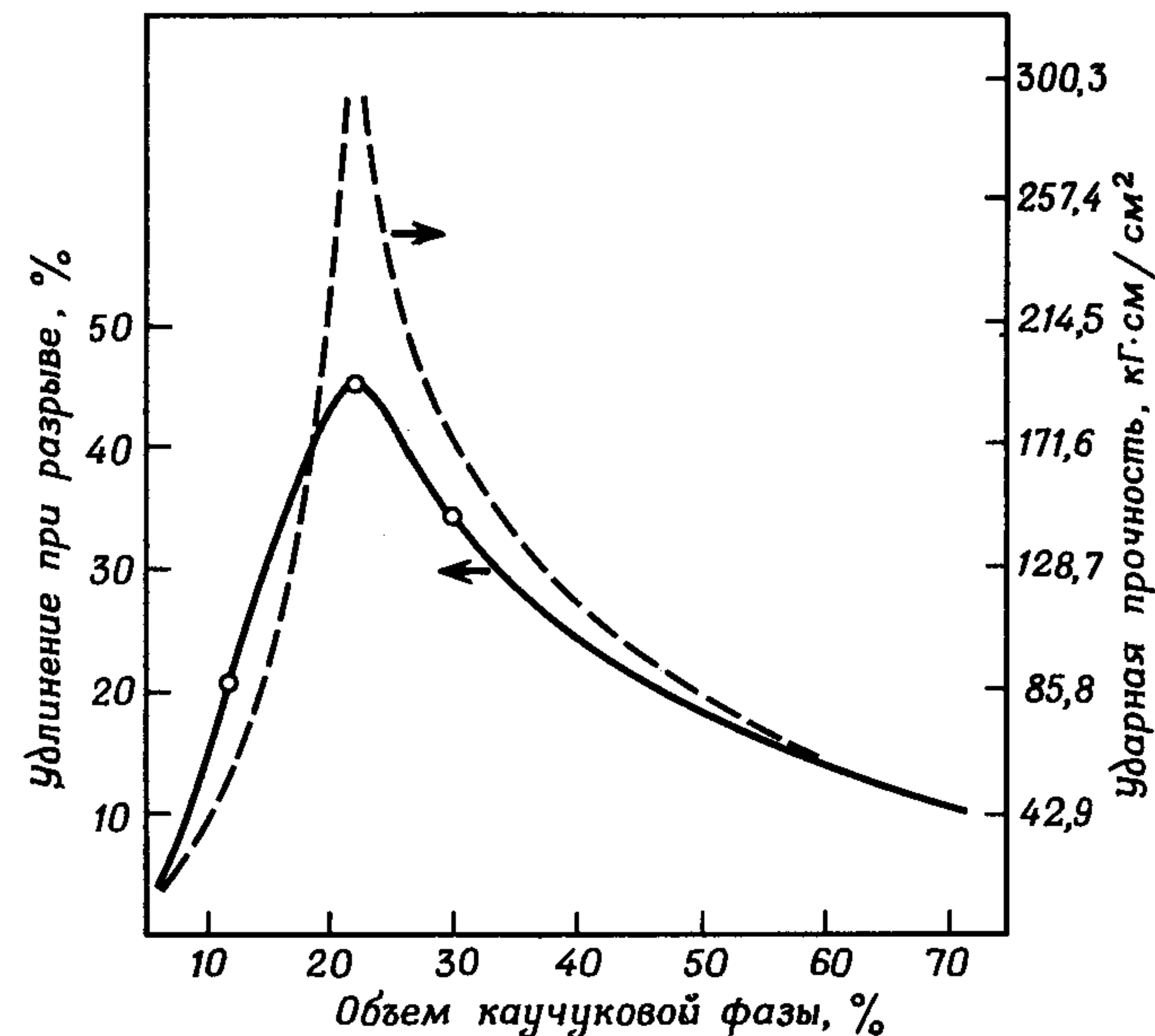


Рис. 13.1. Влияние объемного содержания каучуковой фазы на удлинение и ударную прочность, определенную с помощью маятника на пленках толщиной 0,25 мм. (Графики построены по данным Вагнера и Робсона [11].)

На модуль каучуковой фазы в ударопрочном полистироле оказывает влияние степень окклюзии матричного материала в индивидуальных гелевых частицах. На величину окклюзии в периодических процессах можно воздействовать, в свою очередь варьируя состав и условия полимеризации, например используя перемешивание во время осуществления процесса фазовой инверсии. Окклюзия одновременно увеличивает объем каучуковой фазы и размеры частиц при фиксированном содержании каучука в системе. Даже беглое знакомство лишь с одним из аспектов проблемы получения системы ударопрочного полистирола обнаруживает существование огромного множества конкурирующих факторов. Как правило, изменение любого из параметров вызывает изменение в других параметрах, могущих привести к противоположным эффектам. Поэтому неудивительно, что при систематическом изучении часто наблюдают экстремальный характер зависимостей ударной прочности, как, например, показано на рис. 13.1.



## Влияние основных морфологических параметров на микромеханику разрушения

Параметр частиц	Физико-химические факторы, оказывающие влияние на параметры частиц	Влияние параметра частиц на микромеханические свойства двухфазных систем
1. Размер	Зависит от свойств каучука и условий приготовления двухфазной системы	С уменьшением размера частиц: расстояние между частицами меньше; плотность более коротких крейзов выше; крейзы более эффективно зарождаются и обрываются; скорость деформации в каждом крейзе при данной скорости понижается; может измениться основной характер деформации от крейзования до сдвиговой текучести
2. Модуль	Зависит преимущественно от:	Низкое содержание включений увеличивает объем фазы каучука, а следовательно, и эффективность обрыва крейзов
а) твердые частицы	наличия твердых включений или матричного материала; степени сшивания; химического состава каучука	Высокое содержание включений, наоборот, приводит к чрезмерной жесткости частиц и хрупкости; при этом эффективность зарождения и обрыва крейзов уменьшается При низкой степени сшивания частицы могут деформироваться и разрушаться в процессе переработки Влияние сильного сшивания аналогично влиянию высокого содержания включений
б) жидкие капли и пустоты		Если модуль частиц близок к нулю, то возрастает концентрация напряжений и фактор изменения объема; однако обрыв крейзов неэффективен Могут служить местом для инициирования роста трещин
3. Форма	Несферическая форма (эллиптическая) может возникнуть в результате сдвиговой предыстории и определенных условий получения, например во взаимопроникающих полимерных сетках	Исследована мало, но можно предполагать, что влияет на эффективность инициирования и обрыва крейзов; вероятно, отрицательно сказывается на ударной прочности
4. Концентрация	Задается условиями получения двухфазных систем	Повышение приводит к увеличению размера частиц или их числа или того и другого Эффективность инициирования крейзов с ростом числа частиц увеличивается О влиянии размеров частиц см. [1]
5. Коэффициент Пуассона	Зависит от химической структуры, температуры и деформации	Исследован мало; оказывает влияние на концентрацию напряжений и фактор изменения объема, а также на инициирование крейзов
6. Межфазная адгезия	Определяется сегментальным взаимопрониканием, химическим связыванием и смачиваемостью	Разрыв связи под воздействием сложных напряжений или в результате химической дегградации приводит к образованию пустот

В этой главе не рассматриваются химические и морфологические свойства полимеров, модифицированных каучуками, поскольку эти вопросы излагаются в конкретных исследованиях определенных систем. Автор не ставил также задачи указать оптимальные значения для данных систем. Тем не менее в табл. 13.2 приведена сводка наиболее важных морфологических свойств и их связь с упомянутыми выше механизмами разрушения (в гл. 14 дается дополнительная информация).

## Г. Ударная прочность при высоких скоростях нагружения

В области больших деформаций наиболее важными свойствами полимерных смесей являются ударная прочность и удлинение при разрыве. Эти свойства пластиков можно значительно улучшить с помощью модификации каучуками, приводящей к возрастанию диссипации энергии в процессе деформации. Степень улучшения зависит от концентрации каучука, размера частиц и их внутренней морфологии, адгезии между частицами и матрицей, температуры стеклования фаз, температуры и скорости нагружения. С увеличением скорости испытаний (в опытах по измерению зависимости напряжения от деформации при одноосном растяжении) при некотором ее значении наблюдается резкое снижение удлинения при разрыве. Это можно проиллюстрировать примером перехода вязкого разрушения в хрупкое по зависимости  $K_{IC}$ , представляющего собой критическое значение фактора интенсивности поля напряжений, от скорости роста трещины в полистироле в условиях медленного ее роста [12]. Эта зависимость показана на рис. 13.2. Помимо влияния скорости испытания на температуру стеклования  $T_{ст}(R)$  каучуковой фазы, которое становится особенно заметным при приближении температуры испытания к  $T_{ст}(R)$ , в области  $T \gg T_{ст}(R)$  необходимы другие объяснения. В связи с этим представляют интерес предположения, сделанные Дойлом [13].

Из наблюдения морфологии поверхностей разрушения и из других соображений Дойл, ссылаясь на результаты, показанные на рис. 13.2, сделал вывод, что при высоких скоростях деформации, т.е. при критической скорости роста трещины, «напряжение в крейзовом слое впереди растущей трещины превышает прочность границы объем — крейз» [13, с. 480]. Следовательно, «крейзовый слой отделяется от примыкающей массы материала квазихрупко, и вязкость разрушения снижается» [13, с. 480]. Это явление, по-видимому, имеет общий характер для стеклообразных полимеров и некоторых полукристаллических полимеров при низких температурах. При разрушении образцов без надреза наблюдаются те же морфологические картины, которые видны на поверхностях, образованных в результате распространения катастрофической трещины разрушения. При низких скоростях деформации разрушение в образцах без надреза происходит в результате зарождения и коалесценции полостей в пределах крейзовых слоев. По мере увеличения скорости деформации напряжение, вызывающее появление трещинок



в пределах крейза, превосходит прочность крейзовых границ, и разрушение совершается хрупко в результате снижения вязкости прочности пограничных с крейзом областей.

Разрушение модифицированного каучуком полистирола происходит только после возникновения трещины в пределах крейза, после чего трещина распространяется с высокой скоростью.

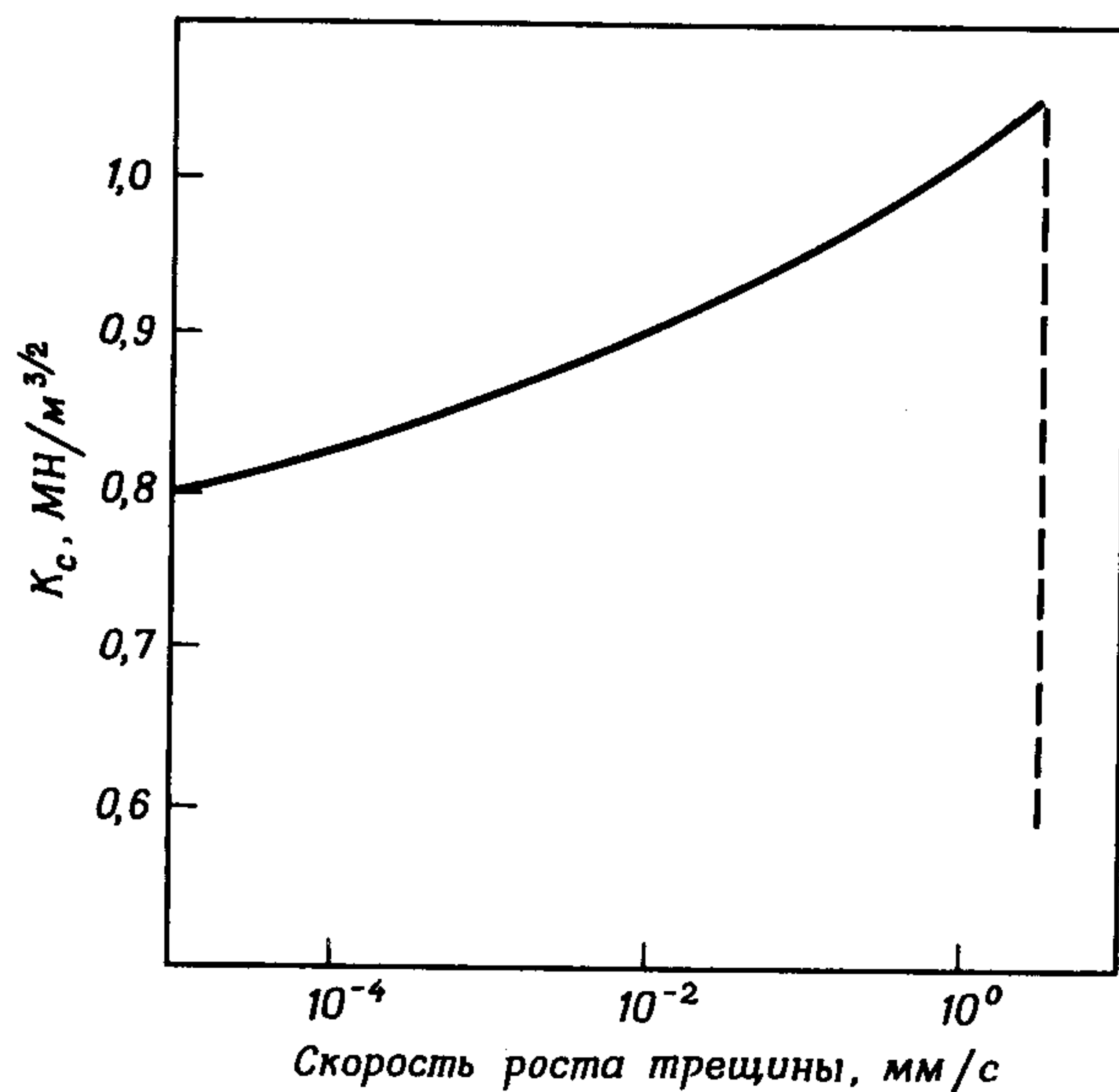


Рис. 13.2. Зависимость вязкости разрушения от скорости роста трещины в полистироле [12].

Следовательно, согласно Дойлу, частицы каучука, например, в ударопрочном полистироле подавляют переход к хрупкому разрушению, способствуя образованию большого числа крейзов. Это приводит к снижению скорости деформации в каждом индивидуальном крейзе, если толщина крейза не сильно отличается от толщины его в немодифицированном материале. Таким образом, скорость деформации в крейзовом слое  $\dot{\epsilon}$  связана с приложенной скоростью деформации  $\dot{s}$  через число крейзов на единицу измеряемой длины  $n$  и их толщину  $t$

$$\dot{\epsilon} = \dot{s}/nt.$$

### III. СВОЙСТВА КОНКРЕТНЫХ СИСТЕМ

#### A. Сшитые аморфные стеклообразные полимеры

##### 1. Общие замечания

Сильно сшитые стеклообразные смолы обычно аморфны, что, в частности, объясняется их сополимерным строением. Подвижность цепей таких смол сильно ограничена, и это является наиболее важным для последующего обсуждения. Следует ожидать, что деформации на молекулярном уровне, связанные с холодной вытяжкой или крейзованием, должны быть также существенно ограничены, за исключением относительно малых расстояний, сравнимых с короткими участками цепей. В полимерах с исключительно высокой плотностью пространственной сетки чрезвычайно трудно определить температуру стеклования. Такие полимеры почти не поддаются модификации каучуками. Однако при тщательном выборе каучуков (размеров их частиц) может быть достигнуто некоторое увеличение ударной прочности сшитых полимеров. Ниже это будет продемонстрировано на конкретных примерах.

##### 2. Акриловые системы с частицами «комбинированного» каучука

В патентах и публикациях Дикки и Ньюмена и др. [14—17] описаны способы улучшения деформационных и усталостных свойств, а также ударной прочности стеклообразных термореактивных полимеров путем введения в них особым образом приготовленных частиц каучука. Для проведения этих исследований методом эмульсионной полимеризации были получены частицы каучука, имеющие оболочку и ядро регулируемого состава, химически подходящие к непрерывной фазе, для введения в которую они предназначены.

Методом двухстадийной полимеризации соответствующих мономеров были получены уникальные порошкообразные материалы, названные «комбинированными» каучуками (“graded” rubber), частицы которых состоят из эластичного каучукоподобного ядра (сшитого акрилового полимера) и стеклообразной внешней оболочки, содержащей реакционноспособные сомомеры для получения частиц с желаемой поверхностной функциональностью. Например, в одном случае ядро состояло из бутилакрилата, сшитого с помощью малых количеств 1,3-бутилендиметакрилата. Оболочка формировалась после того, как основная часть загруженного мономера была израсходована (хотя это не является обязательным условием) и состояла из смеси метилметакрилата и глицидилметакрилата. Средний размер частиц материала, синтезированного таким путем, составлял 0,1—1,0 мкм.

Частицы, полученные эмульсионной полимеризацией, но без глицидилметакрилата [17], как было показано с помощью электронной микроскопии, имели преимущественно сферическую форму, при этом число новых частиц, возникших на второй стадии при введении второго



мономера, было невелико. На микротомных срезах с образцов, которые получены из порошка прессованием в форме, после выдержки в парах ксилола были обнаружены сферические области, по размерам совпадающие с размерами каучуковых латексных частиц, использованных в качестве зародышей (ядер) в эмульсионной полимеризации. Эти наблюдения, показывающие, что композит состоит из каучукоподобных частиц в стеклообразной матрице, в сочетании с результатами измерения динамического модуля формованных образцов подтверждают предположение о морфологии частиц типа «оболочка — ядро».

Таблица 13.3

Свойства акриловых термореактивных материалов, модифицированных каучуками

Композиция	Модуль, кГ/см <sup>2</sup>	Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %
Эпоксидно-акриловый термореактивный материал <sup>а</sup>	32 200	574	2,2
Тот же материал с добавкой 25% каучука <sup>б</sup>	18 200	427	27,0

<sup>а</sup> Катализатором для сшивания по эпоксидным группам служил 2-этил-4-метилимидазол.

<sup>б</sup> В расчете на долю ядра в частицах «комбинированного» каучука.

Чтобы оценить эффективность частиц «комбинированного» каучука, эмульсионным путем был приготовлен термореактивный преполимер, состоявший из метилметакрилата и глицидилметакрилата. Этот реактивный преполимер смешивали с описанными выше частицами каучука, содержащими в оболочке глицидилметакрилат для химического связывания с матрицей. Механические свойства (при растяжении) этого материала после формования и отверждения показаны в табл. 13.3.

Интересно отметить, что в результате модификации термореактивного материала каучуком при его испытании наблюдается заметное повышение удлинения до разрыва. Сообщается также об интенсивных исследованиях модифицированных каучуками эпоксидных систем, которые обсуждаются ниже. Эти работы заслуживают особого внимания, поскольку в них исследуется механизм деформации систем, химическое строение которых значительно труднее регулировать, чем в случае порошкообразных «комбинированных» каучуков.

### 3. Эпоксидные системы

Исследуя влияние дисперсных эластомерных частиц на деформационные свойства сшитых эпоксидных смол в стеклообразном состоянии, Мак-Гарри и другие авторы работ [18—20] обнаружили два меха-

низма течения. Они наблюдали как образование крейзов, так и сдвиговую текучесть в зависимости от размера частиц и типа приложенного поля напряжений.

Их методика получения образцов состояла из введения жидкого бутадиен-акрилонитрильного эластомера с карбоксильными концевыми группами (БАК) низкого молекулярного веса в жидкую эпоксидную смолу. В процессе полимеризации и сшивания происходило фазовое разделение одновременно с реакцией каучука с матричной фазой. Ряд химических факторов оказывает влияние на размеры частиц дисперсной фазы, в том числе реакционная способность отверждающего агента, температура, молекулярный вес и растворимость БАК. При подходящем выборе этих параметров можно варьировать средние размеры частиц от нескольких сотен ангстрем до нескольких сотен микрон.

Таблица 13.4

Энергия разрушения эпоксидных смол, модифицированных с помощью БАК [18]

Материал	Средний размер частиц, Å	Работа образования поверхности разрушения, 10 <sup>5</sup> эрг/см <sup>2</sup>
Эпон 828	—	1,8
Эпон 828 + 10% БАК R—146	~ 400	3,3
Эпон 828 + 10% БАК R—151N	~ 12 000	15,5

Влияние размеров частиц, отмеченное ранее для ударопрочного полистирола, проявляется также и здесь; например, наблюдали умеренное увеличение ударной прочности с частицами, размер которых составлял 10<sup>2</sup>—10<sup>3</sup> Å, и существенные эффекты с частицами размеров 10<sup>3</sup>—10<sup>4</sup> Å (см., например, табл. 13.4 и рис. 13.3).

Используя двухосное поле нагружения, авторы получили огибающие для предела текучести и огибающие разрывов. На основании полученных результатов и исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа образцов, подвергнутых течению и разрушению, авторы пришли к следующим выводам, касающимся механизма течения изученных систем.

Если в эпоксиде образуются малые частицы БАК и материал подвергается двухосному растяжению, форма всей огибающей разрывов сходна с формой кривой для немодифицированного эпоксидного материала. Исследования с помощью оптического микроскопа показали, что при растяжении и сжатии преобладала сдвиговая текучесть. В образцах не наблюдали ни побеления под напряжением, ни образования пустот. Хотя энергия разрушения в этом случае превышала энергию разрушения немодифицированной эпоксидной смолы, она была в 5—10 раз меньше, чем для материала с крупными частицами.



Для полного объяснения характера огибающей разрывов эпоксидного материала, содержащего крупные частицы эластомера, необходимо, по-видимому, привлечь дополнительный механизм разрушения. Так, при одноосном растяжении материала с крупными частицами основным механизмом течения является, по-видимому, крейзование. Этот процесс сопровождается сильным поглощением энергии, о чем свидетельствует

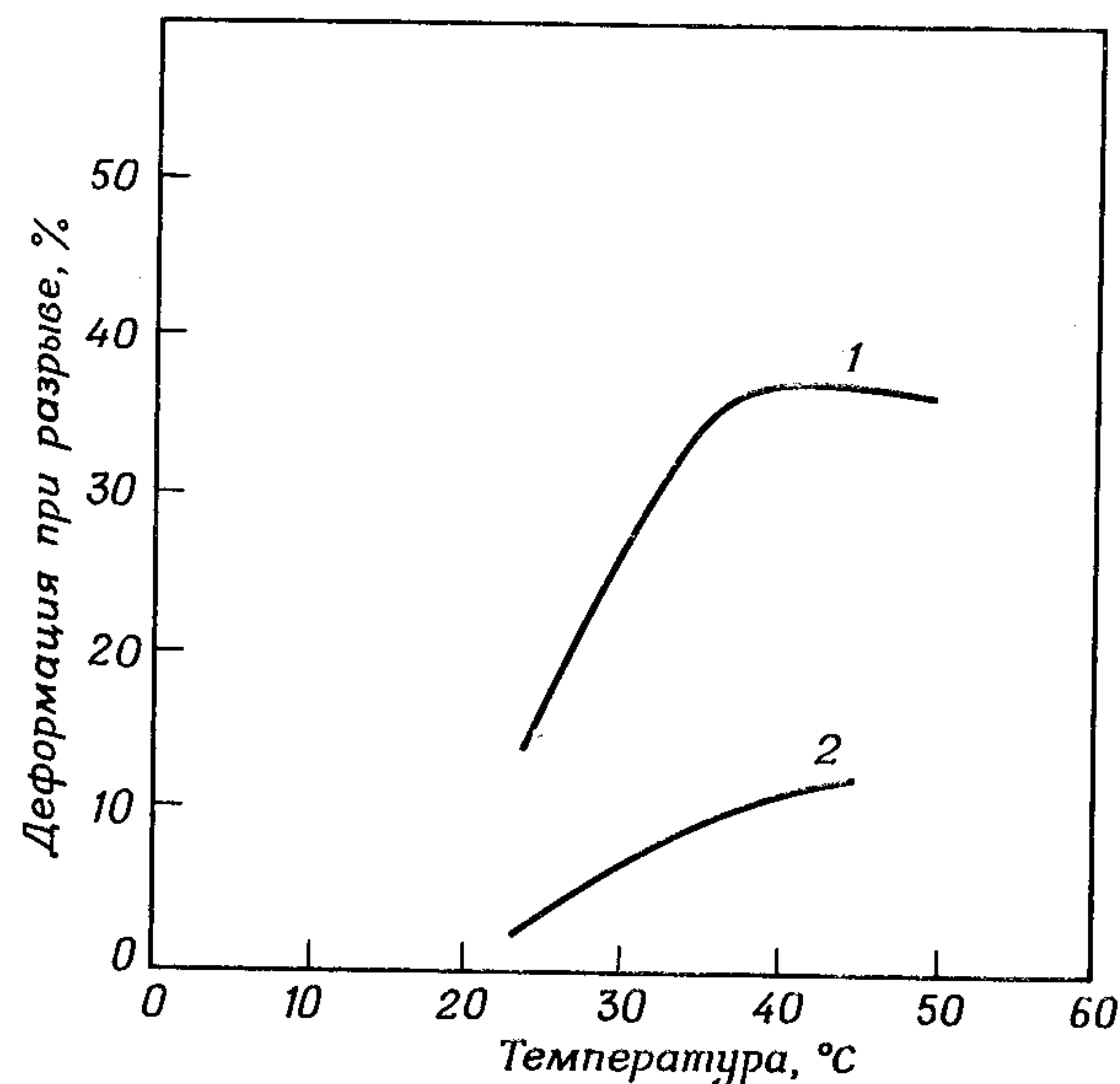


Рис. 13.3. Зависимость деформации при разрыве от температуры испытания  $\dot{\epsilon} = 6,3 \text{ мин}^{-1}$  [18].

1 — смола эпон 828, модифицированная частицами каучука малых размеров; 2 — немодифицированная смола эпон 828.

значительное возрастание работы разрушения. Более того, во время деформации наблюдается образование пустот, диаметр которых значительно больше размеров частиц. Пустоты связаны с растяжением матрицы и образуются вокруг частиц в трехосном поле напряжений в вершине растущей трещины. Слияние пустот в конечном счете приводит к разрушению, при этом образец не достигает больших средних деформаций. Если образец подвергается деформациям сжатия, то, по-видимому, преобладает сдвиговый механизм, и материал макроскопически податлив.

Появление как микропустот, так и полос сдвига может быть частично обусловлено широким распределением частиц по размерам. Обсуждению адгезионного разрушения эпоксидных смол, модифицированных с помощью бутадиен-акрилонитрильного эластомера с концевыми карбоксильными группами, посвящена работа Бэскома и Колтингтона [21].

Динамические механические свойства эпоксидной смолы, полученной из диглицидилового эфира бисфенола А, с различным содержанием БАК исследованы Кальфоглу и Вильямсом [22].

Имеются доказательства наличия фазовой инверсии при высоких содержаниях БАК в процессе отверждения, а также данные, свидетельствующие об образовании химического соединения каучука с эпоксидом. Установлена корреляция между высотой низкотемпературного пика механических потерь и ударной прочностью при условиях, которые соответствуют существованию дискретных эластомерных частиц.

#### 4. Полиэфирстирольные смолы

Для улучшения механических свойств промышленных полиэфирстирольных смол могут быть использованы жидкие бутадиен-акрилонитрильные сополимеры с боковыми и концевыми винильными группами (БАВ) (VTBN производства фирмы Goodrich).

Таблица 13.5

Свойства модифицированных ОЛМ

	Показатели свойств	
	исходный материал	материал с добавкой 10 вес. ч. БАВ
Прочность при изгибе, $\text{кГ/см}^2$	987	1 190
Модуль при изгибе, $\text{кГ/см}^2$	128 800	125 300
Ударная прочность по Гарднеру, $\text{кГ} \cdot \text{см}$	0—2,3	6,9—9,2

Широкое распространение получили промышленные листовые литые материалы (ЛЛМ) и объемные литые материалы (ОЛМ), являющиеся жесткими системами на основе полиэфирстирольной смолы, усиленной стекловолокном или минеральными наполнителями, обычно карбонатом кальция (гл. 23). Утверждают, что введение сравнительно небольших количеств БАВ (5—10% от содержания смолы) заметно улучшает ударную прочность, снижает скорость роста трещин, число и степень опасности трещин при данных условиях испытаний. Некоторые характерные результаты приведены в табл. 13.5.

Хотя опубликованные результаты весьма поверхностны, тем не менее они позволяют сделать определенные выводы о том, что с помощью каучуков можно успешно модифицировать даже многокомпонентные усиленные системы. На основании некоторого повышения прочности при изгибе предполагают об увеличении удлинения и долговечности.

Детальные исследования микроскопических свойств таких систем, включая взаимодействие дисперсного каучука с волокнистым и порошкообразным наполнителем, заслуживают дальнейшего пристального внимания.



## Б. Несшитые стеклообразные кристаллические и аморфные полимеры

### 1. Общие замечания

Исторически основные усилия по модификации полимеров каучуками с целью улучшения их ударной прочности и более широкого практического использования были направлены на полистирол и поли(стирол-со-акрилонитрил). Неудивительно поэтому, что литература изобилует сообщениями об исследовании связи между структурой и свойствами ударопрочного полистирола (УПС) и сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (АБС). Данные об этих полимерных системах, а также их смесях с полифениленоксидом подробно изложены в других главах (том 1, гл. 5 и том 2, гл. 14). В связи с этим в настоящей главе эти системы не будут рассматриваться.

### 2. Поливинилхлорид

Среди тех немногих известных исследований, посвященных этому жесткому частично кристаллическому полимеру, особого внимания заслуживает работа Петрича [23]. Жесткий поливинилхлорид (ПВХ) является, по-видимому, по своей природе более податливым стеклообразным полимером, чем полистирол (см., например, обсуждение в работе Ньюмена и Стреллы [2]). Ударную прочность ПВХ сравнительно легко повысить, например, путем механического смешения в соответствующих условиях с эластомерами, такими, как сополимер метилметакрилата с бутадиеном и стиролом (МБС). С технологической точки зрения модификация ПВХ каучуками значительно проще, чем, например, процесс получения АБС.

Введение модификаторов ударной прочности типа МБС, по-видимому, дает максимальный эффект при содержании 8—25% (рис. 13.4), что Петрич связывает главным образом с уменьшением предела текучести и увеличением удлинения при разрыве. Достаточно хорошая корреляция (рис. 13.5) установлена между ударной прочностью и пределом текучести. Она позволяет сделать вывод о том, что введение каучукоподобного модификатора ударной прочности аналогично увеличению температуры и, следовательно, уменьшению предела текучести. Пониженный предел текучести увеличивает вероятность проявления в системе текучести, а не хрупкого разрушения; специфика модифицированной системы состоит в том, что при наличии диспергированных частиц каучука эффект проявляется в локальных областях на микроскопическом уровне, а не в макроскопическом масштабе.

Используя электронную микроскопию и другие методы измерения, Петрич сделал попытку установить, каким из двух обсужденных выше механизмов — механизмом холодной вытяжки Ньюмена и Стреллы [2, 5] или механизмом крейзования Бакнэлла [4, 6, 7] — лучше объяснить наблюдаемые им механические свойства ПВХ.

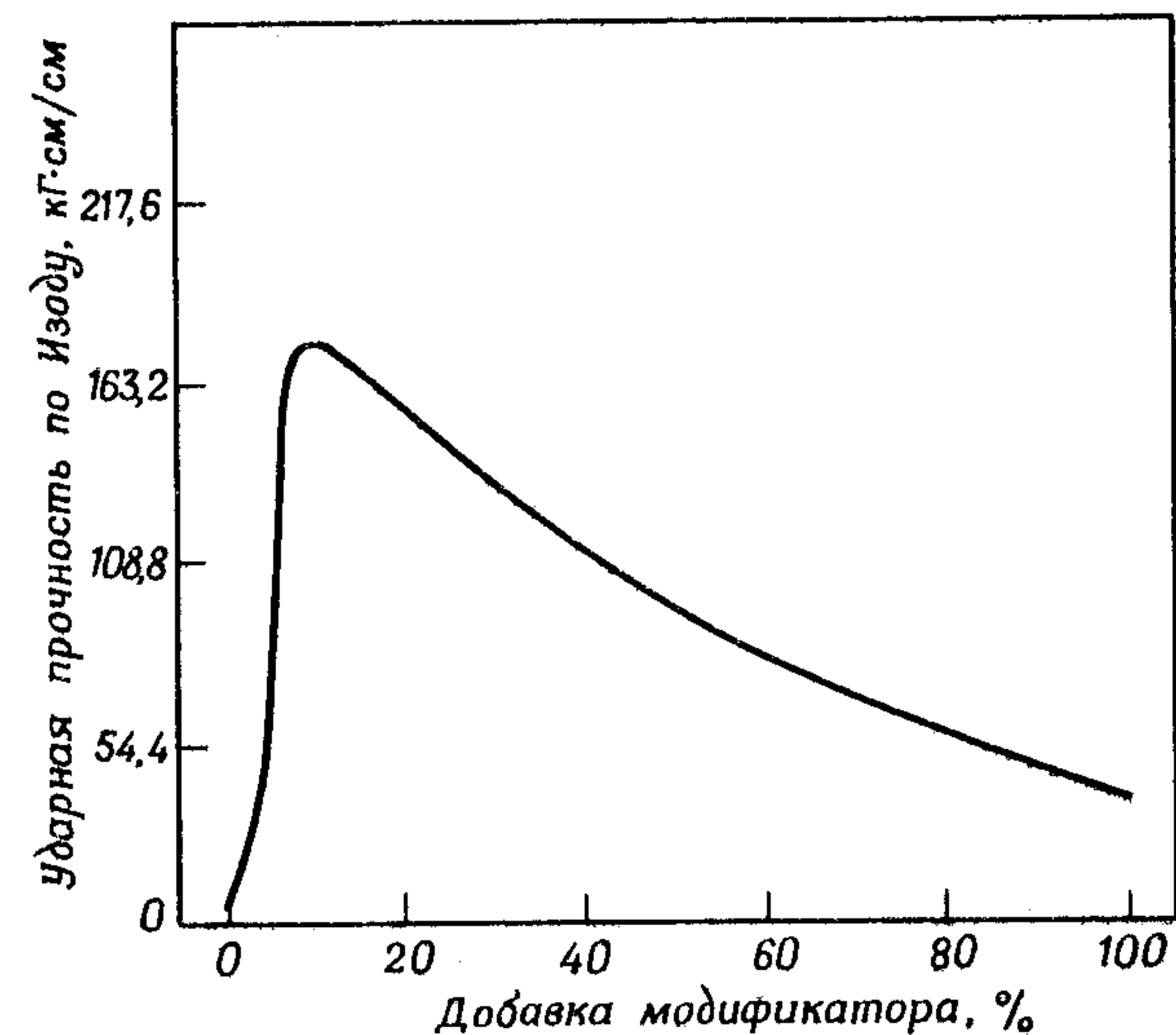


Рис. 13.4. Зависимость ударной прочности ПВХ по Изоду от концентрации полимерного модификатора на основе метакрилата, бутадиена и стирола (акрилоид KM-611 фирмы Rohm and Haas) [23].

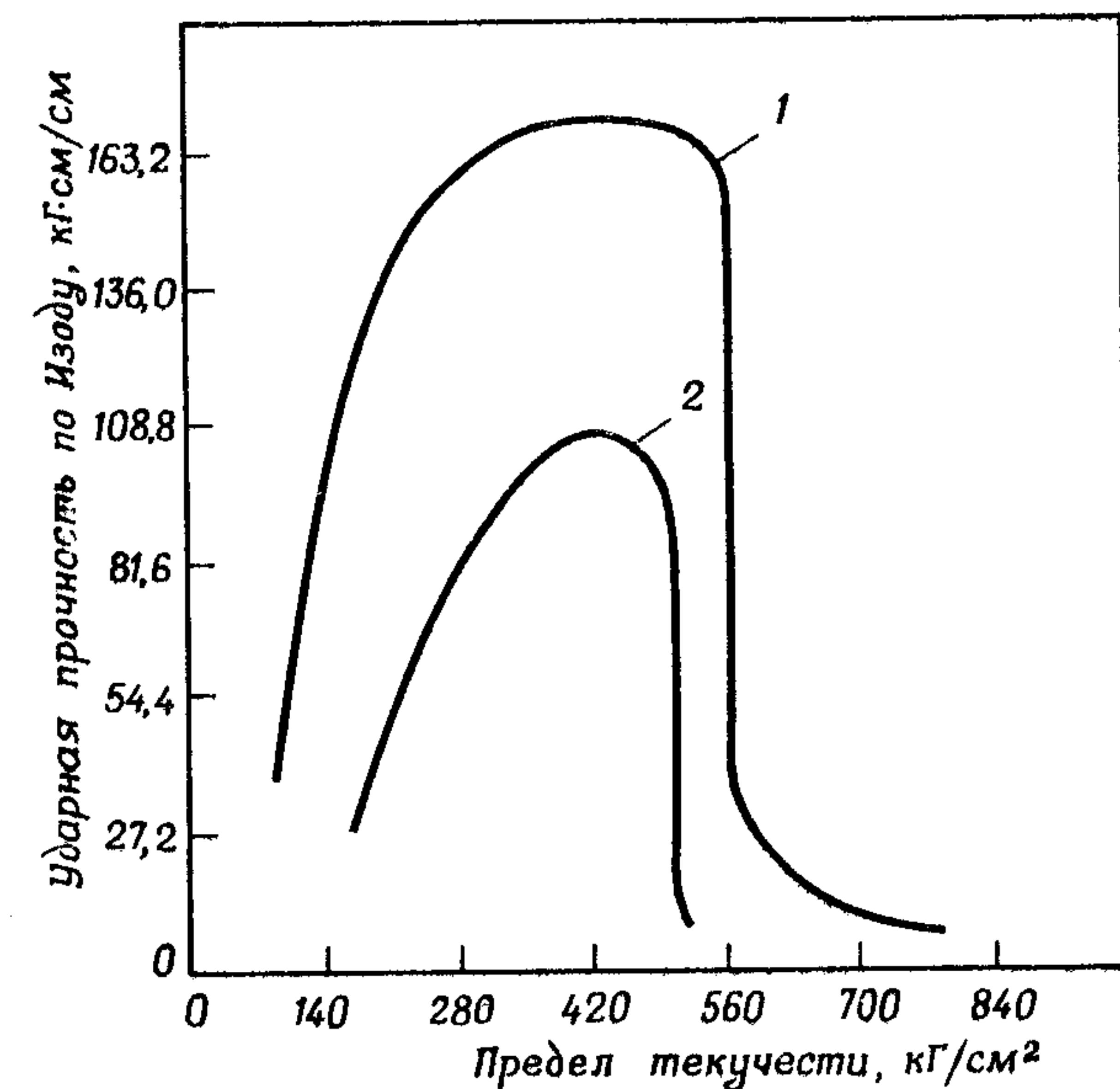


Рис. 13.5. Корреляция между пределом текучести и ударной прочностью по Изоду для систем ПВХ [23].

1 — верхняя граница; 2 — нижняя граница.



Хотя побеление под нагрузкой является веским доказательством образования крейзов в АБС и УПС, тем не менее степень его проявления в немодифицированном ПВХ сильно меняется в зависимости от температуры и выбора используемых стабилизаторов и других добавок. Введение модификаторов ударной прочности обычно увеличивает степень побеления под напряжением. Однако некоторые добавки хотя и не увеличивают побеление, тем не менее являются очень эффективными модификаторами ударной прочности; к таким модификаторам относится, например, акрилоид КМ-607 N фирмы Rohm and Haas.

На основании результатов измерения прочности, плотности и светопропускания установлено, что побеление под напряжением связано с текучестью, а изменения плотности — с другими причинами. Фактически наблюдается уплотнение вблизи предела текучести как для немодифицированного, так и для упрочненного с помощью МБС поливинилхлорида. Это подтверждается с помощью электронной микроскопии на различных образцах, для которых измеряли прочность при растяжении и ударную прочность по Изоду. Из этих исследований (более подробно с ними можно познакомиться по работе [23]) автор делает следующие выводы: 1) в образцах ПВХ, модифицированных МБС, не образуются пустоты или крейзы при появлении побеления под нагрузкой; 2) частицы каучука в модифицированном ПВХ удлиняются при деформации образца; 3) длинные фибриллы ПВХ вытягиваются нормально плоскости разрушения. (Предполагают, что уплотнение связано с ориентационными или, возможно, с кристаллизационными явлениями.)

Петрич в свою очередь делает вывод, что в этих системах побеление под нагрузкой (рассеяние света) связано с эффектами двулучепреломления и несовпадением коэффициентов преломления частиц каучука и соседней матрицы. Следовательно, он отрицает возможность усиления всех модифицированных ПВХ в результате крейзования.

Петрич считает, что в модифицированных ПВХ частицы каучука снижают напряжение текучести, облегчая холодную вытяжку, и поэтому увеличивают поглощение энергии, что приводит к возрастанию ударной прочности. Поскольку не обнаружено образования пустот или крейзов, то наблюдаемое побеление под нагрузкой может быть приписано исключительно градиенту коэффициента преломления, возникающему вследствие локальных деформаций ПВХ и частиц каучука.

Значительная текучесть и подвижность ПВХ в плоскости разрушения согласуется с повышенной тенденцией матрицы ПВХ к холодному течению, при этом, как отмечено Ньюменом и Стреллой, холодная вытяжка не сопровождается образованием крейзов. Это, однако, не было доказано прямыми методами.

Об оптически прозрачных смесях ПВХ с терполимерами  $\alpha$ -метилстирола, метакрилонитрила и этилакрилата сообщил Кенней [24]. Смесь обладает одной температурой стеклования  $T_{ст}$ , равной  $100^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об однофазности системы или чрезвычайно мелкодисперсной структуре. Однако не сообщается о механических свойствах системы.

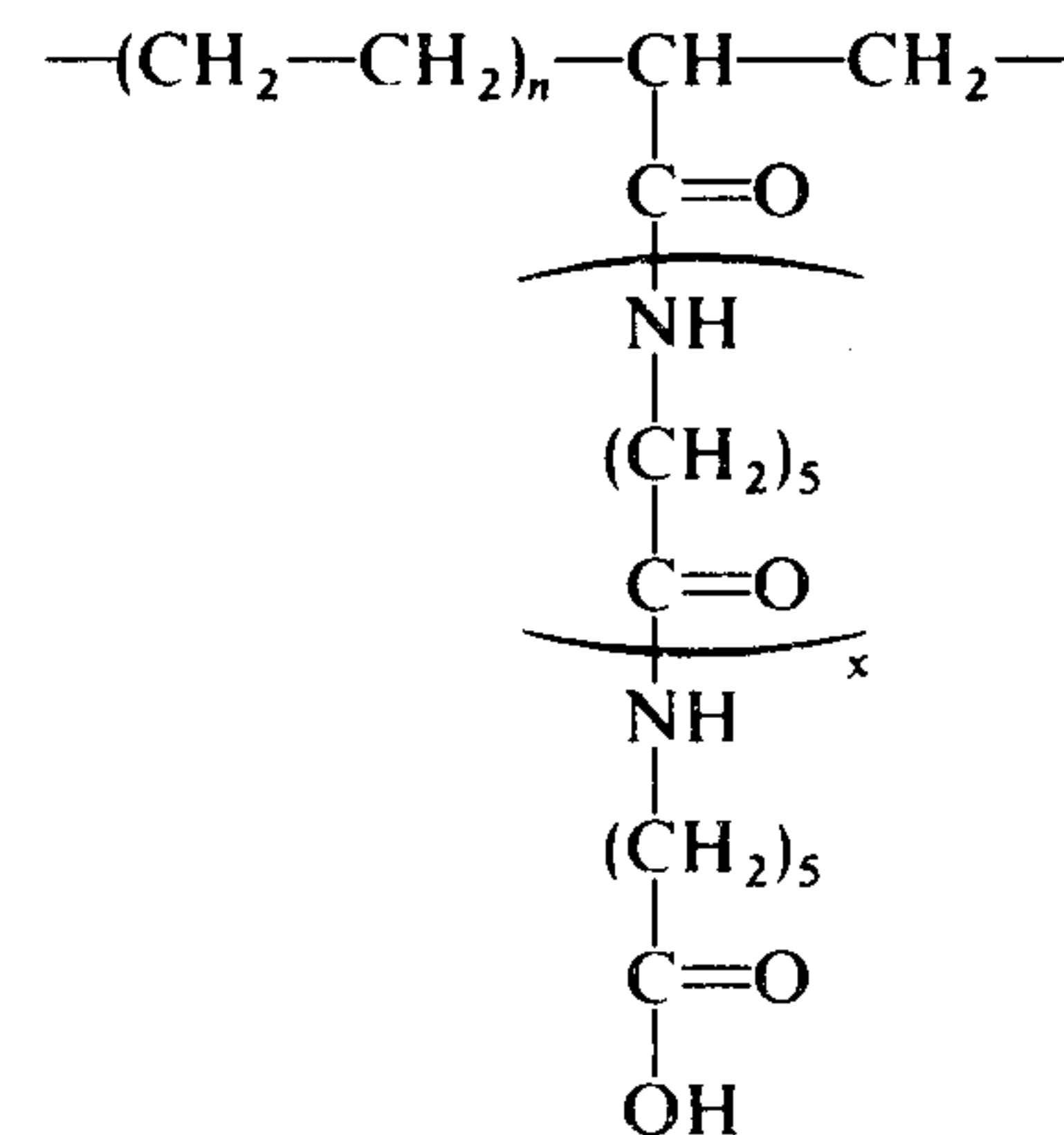
### 3. Нйлон

Чомпф [25] получил термопластичные упрочненные каучуком полиамиды нйлон-6 и нйлон-6,6, которые содержат сшитую эластомерную дисперсную фазу, привитую к матрице на поверхности раздела фаз. Материалы были приготовлены главным образом путем реакции карбоксилсодержащих полимеров ( $M = 1500-10\,000$ ) с диэпоксидами, в результате которой образовывался продукт с гидроксильными и эпоксидными функциональными группами, способный как сшиваться, так и вступать в химические реакции с амидными группами.

Типичным примером является продукт реакции избытка диглицидилового эфира бисфенола А с олигомерным карбоксилсодержащим (в виде концевых групп) бутадйен-акрилонитрильным эластомером (БАК). Эту вязкую жидкость можно диспергировать в нйлоне-6 до получения частиц размером около 1 мкм. Добавление в систему соответствующего катализатора приводило как к реакции сшивания в частицах дисперсной фазы, так и к взаимодействию с амидными или аминными концевыми группами нйлона-6. Были исследованы различные системы, в том числе эластомерные преполимеры сложных полиэфиров со статистически распределенными карбоксильными группами.

Хотя в патенте [25] содержится очень мало сведений о механических свойствах, тем не менее отмечено существенное улучшение удлинения при разрыве и ударной прочности сухих образцов, испытанных непосредственно после формования.

В аналогичном, но более раннем патенте [26] описаны привитые сополимеры на основе полиамидов и углеводородных полимеров, которые улучшали ударную прочность и удлинение при разрыве. Так, например, к  $\epsilon$ -капролактаму добавляли 5, 10 и 25% сополимера этилена с этилакрилатом ( $M = 17\,000$ ), содержавшего 18% этилакрилата, и проводили реакцию при  $225^\circ\text{C}$ . Считают, что при этом образуется тройной привитой сополимер следующего строения:





где  $n$  равно нулю или целому числу, а  $x$  — целое число. Не приведено никакой информации о морфологии получающегося полимера, но предположено, что поликапролактam кристаллизуется, а аморфная фаза сама является многофазной. Привитые сополимеры очищали, гранулировали экструзией и формовали.

Таблица 13.6

Физические свойства привитого поликапролактама		
Образец	Ударная прочность по Изоду образцов с надрезом, кГ-см/см	Удлинение при разрыве при 23°C, %
Тройной привитой сополимер (25% сополимера этилена с этилакрилатом)	143	280
Найлон-6	6,5	190
Смесь найлона-6 с 25% сополимера этилена с этилакрилатом (контрольный образец)	6,5	60

В табл. 13.6 приведены сравнительные данные об ударной прочности и удлинении при разрыве полученного тройного привитого сополимера, найлона-6 и смеси найлона-6 с сополимером этилена и этилакрилата.

#### 4. Полиметилметакрилат

Модифицированные каучуками полиметилметакрилатные смолы производятся в настоящее время в промышленных масштабах. Например, фирма Rohm and Haas является держателем значительного числа патентов в этой области. К сожалению, как следствие охраны интересов собственности количество опубликованной информации, касающейся способов получения составов, морфологических и физико-механических свойств, чрезвычайно ограничено. Более того, на основании патентной литературы практически невозможно составить представления об эксплуатационных характеристиках выпускаемых продуктов. Патент Дикки и Ньюмена [27] показывает тем не менее, какими свойствами может обладать продукт при тщательном регулировании условий синтеза.

Полимеры, состоящие из оболочки и ядра и получаемые путем эмульсионной полимеризации, уже описаны в разд. III, А, посвященном сшитым аморфным стеклообразным полимерам. В рассмотренном выше патенте эластомерное ядро получают путем эмульсионной полимеризации бутилакрилата с небольшими добавками 1,2-бутилендиметакрилата. Описаны различные композиции и условия их получения, включая метод инициирования полимеризации оболочки до того, как произойдет полное превращение мономера, образующего ядро. Предполагают, что это приводит к формированию промежуточного слоя и, как следствие, к образованию частицы «комбинированного» состава. Мож-

но получать однородные по размерам частицы в интервале 0,04—1 мкм. Использование модифицирующих сомономеров позволяет регулировать коэффициенты преломления ядра и оболочки и достигать высокую степень прозрачности.

Таблица 13.7

Свойства полиметилметакрилата, модифицированного «комбинированным» каучуком, частицы которого имеют оболочку и ядро [27]

Соотношение бутилакрилат: метилметакрилат	Предел текучести, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	Модуль, кГ/см <sup>2</sup>
2,7	48	150	1 960
0,92	210	88	8 960
0,30	399	38	17 360
0,19	504	14	21 700
0,10	578	12	25 200

Свойства этих «многоступенчатых» продуктов полимеризации изменяются, конечно, при изменении состава и времени проведения последовательных операций. В табл. 13.7 приведены практически все опубликованные данные о механических свойствах модифицированного полиметилметакрилата; как видно из таблицы, удлинение при разрыве значительно изменяется при модификации системы эластомерными частицами.

#### 5. Полисульфон

Хотя в качестве эластомерных модификаторов обычно используют эмульсионные частицы, имеющие структуру «ядро — оболочка», а также привитые каучуки, тем не менее сравнительно недавно весьма важное значение приобрело применение блок-сополимеров (гл. 12). Этот метод является единственным пригодным методом для многих конденсационных полимеров, например полисульфона, представляющих собой обычно аморфные термопласты с высокой температурой стеклования.

Ношей и др. [28] провели тщательное исследование этой системы и добились ощутимого повышения ударной прочности в результате введения в систему блок-сополимера полисульфона с полидиметилсилоксаном. К счастью, эти блок-сополимеры образуют двухфазные системы с высокой вязкостью расплавов и высокой упругостью, в силу чего в процессе переработки их частицы, по-видимому, практически не разрушаются, даже не будучи сшитыми. Полисульфоновые блоки, как считают, смешиваются с полисульфоновой матрицей, что способствует диспергированию полидиметилсилоксановых блоков.

На ударную прочность полисульфона оказывают существенное влияние состав, концентрация блок-сополимера и размеры частиц дисперс-



ной фазы; оптимальные свойства получены при использовании блок-сополимера молекулярного веса 5000—10000 и при размерах частиц в области 0,5—3,0 мкм (табл. 13.8 и 13.9). Об исследовании процесса разрушения образцов не сообщается.

Таблица 13.8

**Влияние состава блок-сополимера на ударную прочность<sup>а</sup> [28].**  
Добавлено 5% блок-сополимера

$M_n$ блоков		Содержание полидиметилсилоксана, вес. %	Ударная прочность по Изоду образцов с надрезом, кГ·см/см
полисульфон	полидиметилсилоксан		
6 600	1 700	20	8,7
5 000	5 000	50	111,0
5 000	10 000	67	111,5
10 000	5 000	33	86,5
10 000	10 000	50	101,2

<sup>а</sup> Смесь полисульфона с блок-сополимером получали прессованием в форме.

Таблица 13.9

**Влияние размера частиц блок-сополимера на ударную прочность<sup>а</sup> [28].**  
Добавлено 5% блок-сополимера

Максимальный размер частиц сополимера ( $M_1 = M_2 = 5000$ ), мкм	Ударная прочность по Изоду, кГ·см/см
< 0,5	8,2
< 3,0	51,1
< 8,0	89,8

<sup>а</sup> Смесь полисульфона с блок-сополимером получали литьем под давлением.

## В. Полукристаллические полимеры с низкой температурой стеклования

### 1. Общие замечания

Ударная прочность полукристаллических полимеров при температурах выше  $T_{ст}$  их аморфной фазы также может быть улучшена путем их модификации дисперсными каучуками. Более того, по величине этот эффект сравним с улучшением свойств стеклообразных аморфных полимеров. В этой связи следует отметить, что в различных кристаллических термопластичных полимерах, включая полиэтилен и полипропилен, на-

блюдали образование крейзов или подобные им нарушения сплошности. Ван ден Бугарт [29], например, сообщил о существовании крейзов в полипропилене, при этом их плоскости были ориентированы нормально к приложенному напряжению. Аналогичные наблюдения при исследовании различных кристаллических термопластов описаны Камбуром в работе [3]. В полимерах, аналогичных полипропилену ( $T_{ст} \approx 0^\circ\text{C}$ ), при приложении растягивающих напряжений могут наблюдаться локализованные деформации, в результате чего возникают области полимера с низкой плотностью, содержащие фибриллизированный материал. Феноменологически можно, следовательно, ожидать появления эффектов модификации каучуками, аналогичных эффектам в стеклообразных полимерах. Однако морфологические особенности и механизмы деформации могут быть в обоих случаях, конечно, различными.

### 2. Полипропилен

Некоторые свойства механических смесей полипропилена с этиленпропиленовыми эластомерами были исследованы Спери и Патриком [30]. Ударопрочные свойства таких смесей чрезвычайно сильно зависят от величины частиц каучука и их распределения по размерам. Эти параметры частиц определяются вязкостью расплава полипропилена, и по ним можно судить о величине сдвиговых усилий, развиваемых в процессе переработки расплава. (Общие вопросы, касающиеся влияния параметров процесса переработки и вязкоупругих свойств расплавов на тип дисперсии, рассмотрены ван Оуэном в гл. 7 тома 1.) Оптимальное повышение свойств достигнуто для частиц средних размеров вблизи 0,5 мкм при узком их распределении по размерам. Данные об увеличении ударной прочности полипропилена в зависимости от содержания эластомерного компонента, о которых сообщили Спери и Патрик, приведены в табл. 13.10. По причинам, которые не объяснены авторами, значения ударной прочности по Изоду лишь для образцов с надрезом обнаруживают монотонный рост с концентрацией эластомера, в то время как образцы без надреза такой закономерности не показывают. Однако из полученных данных можно предполагать об увеличении предела текучести. Особый интерес представляют данные о чрезвычайно значительном улучшении свойств полипропилена при введении в него смеси, состоящей из аморфного тройного этилен-пропиленового каучука (ТЭПК) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Предполагают, что это связано с более малыми размерами (около 0,5 мкм) частиц, образующихся при смешении полипропилена с аморфным эластомером, по сравнению с частицами порядка 1,5 мкм в случае кристаллического ТЭПК.

Спери и Патрик допускают, что дисперсные каучуки вызывают уменьшение средних размеров кристаллитов в полимерах, подобных полипропилену, что и способствует повышению ударной прочности. Тем не менее наиболее вероятным механизмом, справедливым в этом слу-



чае, является инициирование крейзов и торможение роста катастрофических крейзов и/или трещин. Сильная зависимость ударной прочности от размеров частиц дисперсной фазы каучука, а также наблюдаемое побеление образцов при деформации служат еще одним доказательством, хотя и не окончательным, справедливости механизма локальной текучести или образования крейзов.

Таблица 13.10

Ударная прочность гомополимера<sup>а</sup> пропилена, модифицированного этилен-пропиленовыми каучуками [30].  
Образцы получены литьем под давлением

Добавка кристаллического ТЭПК, %	Добавка смеси <sup>б</sup> аморфного ТЭПК с ПЭВП, %	Ударная прочность по Изоду, кГ·см/см	
		образцы с над-резом	образцы без надреза
0	—	3,3	125,7
5	—	4,4	177,9
10	—	8,1	170,3
15	—	12,0	173,6
20	—	13,6	163,2
—	20	59,8	161,0
25	—	20,7	169,2

<sup>а</sup> Индекс расплава смолы равен 5.

<sup>б</sup> Аморфный ТЭПК предварительно смешивали с ПЭВП.

#### IV. МЯГКИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СЛОИ В КОМПОЗИТАХ С ВОЛОКНИСТЫМИ И ПОРОШКООБРАЗНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

##### A. Волокна с покрытием

У всех, кто знаком с технологией получения АБС-пластиков, возникает естественный вопрос о том, будет ли эластомерное покрытие на твердых частицах дешевых наполнителей способствовать увеличению ударной прочности материала. Как упоминалось ранее, уже известно, что жесткие частицы с избыточным количеством твердых включений в ядре не могут эффективно влиять на возникновение крейзов и на торможение их развития. Тем не менее наличие мягкого промежуточного слоя между твердым ядром и матрицей положительно сказывается на изменении свойств системы, содержащей наполнитель. Ниже приводятся доказательства этого.

На прочность композитов, содержащих ориентированные бесконечные волокна, существенное влияние оказывают концентрации напряжений. Они могут возникать вследствие наличия волокнистых включений, которые создают неоднородности в поле напряжений, или усадочных напряжений, обусловленных либо отверждением смолы, либо

разностью коэффициентов термического расширения. При действии тангенциальной нагрузки (непосредственной или полученной в результате разложения сил) такие концентрации напряжений могут приводить к преждевременному разрыву связей или разрушению смолы.

Расчеты радиального, тангенциального и сдвигового напряжений (полярные координаты) в матрице, содержащей волокнистые (цилиндрические) включения, были выполнены Арриджем [31], который также показал, что наличие покрытия на волокне оказывает существенное влияние на концентрацию напряжений в матрице.

Анализ реальных композитов исключительно сложен и зависит от ряда факторов, в том числе концентрации волокна, отношения модулей волокна и матрицы  $E_v/E_m$ , упаковки волокна и толщины промежуточного слоя. Тем не менее теоретическим путем Арридж ясно показал, что при наличии промежуточного слоя толщиной в 1—2% от радиуса волокна можно значительно снизить концентрацию напряжений, вызываемых волокном. В частности, для стальной проволоки в эпоксидной смоле тангенциальное (кольцевое) напряжение под углом 90° к направлению нагружения изменяется от невысоких напряжений до значений, превосходящих в 3 раза приложенное напряжение в зависимости от величины модуля сдвига промежуточного слоя. Модуль сдвига промежуточного слоя оказывает также влияние и на радиальное напряжение. Следовательно, соответствующим выбором модуля сдвига промежуточного слоя можно свести к минимуму радиальное или тангенциальное напряжение либо и то и другое.

В общем случае для жестких волокон в хрупких матрицах можно добиться оптимальных свойств, если модуль сдвига промежуточного слоя меньше модуля матрицы, а коэффициент Пуассона промежуточного слоя существенно ниже 0,5. Используемый на практике композит должен быть таким, в котором механические свойства матрицы и комбинации промежуточный слой—волокно находятся в определенном соотношении. Для этого необходим промежуточный слой, модуль сдвига которого составляет примерно 0,1 модуля сдвига матрицы.

Рассматривая малые элементы волокна, имеющие конечные размеры, Брутман и Агарвал [32] теоретически проанализировали влияние промежуточных слоев на свойства композитов, содержащих сферические частицы и ориентированные короткие волокна. Было принято, что компоненты композита, усиленного стеклянными волокнами, имели следующие основные параметры:

$$\text{матрица: } E_m = 28\,000 \text{ кГ/см}^2, \mu_m = 0,35;$$

$$\text{волокно: } E_v = 826\,000 \text{ кГ/см}^2, \mu_v = 0,197, l/D = 10,375.$$

При низком модуле промежуточного слоя прочность композита вдоль оси волокна относительно низка вследствие высокой концентрации напряжений на концах волокна. С увеличением модуля промежуточного слоя прочность композита, как предсказывают, возрастает до тех пор, пока величина модуля не достигает значения примерно 700 кГ/см<sup>2</sup>; по-



сле этого прочность композита остается практически постоянной (рис. 13.6). Наряду с этим измерения показывают, что поглощенная энергия деформации, являющаяся мерой ударной прочности, достигает максимума при значении модуля промежуточного слоя, равном  $700 \text{ кГ/см}^2$ ; следовательно, при значении модуля промежуточного слоя, составляющего около 0,1 модуля матрицы, следует ожидать хорошего сочетания прочности при растяжении и ударной прочности. Модуль композиции достигает при этом максимума ( $7000\text{—}70\,000 \text{ кГ/см}^2$ ) как следствие более эффективной передачи нагрузки от матрицы на волокно.

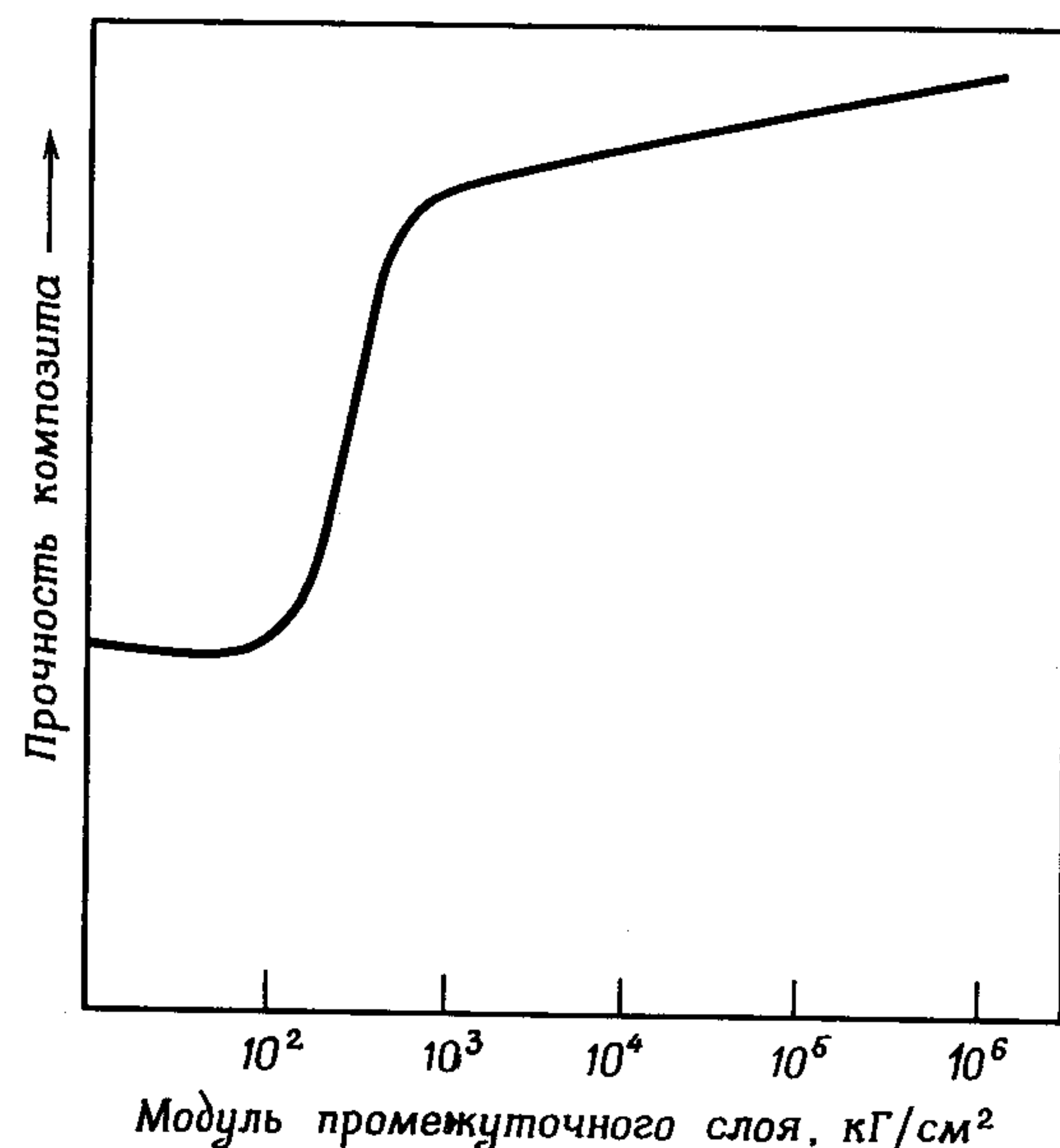


Рис. 13.6. Зависимость прочности композита от модуля промежуточного слоя в качественном представлении Брутмана и Агарвала [32].

Лавенгуд и Мично [33] экспериментально подтвердили, что нанесение на непрерывные волокна тонких слоев мягких материалов снижает напряжения в матрице и улучшает внеосевые характеристики композитов. В этой работе были исследованы эпоксидные композиты, содержащие ориентированные стеклянные волокна «Е» с покрытиями толщиной 1, 2 и 4% от радиуса волокна. Покрытия представляли собой модифицированную эпоксидную смолу (модификатор — версамид) с температурой стеклования  $70^\circ\text{C}$ , в то время как температура стеклования немодифицированной смолы матрицы составляла  $165^\circ\text{C}$ . К сожалению, не представлялось возможным подробно охарактеризовать свойства промежуточных слоев, так как материал промежуточного слоя *in situ* отличается

от материала в массе; однако можно с уверенностью утверждать, что материал промежуточного слоя был значительно более гибким, чем материал матрицы.

На основании данных испытания на изгиб (по трехточечной схеме нагружения) было показано, что прочность при изгибе сухих образцов существенно возрастает с  $350 \text{ кГ/см}^2$  для обычных волокон до  $700 \text{ кГ/см}^2$  для волокон с покрытием. Оптимальная толщина покрытия составляет 2% от радиуса волокна. Выдерживание в кипящей воде в течение 2 ч вызывает потерю прочности всех образцов, но и в этом слу-

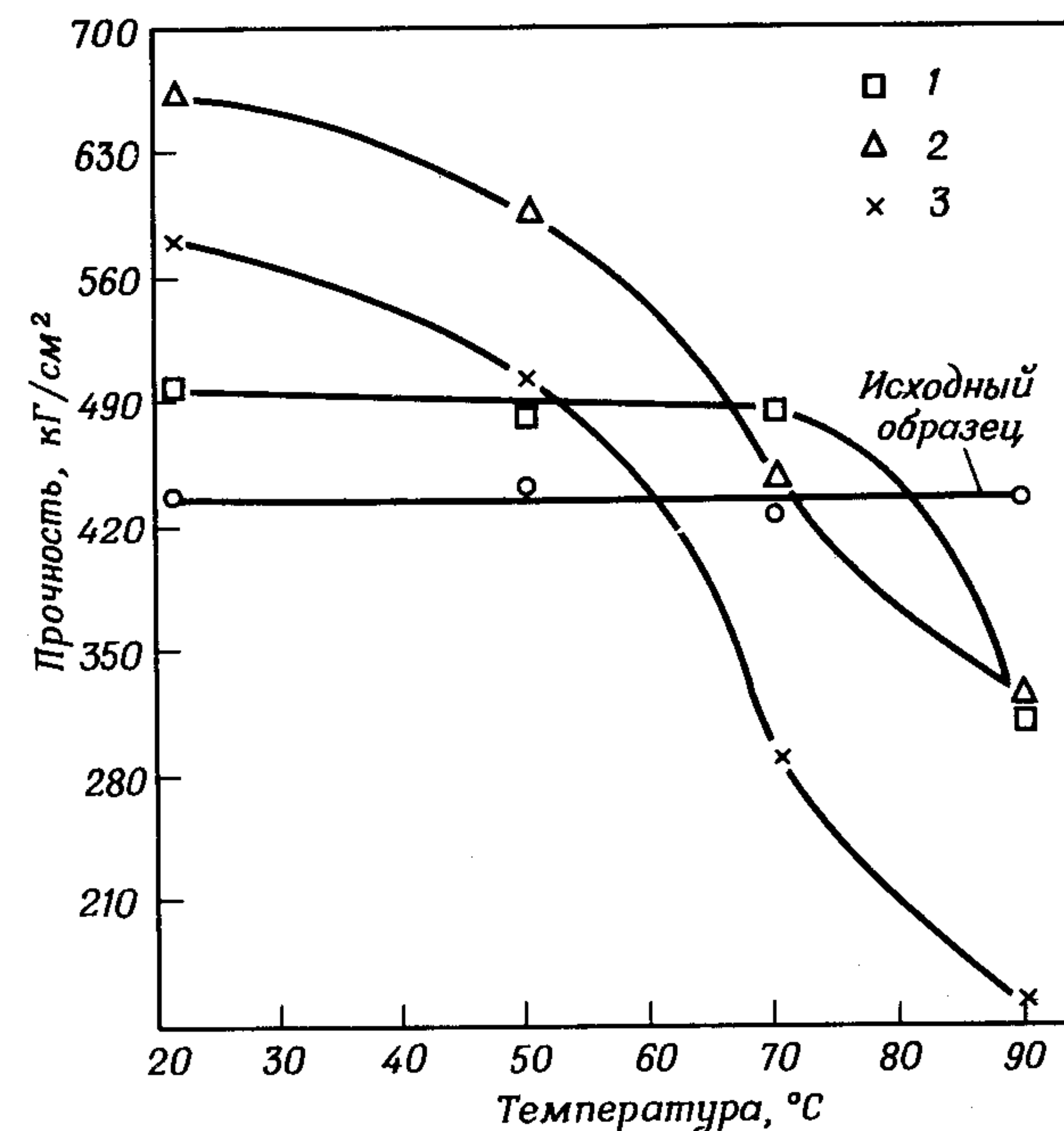


Рис. 13.7. Прочность при изгибе композитов при температурах выше и ниже температуры стеклования промежуточного слоя [33].

Толщина промежуточного слоя, % от радиуса волокна: 1) 1; 2) 2; 3) 4.

чае прочность образцов, содержащих волокна с покрытием, ухудшается в меньшей степени. Этот эффект (не обсуждаемый авторами) может быть связан с простой защитой стекла промежуточным слоем.

Исследование поверхностей разрушения обнаруживает одну важную особенность процесса разрушения. Оказывается, что разрушение образцов с волокнами без покрытия происходит на поверхности раздела стекла и смолы, в то время как образцы с промежуточным слоем начинают разрушаться в стороне от поверхности волокна; картина



поверхности разрушения свидетельствует о течении, вытяжке и разрывах в слое полимера, прилегающем к волокну.

Интересно отметить (рис. 13.7), что с повышением температуры прочность при изгибе образцов, содержащих волокна с покрытием, снижается очень быстро, особенно в области 70°C, совпадающей с  $T_{ст}$  промежуточного слоя. С ростом температуры модуль сдвига промежуточного слоя уменьшается, хотя коэффициент Пуассона должен возрастать. По-видимому, в области температур, в которой проводили исследование (25—90°C), комбинация этих параметров становится все более неоптимальной, что приводит к высоким концентрациям напряжений. Действительно, предельный случай, когда промежуточный слой обладает свойствами жидкости, аналогичен отсутствию связи между волокном и матрицей.

Как отмечено ранее, используемые на практике композиты должны быть выбраны таким образом, чтобы свойства комбинации промежуточный слой — волокно сочетались определенным образом со свойствами матрицы (модуль промежуточного слоя должен составлять примерно 0,1 модуля матрицы). Можно предположить, что в рассмотренной температурной области модуль промежуточного слоя уменьшается значительно ниже этого уровня. Тем не менее известна работа [34], в которой отмечено некоторое улучшение ударной прочности композитов, содержащих волокна, обработанные вязкими жидкостями. Это объяснено диссипацией энергии в результате вытаскивания волокна и увеличенным вкладом вязкой составляющей вязкоупругих свойств жидкого слоя.

## Б. Порошкообразные минеральные наполнители с покрытием

Опубликовано очень мало экспериментальных исследований, на основании которых можно подтвердить в деталях количественные выводы теоретических исследований композитов, содержащих короткие волокна. Это в такой же степени справедливо и по отношению к композитам, усиленным порошкообразными наполнителями.

Порошкообразные минеральные наполнители широко используются для модификации свойств и снижения стоимости многих видов промышленных пластмасс. При этом, как правило, наблюдается увеличение модуля, твердости, теплостойкости, уменьшение ползучести и так далее; однако вместе с тем уменьшается удлинение и ухудшается ударная прочность. Как следует ожидать, ударную прочность можно в значительной степени восстановить до уровня прочности исходного полимера, используя выбранные соответствующим образом промежуточные слои. К сожалению, в открытой литературе имеется очень мало информации, посвященной этим вопросам. Тем не менее данные об ударных свойствах образца с капсулированным минеральным наполнителем приведены на рис. 13.8.

В случае полукристаллических полимерных матриц мягкие промежуточные слои могут быть получены путем регулируемого снижения степени кристалличности полимера вблизи поверхности твердых частиц.

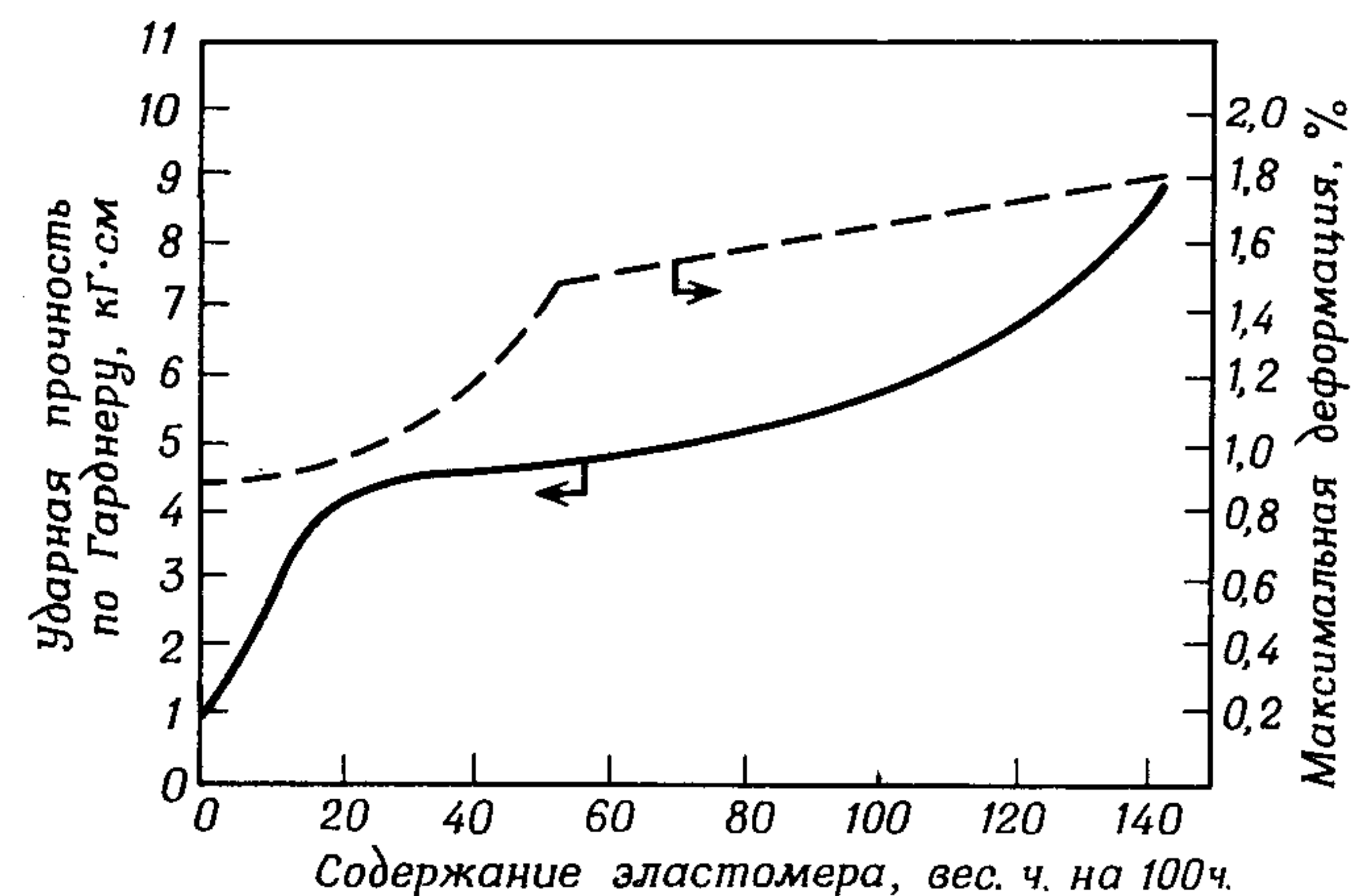


Рис. 13.8. Ударная прочность по Гарднеру и максимальная деформация термоактивной матрицы с минеральным наполнителем, покрытым эластомером. (Данные предоставлены фирмой B. F. Goodrich.)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Merz E. H., Claver G. C., Baer M. J., J. Polym. Sci., **22**, 325 (1956).
2. Newman S., Strella S., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 2297 (1965).
3. Kambour R. P., Macromol. Rev., **7**, 134 (1971).
4. Bucknall C. B., Smith R. R., Polymer, **6**, 437 (1965).
5. Strella S., J. Polym. Sci., **4**, 527 (1966); paper presented at the Amer. Chem. Soc. Meeting, Chicago (Sept. 1967); Appl. Polym. Symp., **7**, 165 (1968).
6. Bucknall C. B., Street D. G., SCI Monogr., **26**, 272 (1967).
7. Bucknall C. B., Brit. Plast., **40**, (11), 118 (1967); **40**, (12) 84 (1967).
8. Beck R. H., Gratch S., Newman S., Rusch K. C., Polym. Lett., **6**, 707 (1968).
9. Newman S., Polym. Plast. Technol. Eng., **2**, (1), 67 (1973).
10. Baer M., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1125 (1972).
11. Wagner E. R., Robeson L. M., Rubber Chem. Technol., **43**, 1129 (1970).
12. Marshall G. P., Culver L. E., Williams J. G., Int. J. Fract. Mech., **9**, 295 (1973).
13. Doyle M. J., SPE Annu. Tech. Conf., 34th Atlantic City, New Jersey, 1976, p. 480.
14. Dickie R., Newman S., Rubber-Modified Thermosets and Process, пат. США 3833682, 3/IX 1974.
15. Dickie R., Newman S., Rubber-Modified Thermosets and Process I, пат. США 3833683, 3/IX 1974.
16. Dickie R., Newman S., Graded Rubber Particles Having Hydroxy Functionality and a Polymeric Crosslinking Agent, пат. США 3856883, 24/XII 1974.
17. Dickie R., Cheung M. F., Newman S., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 65 (1973).



18. Sultan J. N., McGarry F. J., Polym. Eng. Sci., 13, 29 (1973).
19. McGarry F. J., Proc. Roy. Soc. London, A319, 59 (1970).
20. Sultan J. N., Laible R. C., McGarry F. J., Appl. Polym. Symp. No. 16, 127 (1971).
21. Bascom W. D., Coltington R. L., J. Adhes., 7, 333 (1976).
22. Kalfoglou N. K., Williams H. L., J. Appl. Polym. Sci., 17, 1377 (1973).
23. Petrich R. P., Polym. Eng. Sci., 13, 248 (1973).
24. Kenney J. F., J. Polym. Sci., 14, 123 (1976).
25. Chomppff A. J., Rubber-Modified Polyamides, пат. США 3880948, 29/IV 1975.
26. Kray R. J., Bellet R. J., Grafted Polyamide Hydrocarbon Polymers and Processes to Prepare Them, франц. пат. 1470255, 17/II 1967.
27. Dickie R. A., Newman S., Acrylate Polymer Particles Comprising a Core, an Outer Shell, and Intermediate Layer, пат. США 3787522, 22/I 1974.
28. Noshay A., Matzner M., Barth B. P., Walton R. K., Div. Organ. Coatings Plast. Chem. Prepr. Amer. Chem. Soc., 217 (September 1974).
29. Van den Boogart A., in: "Physical Basis of Yield and Fracture" (Conf. Proc. Oxford) Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1966, p. 167.
30. Speri W. M., Patrick G. R., Polym. Eng. Sci., 15, 668 (1975).
31. Arridge R. G. C., Polym. Eng. Sci., 15, 757 (1975).
32. Broutman L. J., Agarwal B. D., Polym. Eng. Sci., 14, 581 (1974).
33. Lavengood R. E., Michno M. J., Soc. Plastic Eng. Div. Tech. Conf. Additives, Hudson, Ohio, 1975, p. 126.
34. Jones T., Suh N. R., Sung N., A method of improving the fracture toughness of fiber reinforced composites, Soc. Plastic Eng., 34th Annu. Tech. Conf., Atlantic City, New Jersey, 1974, p. 458.

## ГЛАВА 14

### РАЗРУШЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

К. Бакнэлл

C. B. Bucknall Cranfield Institute of Technology,  
Cranfield, Bedford, England

#### I. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные смеси применяются главным образом в производстве пластиков, способных сопротивляться разрушению. Этот факт свидетельствует о важности для потребителей пластических масс такого их свойства, как прочность. Более пятидесяти лет назад было установлено, что сопротивление разрушению полистирола может быть существенно повышено путем введения в него малых количеств каучуков, и этот принцип с 1948 г. используется в промышленных масштабах при производстве ударопрочного полистирола (УПС). Производство акрилонитрил-бутадиен-стирольных полимеров (АБС-пластиков) началось несколькими годами позже, и с тех пор эта технология была распространена на широкий круг других полимеров: в настоящее время выпускаются упрочненные каучуками поливинилхлорид (ПВХ), полиметилметакрилат (ПММА), полипропилен (ПП), поликарбонат (ПК), полисульфон (ПСФ), поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО), эпоксидные смолы и ряд других полимеров и сополимеров.

Основные свойства различных пластиков, упрочненных каучуками, рассмотрены в гл. 13. В этой главе внимание сконцентрировано на другом аспекте упрочнения каучуками, а именно на связи между структурой и сопротивлением разрушению. Более полный обзор всей проблемы в целом содержится в опубликованной недавно книге автора [1a].

Качественное исследование упрочненных каучуками пластиков показывает, что одним из существенных условий является фазовое разделение в них: если желательно достичь удовлетворительного сопротивления разрушению, каучук должен быть диспергирован беспорядочно в виде малых дискретных частиц в непрерывной матричной фазе. Кроме того, необходимо, чтобы каучуковая фаза имела следующие свойства: низкий модуль сдвига по сравнению с модулем сдвига матричного полимера, хорошая адгезия к матрице, оптимальные значения среднего



диаметра частиц и степени сшивания каучука, а также его низкая температура стеклования. Причины таких требований обсуждаются ниже. Значительное влияние на стойкость к разрушению оказывает структура матричного полимера: наиболее существенным параметром является молекулярный вес; ударная прочность зависит также от присутствия антипластификаторов и других добавок, степени сшивания (в термореактивных смолах) и кристаллической морфологии (в полукристаллических полимерах).

## II. КАЧЕСТВЕННЫЕ ТЕОРИИ УПРОЧНЕНИЯ

Конечной целью любого исследования по упрочнению каучуками должно быть развитие количественных соотношений между структурой и свойством сопротивляться разрушению. Техника контрастирования тетраоксидом осмия\* позволяет получить большую количественную информацию о структуре, а методы, обсужденные в последней части настоящей главы, дают удовлетворительные количественные данные по деформации и разрушению пластиков, модифицированных каучуками. Однако, чтобы интерпретировать эти данные, необходимо иметь качественную картину явления, приводящего к упрочнению. Ниже коротко рассматриваются основные положения существующих теорий.

### А. Теория мультиплетного крейзования

Ранние теории упрочнения концентрировали основное внимание на каучуковой фазе и ее роли в предупреждении хрупкого разрушения. Частицы каучука рассматривались как некое препятствие на пути распространения трещины. Эта идея была развита Мерцем и др. [2], которые предположили, что частицы каучука удерживают вместе противоположные поверхности растущей трещины, при этом они вытягиваются по мере того, как матричный материал подвергается разделению, и, таким образом, препятствуют распространению хрупкой трещины; они считали, что стабилизирующий эффект каучука заключается в образовании большого числа микротрещин вместо одной катастрофической трещины.

Эта теория объясняла характерное побеление под напряжением, которое наблюдалось в упрочненных каучуками пластиках, подвергнутых растягивающим напряжениям, и способность этих материалов достигать высоких степеней удлинения до разрушения. Однако она не давала удовлетворительного описания ряда свойств процесса упрочнения каучуками. Эта теория не объясняла, например, каким образом происходит поглощение энергии при испытаниях на ударную прочность и чем обусловлена наблюдаемая разница в поведении при разрушении УПС и упрочненного ПВХ.

\* Эта методика была разработана Като и описана в ряде его публикаций (например, [16—1г]).—Прим. ред. американского издания.

В настоящее время общепризнано, что поглощение энергии происходит почти целиком в матричном полимере. Функция частиц каучука состоит в том, чтобы промотировать и регулировать деформации в матрице, обеспечивая значительные концентрации напряжений в тех местах, где могут быть инициированы локальные деформации. Сдвиговая текучесть играет некоторую роль в процессе, но преимущественным механизмом упрочнения является крейзование. Многочисленные эксперименты показывают, что побеление под напряжением связано с образованием большого числа крейзов, а не микротрещин [3—7]. Вследствие низкого коэффициента преломления крейзов они рассеивают свет так же, как и трещины.

Образование большого числа крейзов объясняет многие из наблюдаемых характеристик упрочнения каучуками. Исследования методами механики разрушения показывают, что при образовании одиночного крейза поглощается большое количество энергии. Это связано с образованием развитой поверхности в пределах крейза при относительно малом содержании в нем материала [8, 9], а известно, что на образование  $1 \text{ м}^2$  новой поверхности затрачивается энергия, равная 1 кДж. Из этого следует, что в результате увеличения количества крейзов, возникающих в процессе разрушения, происходит весьма значительное рассеяние энергии. Структура крейзов, содержащих пустоты, объясняет уменьшение плотности УПС при его растяжении [2] и повышенную проницаемость растянутого материала [10]. Низкий модуль и высокий механический гистерезис побелевших под напряжением образцов УПС и АБС-пластиков [11] непосредственно связаны с четко выраженными вязкоупругими свойствами крейзов [12].

Крейзование является первой стадией разрушения стеклообразных полимеров [13]. При достаточно высоком напряжении фибриллярная структура крейзов разрушается и образуется истинная трещина. Когда трещина достигает критического размера, материал разрушается. В упрочненном каучуком полимере роль частиц каучука заключается не только в инициировании крейзов, но также и в предотвращении или, по крайней мере, в торможении процесса образования трещины критической длины. Последняя функция чрезвычайно важна. Другие типы включений, в том числе стеклянные шарики, также способны служить инициаторами образования множества крейзов [14], но частицы каучука отличаются исключительной способностью регулировать рост индивидуальных крейзов.

Крейзование не является единственным механизмом, объясняющим упрочнение пластиков каучуками при растягивающих напряжениях. Кроме упругой деформации обычно наблюдается некоторая сдвиговая текучесть, проявляющаяся в форме полос сдвига. Иногда она выражена менее отчетливо. Концентрации напряжений, вызванные частицами каучука, можно рассматривать как области, в которых происходит образование полос сдвига, а также крейзов. Сдвиговая текучесть является не просто дополнительным механизмом деформации; ее следует считать,



по-видимому, частью единого механизма упрочнения. В сдвиговых зонах молекулы ориентируются приблизительно параллельно приложенному растягивающему напряжению и, следовательно, нормально к плоскостям, в которых образуются крейзы. Поскольку как инициирование, так и рост крейзов ингибируются вследствие ориентации именно в этом направлении, полосы сдвига оказывают влияние на торможение роста крейзов. По мере увеличения числа полос сдвига длина вновь образующихся крейзов уменьшается.

Описанная выше в самых общих чертах теория мультиплетного крейзования, которая уделяет основное внимание частицам каучука как инициаторам роста большого числа крейзов, а также учитывает возможность регулирования роста крейзов частицами каучука и полосами сдвига, в настоящее время, по-видимому, получила наибольшее признание. Тем не менее сделаны попытки, особенно Брагау [15] и Хагерманом [16, 17], существенно модифицировать ее. Оба автора предполагают, что частицы каучука работают не как инициаторы образования крейзов, а несколько иным образом. Однако ни один из них не приводит убедительных доводов.

Брагау [15] отмечает, что иногда в пластиках, усиленных каучуками, наблюдается образование разветвленных крейзов. Он считает, что это разветвление является существенным свойством механизма мультиплетного крейзования. Ссылаясь на анализ напряжений, окружающих изолированное сферическое включение, предложенный Гудьиром, он приходит к выводу, что разветвление крейза не может происходить в полимерной матрице и что оно, следовательно, начинается внутри частиц каучука. Чтобы объяснить возникновение разветвления в пределах частиц, Брагау цитирует классическую работу Иоффе [18], посвященную разветвлению трещин, которые распространяются в гомогенной среде при скоростях, приближающихся к конечной скорости, и указывает на то, что конечные скорости в каучуках ниже, чем в стеклообразных полимерах. Эти выдвинутые гипотезы игнорируют несколько очевидных свойств процесса упрочнения пластиков каучуками. Во-первых, разветвления крейза не упрощают объяснения общей картины образования крейзов, например, вдоль всей длины балки ударопрочного полистирола, находящегося под растягивающей нагрузкой. Во-вторых, частицы каучука в типичных УПС и АБС совершенно нельзя рассматривать как изолированные сферические включения. Вряд ли можно сомневаться, что наблюдаемое разветвление происходит вследствие того, что частицы каучука располагаются близко друг от друга и беспорядочно по всему объему матричного полимера, так что поле напряжений в матрице значительно отличается от предсказываемого Гудьиром. В-третьих, мало вероятно, чтобы поле напряжений внутри малой частицы каучука имело полное сходство с полем напряжений в гомогенной среде, особенно если учитывать, что частица каучука окружена другими подобными ей частицами; возможность применения анализа Иоффе к случаю частиц каучука в АБС просто не доказана. В-четвертых, частицы

каучука в УПС сами не гомогенны, а состоят преимущественно из полистирольных субвключений в меньших по сравнению с каучуком количествах; многие полимеры типа АБС имеют аналогичную структуру. Таким образом, если говорить коротко, то гипотеза Брагау остроумна, но основана на неверных посылах и не подтверждается имеющимися в настоящее время экспериментальными данными. Разветвления крейзов не являются фундаментальным условием упрочнения пластиков каучуками, а скорее сопутствующим, побочным процессом.

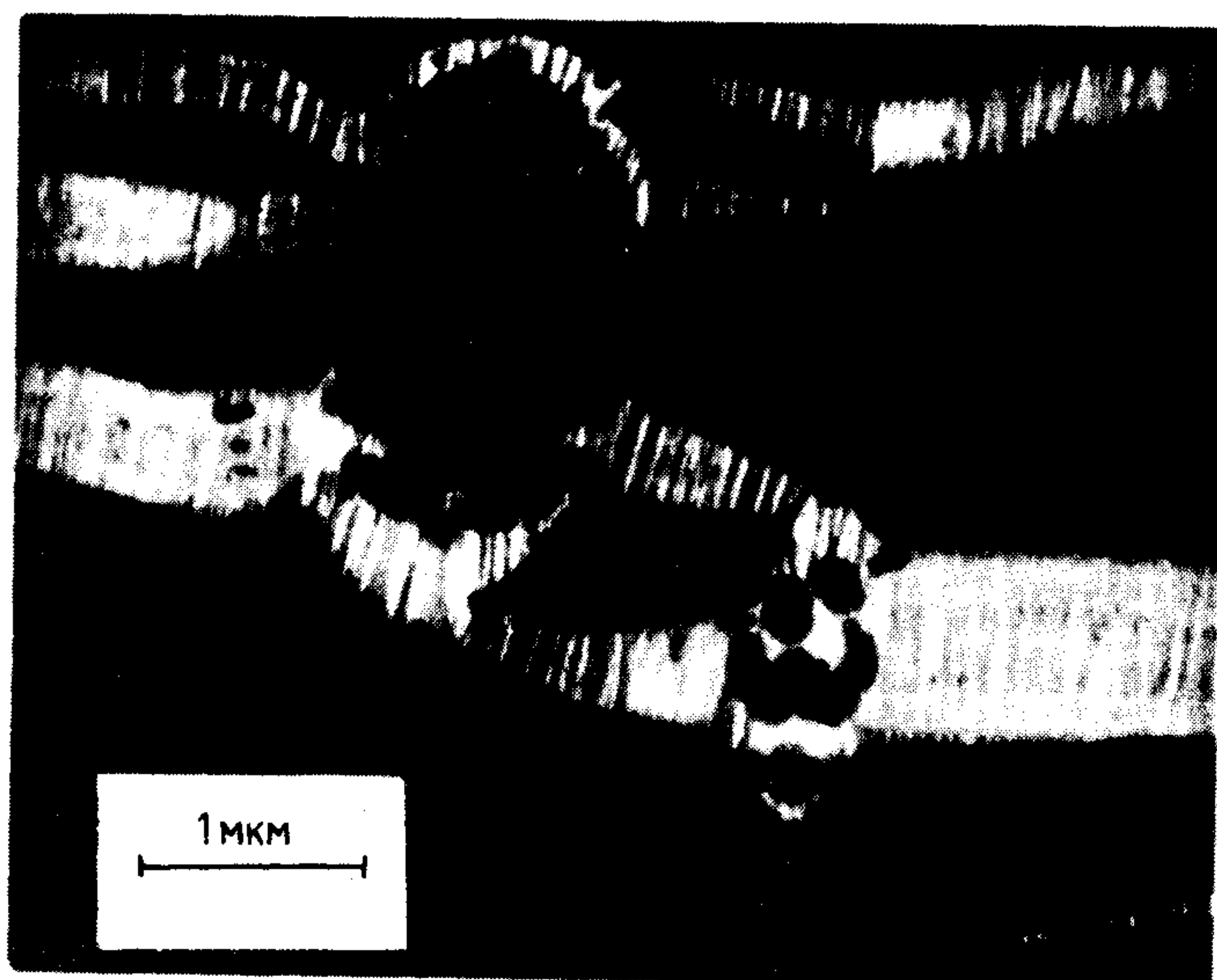
Хагерман [16] предположил, что индивидуальные частицы каучука не важны при генерировании крейзов, так как на микрофотографиях поверхностей разлома упрочненных образцов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, не были обнаружены частицы каучуков. Это предположение находится в противоречии с многочисленными электронными микрофотографиями крейзованных полимеров, полученными на просвет [4—7]. Предположение Хагермана о том, что частицы каучука создают плосконапряженное состояние в стирол-акрилонитрильном сополимере (САН), представляющем собой матрицу АБС-пластиков, основано на неверной аналогии с условиями напряжения в тонких пластинках.

## Б. Экспериментальные результаты

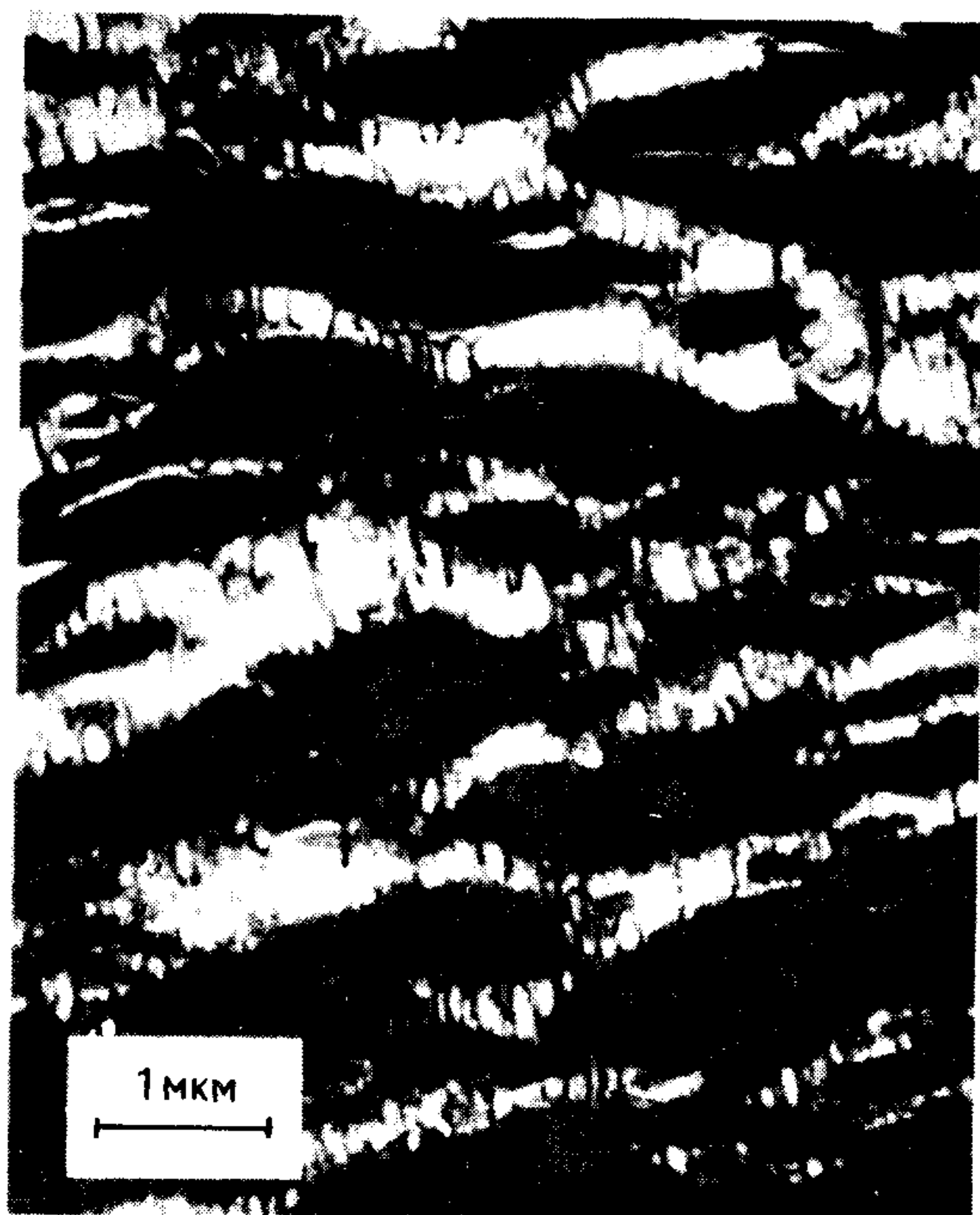
Огромное число экспериментальных данных подтверждает теорию мультиплетного крейзования процесса упрочнения пластиков каучуками. Первые исследования были выполнены с помощью оптического микроскопа на растянутых тонких срезах УПС при исследовании их между скрещенными поляризаторами [3]. Последующие исследования, проведенные в электронном микроскопе, подтвердили образование крейзов в УПС [5, 6], АБС-пластике [7], упрочненном ПВХ [4] и упрочненных эпоксидных смолах [1, 19]. На рис. 14.1 показаны две электронные микрофотографии (на просвет), полученные с тонких пленок УПС и АБС. Пленки получали отливкой из раствора, затем их растягивали и контрастировали с помощью тетраоксида осмия, который хорошо окрашивает каучукую фазу [20]. Микрофотографии показывают, что в стеклообразной матрице образуется огромное число крейзов и что частицы каучука, встречаясь с крейзами, также подвергаются значительной деформации. Фаза каучука удлиняется (фибриллизуется) по мере того, как деформируется матрица, так что можно считать, что крейзы распространяются внутрь и во многих случаях через каучуковые частицы. Субвключения ПС или САН, имеющиеся в более крупных частицах каучука, по-видимому, не деформируются, так же как не наблюдается какой-либо существенной деформации частиц каучука, находящихся вне области крейзов.

На рис. 14.2 приведены данные, подтверждающие одновременное образование крейзов и полос сдвига в пластике, усиленном каучуком. Образец, состоящий из смеси УПС и ПФО, подвергали деформации





α



δ

Рис. 14.1. Электронные микрофотографии (на просвет), показывающие мультиплетное крейзование в упрочненных каучуком пластиках. Полученные из растворов пленки УПС (а) и АБС (б) растянуты в вертикальном направлении. (Микрофотографии предоставлены Беви-сом, Бианом и Томасом, Ливерпульский университет.)

растяжения, с помощью ультрамикротомы полировали поверхность образца, совпадающую с направлением вытяжки, и затем гладкую поверхность подвергали травлению смесью хромовой и фосфорной кислот [21]. Смесь кислот атакует преимущественно частицы каучука и крейзы. Полосы сдвига протравливаются в меньшей степени. После ототенения сплавом золота с палладием образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, при этом обнаружили наличие

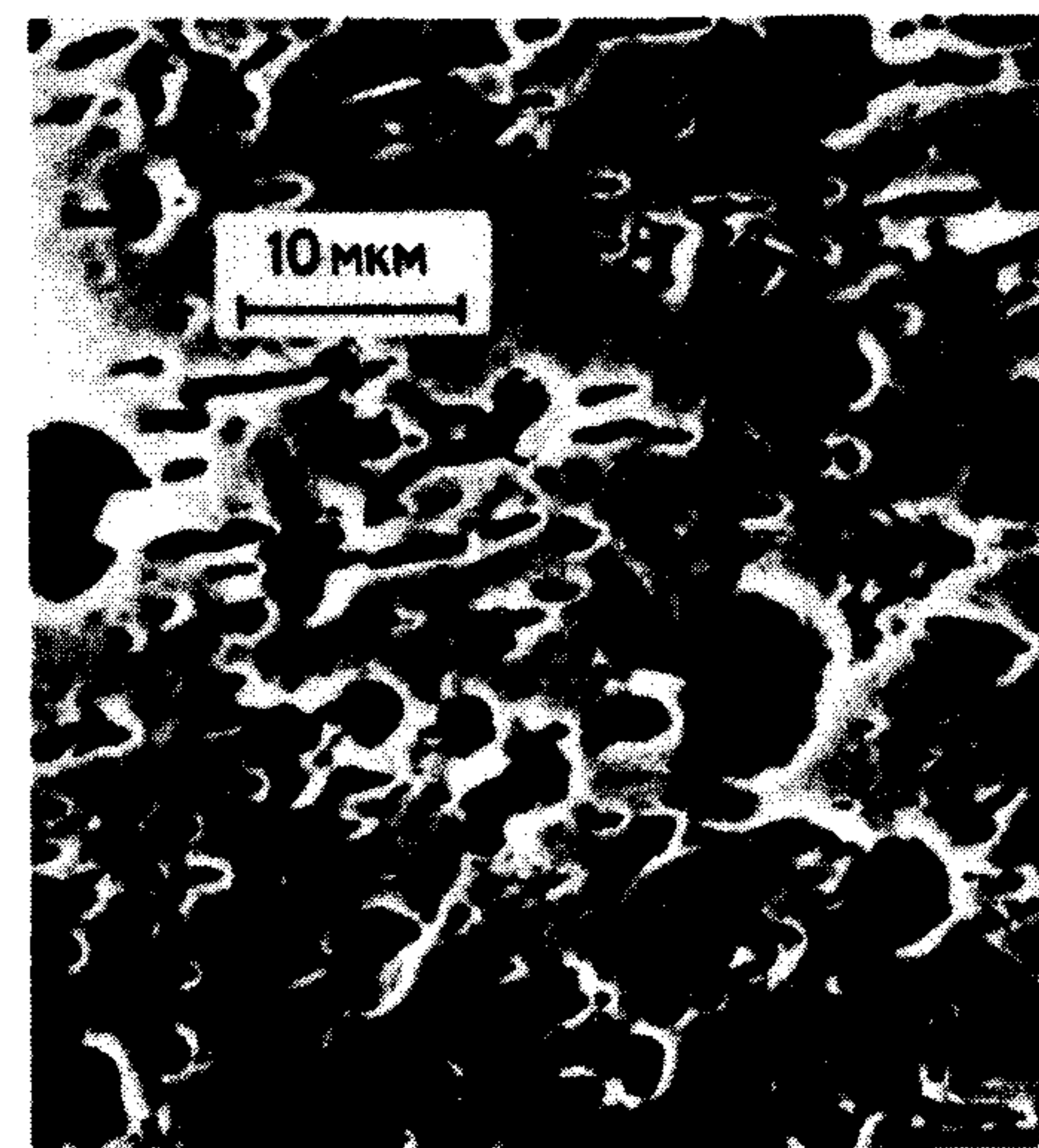


Рис. 14.2. Сканирующая электронная микрофотография, на которой видны возникающие одновременно крейзы и полосы сдвига в смесях УПС—ПФО. Растягивающее напряжение действует в вертикальном направлении. Образцы подвергнуты травлению в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CrO}_3$  и ототены сплавом золота с палладием.

большого числа коротких крейзов, многие из которых заканчивали свой рост на полосах сдвига. Аналогичное взаимодействие наблюдается, вероятно, в других упрочненных каучуками пластиках как следствие относительно высокой податливости матричных полимеров.

Рис. 14.1 и 14.2 подтверждают соображения, высказанные в разд. II, А. Роль частиц каучука состоит в том, чтобы обеспечить высокие деформации в матрице, не вызывая развития достаточно большой трещины, приводящей к разрушению. Растяжение УПС при комнатной температуре происходит по механизму мультиплетного крейзования, который является единственным в этих условиях механизмом, позволяющим достигнуть больших деформаций. Частицы каучука обладают относительно низким модулем сдвига по сравнению с матричным полимером и поэтому служат концентраторами напряжений, с которых и начинают расти крейзы. Эксперименты показывают, что частицы каучука также тормозят рост индивидуальных крейзов. Повлиять на размер крейза можно несколькими путями: большие частицы действуют просто как барьер на пути распространяющегося крейза; меньшие частицы, захваченные крейзами, вероятно, обладают стабилизирующим эффектом и, наконец, еще одну возможность представляет собой взаимное тормо-



жение роста крейзов благодаря перекрыванию полей напряжения. В более податливых полимерах, таких, как упрочненный ПВХ и смеси ПФО и УПС, частицы каучука способствуют возникновению полос сдвига, которые чрезвычайно эффективно регулируют рост крейза. Если при выбранных условиях нагружения успевают развиваться полосы сдвига, то при этом материал в значительной степени упрочняется.

### В. Роль адгезии

Необходимость хорошей адгезии между частицей каучука и матрицей убедительно показана на рис. 14.1,а. Если связь между каучуком и полистиролом недостаточно сильная, тогда на поверхности раздела фаз образуется полость, которая обычно служит началом трещины. После того как трещина образуется, она будет распространяться от одной частицы каучука к следующей, не встречая своему продвижению какого-либо значительного сопротивления, так как частицы слабо скреплены с матрицей на пути движения трещины. Роль адгезии может быть продемонстрирована на примере латексной смеси полибутадиена с ПС или сополимером САН [22]; в промышленных УПС и АБС-пластиках проблема повышения адгезии решается путем прививки (гл. 12).

Из-за плохой адгезии механические смеси полистирола с полибутадиеновым каучуком обнаруживают очень низкую ударную прочность. Однако введение в смесь привитого сополимера на основе этих двух полимеров обуславливает весьма значительное увеличение ударной прочности [23]. Аналогичный эффект может быть достигнут в смеси полистирола с полиэтиленом низкой плотности [24, 25]: добавка привитого сополимера стирола и этилена значительно увеличивает сопротивление разрушению смеси. Поскольку полиэтилен — высокодеформируемый полимер и обладает низким модулем сдвига, то он и выполняет функцию каучука в этой смеси, а привитой сополимер обеспечивает хорошую адгезию между компонентами, несмотря на их несовместимость. (Эта система обсуждается более подробно в гл. 12.)

### Г. Роль сшивания

Из рис. 14.1,а можно также видеть, почему желательно сшивание каучука в частицах. Фаза каучука подвергается очень большим растягивающим деформациям, давая структуру, подобную крейзам. В УПС и САН фибриллы в крейзах стабилизированы благодаря молекулярным зацеплениям и могут поддерживать высокие напряжения в течение длительного времени. В линейном полибутадиене, однако, молекулярные зацепления не способны предотвратить быстрое течение и разрушение, так как при комнатной температуре, которая более чем на 100°C превосходит температуру стеклования каучука, времена релаксации в эластомерной матрице исключительно малы. При умеренном сшивании каучук способен достигать высоких деформаций путем фибриллизации,

при этом фибриллы сохраняют достаточно высокую механическую прочность.

Имеются и другие причины, в силу которых желательно иметь сшитый каучук. Частицы линейного каучука разрушаются в процессе переработки расплава и могут стать настолько мелкодисперсными, что их диаметры будут меньше критического размера, необходимого для усиления. Но если даже размеры частиц остаются выше критических, то может возникнуть другая проблема: в процессе экструзионного формования или литья под давлением частицы линейного каучука приобретают плоскую форму, что приводит к ламинарному раздиру [26, 27].

### Д. Влияние размера частиц

Является общепризнанным, что размер частиц каучука очень сильно влияет на ударную прочность полимеров, модифицированных каучуками. По-видимому, для каждого типа материала существует свой оптимальный размер частиц для получения максимального упрочнения. Ударная прочность значительно снижается, если средний диаметр частиц уменьшается ниже критического значения. Если размер частиц возрастает выше оптимального диаметра, то наблюдается более медленное падение сопротивления разрушению. В литературе содержатся многочисленные примеры, описывающие влияние критических размеров частиц. Например, Дурст и др. [23] показали, что смесь полистирола с 25% блок-сополимера стирол—бутадиен-1,4—стирол (СБС), средний диаметр частиц которого примерно 1,0 мкм, имела ударную прочность по Изоду при испытании образцов с надрезом, равную 40,8 кГ·см/см; в то же время смесь этого же состава со средним размером частиц сополимера 0,2 мкм обнаружила ударную прочность при тех же условиях испытания, равную 5,4 кГ·см/см. Парсонс и Сак [28] варьировали размер частиц в эмульсионных АБС-пластиках в пределах от 0,1 до 0,3 мкм и наблюдали приблизительно линейное возрастание ударной прочности от 10,3 до 24,5 кГ·см/см надреза в полимерах, содержащих 20% полибутадиена; при использовании различных методик прививки в параллельных экспериментах на АБС Парсонс [29] обнаружил сходную зависимость, но имевшую другой наклон. Еще один пример влияния размера частиц показан на рис. 14.3, взятом из работы Парсела [30], который исследовал смеси жесткого ПВХ с 9% МБС (бутадиен-стирольный сополимер с привитыми цепями метилметакрилата): уменьшение размера частиц от 0,2 до 0,05 мкм вызывало заметное снижение ударной прочности стандартных образцов с длиной надреза 6,350 мм и значительно меньшее падение ударной прочности образцов с длиной надреза 3,175 мм.

Рассматривая литературу о влиянии размера частиц на ударную прочность различных систем, необходимо тщательнейшим образом анализировать имеющиеся данные. Некоторые из эффектов, отнесенные к влиянию размера частиц, связаны (по крайней мере частично) с други-



ми факторами. Проблема состоит в том, что трудно варьировать размер частиц каучука, не меняя в то же самое время другие свойства полимера — структуру и морфологию. Например, в УПС, полученном при полимеризации в массе, размер частиц каучука уменьшают путем увеличения скорости перемешивания сразу после достижения инверсии фаз

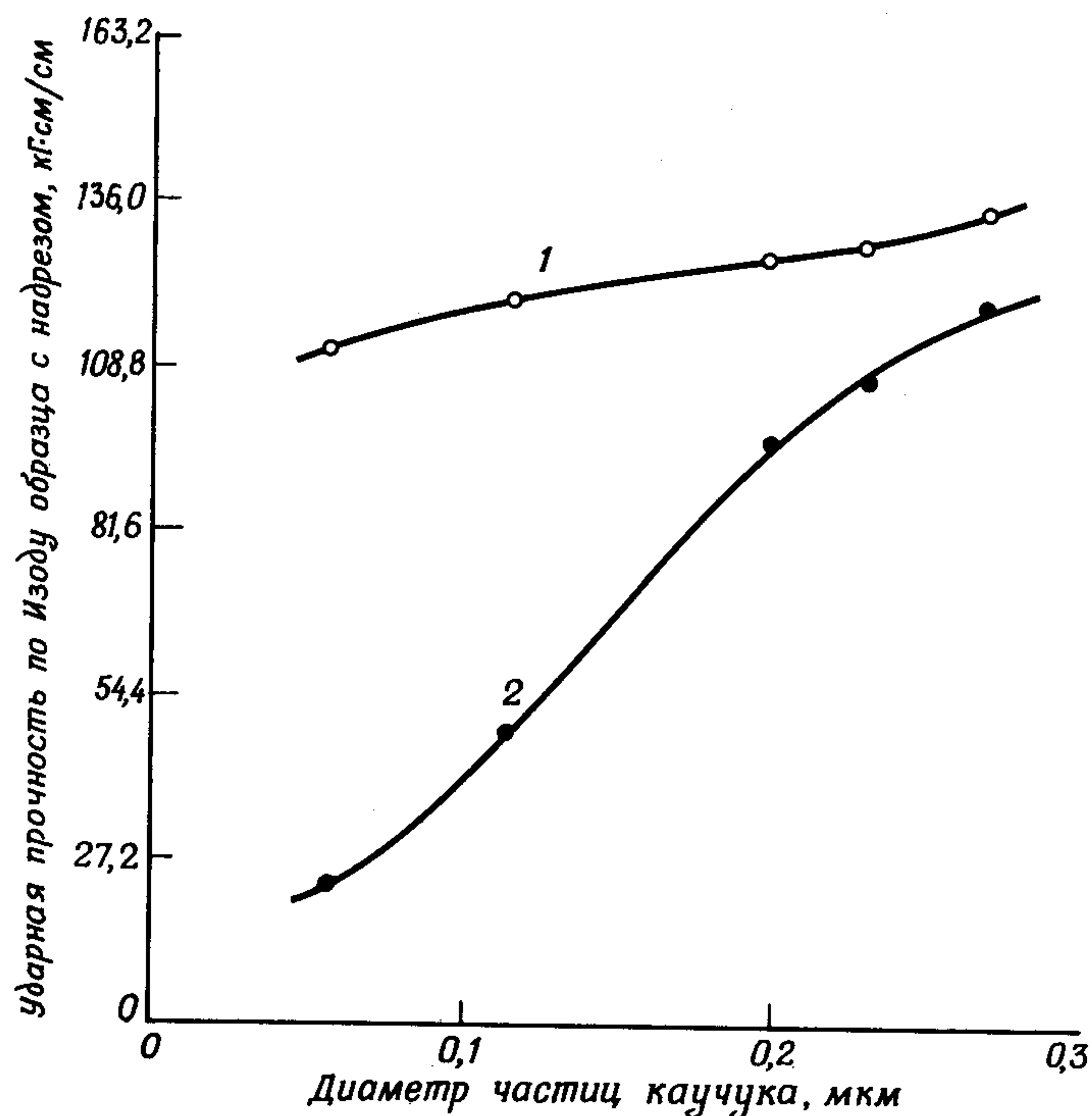


Рис. 14.3. Зависимость ударной прочности смесей ПВХ—МБС от размера частиц каучука для образцов различной толщины (см. разд. IV, Б, 3) [30].

Толщина образца, мм: 1) 3,175; 2) 6,350.

[31, 32]. При этом уменьшение размера частиц сопровождается снижением их объемной доли, так как перемешивание уменьшает количество полистирола, окклюдируемого частицами. Поскольку объемная доля дисперсной фазы, как известно, является важным фактором при упрочнении каучука, то из этого эксперимента трудно установить, насколько эффект связан с размером частиц. К другим факторам, которые оказывают или должны оказывать влияние на упрочнение, относятся молекулярный вес матричного полимера, степень прививки, объемное соотношение субвключения к каучуку, размеры субвключений, температура стеклования каучука и степень сшивания в частицах каучука. Экспери-

менты по влиянию размера частиц необходимо проводить таким образом, чтобы обеспечивать постоянство каждого из этих перечисленных факторов. Проводя измерения модуля, легко проконтролировать содержание объемной доли каучука, а с помощью электронного микроскопа ее можно определить точно.

Несмотря на упомянутые выше трудности, из литературных данных четко следует один вывод: не для всех материалов критические размеры частиц одни и те же. По наиболее надежным оценкам они составляют 0,8 мкм для УПС, 0,4 мкм для АБС и 0,2 мкм для упрочненного ПВХ. Поликарбонат можно упрочнить, введя силоксановый блок-сополимер, который образует домены с диаметром всего лишь 5 нм [33]. Эти результаты указывают на то, что критический размер частиц, соответствующий максимальному упрочнению, уменьшается с увеличением податливости матричного полимера. Доказательства, подтверждающие эту точку зрения, получены Бакнэллом и др. авторами работы [21] при исследовании смесей УПС—ПС—ПФО. Смесей УПС—ПС, в которых УПС находился в виде частиц малых размеров, не обладали достаточной прочностью. Однако при замене полистирола полифениленоксидом получали значительно более прочный продукт, хотя размеры частиц УПС и их концентрация при этом не изменялись.

Существуют три возможных объяснения влияния размера частиц: а) малые частицы не могут эффективно регулировать рост крейзов; б) малые частицы не способны эффективно инициировать зарождение крейзов; в) как инициирование зарождения, так и регулирование роста крейзов неэффективны в материалах, содержащих малые частицы. Все три возможных механизма приводят к одному общему результату: вместо множества малых крейзов в материале возникает небольшое количество крупных крейзов, вследствие чего сопротивление разрушению снижается. Простого испытания на растяжение достаточно, чтобы определить, оказывает ли размер частиц влияние на инициирование крейзов, так как уменьшение скорости инициирования приводит к росту предела текучести. Из того же испытания можно получить информацию и о росте крейзов. Снижение удлинения при разрушении указывает на менее эффективное регулирование роста крейзов частицами каучука. Исследуя образцы АБС, Грансио [34] показал, что уменьшение диаметра частиц от 0,56 до 0,1 мкм приводит как к увеличению предела текучести, так и к снижению удлинения при разрыве, что свидетельствует о применимости объяснения «в» к этому материалу.

Как отмечено в разд. II, А, росту крейзов в относительно податливых полимерах препятствует сдвиговая текучесть. Частицы каучука могут быть слишком малы, чтобы регулировать процесс крейзования непосредственно, но достаточно велики, чтобы регулировать его косвенно — путем инициирования полос сдвига. Именно такие рассуждения объясняют, почему критический размер частиц уменьшается с ростом податливости матрицы. Сдвиговая текучесть компенсирует более низкую скорость образования крейзов и в то же время препятствует их ро-



сту до слишком больших размеров. По-видимому, существенно то, что упрочненные материалы на основе ПВХ при испытании на ударную прочность иногда разрушаются податливо, не обнаруживая при этом побеления под напряжением при тех же условиях испытания, которые вызывают хрупкое разрушение немодифицированного ПВХ. Мультиплетное крейзование при этом полностью подавлено, в то время как сдвиговая текучесть значительно облегчается в присутствии частиц каучука, в результате чего получается очень прочный продукт. Другой важный результат следует из работы Грансио [34] по холодной прокатке АБС; материал, содержащий частицы диаметром 0,1 мкм, становится намного прочнее после прокатки на 85% его исходной толщины. Удлинение при разрыве при этом возрастает с 10 до 130%. В то время как прессованные образцы обнаруживали лишь локализованные области побеления под напряжением, прокатанные образцы белели вдоль всей измеряемой длины образца. Эти изменения могут быть непосредственно связаны с участием сдвиговой текучести при деформации прокатанных образцов. Хотя частицы каучука имели очень малые размеры, они эффективно упрочняли АБС, подвергнутый прокатке, так как рост индивидуальных крейзов регулируется в этом случае сдвиговыми зонами.

В большинстве проведенных исследований рассмотрены последствия уменьшения размера частиц. Крупные частицы ухудшают поверхностные свойства изделий и поэтому не представляют интереса для промышленности. Из ограниченной доступной информации следует, что ударная прочность уменьшается, если размер частиц становится слишком большим. Эксперименты, осуществленные Грансио [34], показали, что малые частицы более эффективно упрочняли образцы АБС в результате холодной прокатки, чем крупные, хотя для образцов, полученных прессованием в форме, наблюдали обратную картину. Другими словами, для упрочнения необходим, по-видимому, оптимальный размер частиц, который уменьшается при холодной прокатке. При постоянной объемной доле каучука увеличение размера частиц приводит к увеличению расстояния между ними. Результатом этого должно быть увеличение среднего размера крейза, который непосредственно связан с расстоянием между соседними частицами каучука. Таким образом, размеры крейзов минимальны, когда частицы имеют оптимальный для упрочнения диаметр: более крупные частицы слишком далеко отстоят друг от друга, в то время как более мелкие частицы не способны регулировать рост крейзов.

Средний диаметр не является достаточной характеристикой размеров частиц, поэтому при обсуждении связи между структурой и механическими свойствами необходимо учесть и рассмотреть влияние распределения частиц по размерам. Эксперименты, проведенные на синтезированном в массе УПС, показывают, что число частиц диаметром  $d$  подчиняется нормальному распределению Гаусса для  $\lg d$  [35]. Легко создать различные распределения частиц по размерам. Например, би-

модальное распределение можно получить при смешении полимеров, синтезированных в массе и эмульсионным способом, или двух эмульсионных полимеров с частицами различного размера. Некоторые промышленные АБС-пластики содержат частицы каучука, имеющие бимодальное распределение по размерам. Исследования показывают, что этот тип распределения обеспечивает более высокую ударную прочность образцов по сравнению с нормальным распределением. Грансио [34] приготовил АБС-пластики с 14% каучука, смешивая компоненты с частицами различного размера, и нашел, что смесь полимеров с мелкими (0,1 мкм) и крупными (0,56 мкм) частицами в соотношении 3:1 оказалась значительно более ударостойкой по сравнению с обоими исходными полимерами. При замене крупных частиц на мелкие наблюдалось быстрое возрастание предела текучести и значительно более медленное уменьшение удлинения при разрыве во всей области составов вплоть до смеси с соотношением три к одному. Выше уже обсуждались причины низкого удлинения при разрыве материала, содержащего только мелкие частицы. Этот эксперимент еще раз указывает на важность оптимальных условий — в данном случае на оптимальное распределение частиц по размерам, — обеспечивающих минимальные размеры крейзов. Частицы более крупных размеров, по-видимому, кооперируют с более мелкими, оказывая стабилизирующее влияние на рост крейзов и тем самым увеличивая энергию разрушения АБС.

### III. ИЗМЕРЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ ОБЪЕМА

Качественные исследования, которые обсуждались в предыдущем разделе, показывают, что как крейзование, так и сдвиговая текучесть играют существенную роль в процессе упрочнения пластиков каучуками, поэтому ясно, что количественное изучение этих двух механизмов может в значительной степени развить наши представления о явлении упрочнения. Целью такого исследования должно быть измерение скоростей крейзования и сдвигового течения и нахождение связей этих процессов со структурой полимера и условиями испытаний. Измерения объемов при деформациях служат основой для такого количественного подхода. Принцип метода чрезвычайно прост: образование крейзов сопровождается большим увеличением объема, которое можно измерить, в то время как другие механизмы деформации осуществляются при существенно постоянном объеме.

#### А. Анализ деформации

Удобно разделить деформацию при растяжении упрочненного полимера на три составляющие: упругую деформацию, крейзование и сдвиговую текучесть. Упругую деформацию можно определить как деформацию, происходящую одновременно с нагружением образца, включая



как компоненту удлинения, так и компоненту деформации объема. Типичное значение коэффициента Пуассона для полимеров составляет 0,4; это означает, что упругое удлинение на 1% сопровождается поперечным сжатием на 0,4% и, следовательно, увеличением объема на 0,2%. Начальная упругая деформация объема обратно пропорциональна объемному модулю полимера.

Любое последующее увеличение деформации объема связано с образованием крейзов. Следовательно, измеряя деформации объема, можно следить за скоростью крейзования в образцах, к которым приложено напряжение. Полостные трещины также фиксируются при измерении деформации объема, что иногда приводит к ошибочным выводам. Однако эта проблема не представляет серьезных трудностей, так как образование достаточно большой трещины, которая может исказить результат, обычно приводит к немедленному разрушению. Тем не менее в идеальном случае образец необходимо подвергать микроскопическому исследованию для того, чтобы убедиться, что именно крейзы, а не трещины обуславливают измеряемую деформацию объема.

При деформации растяжения изотропного материала образование крейзов вызывает удлинение образца в направлении растяжения, при этом не происходит заметного изменения поперечных размеров. Любое уменьшение площади поперечного сечения должно быть поэтому связано со сдвиговой текучестью. Таким образом, измерение поперечной деформации дает прямую информацию о скорости сдвиговой деформации.

Если куб (рис. 14.4), длина ребра которого принята за единицу, подвергнуть растягивающим напряжениям в направлении 3, то изменение объема дается выражением

$$\Delta V = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - 1 = \lambda_1^2 \lambda_3 - 1, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — степень вытяжки, определяемая как длина деформированного образца, деленная на длину исходного образца. Поскольку материал изотропен, то  $\lambda_1 = \lambda_2$ . Заменяя  $(\lambda_1 - 1)$  на  $e_1$  и  $(\lambda_3 - 1)$  на  $e_3$ , можно записать уравнение (1) как

$$\Delta V = 2e_1 + e_3 + e_1^2 + 2e_1 e_3 + e_1^2 e_3. \quad (2)$$

Если  $e_1$  мало, то уравнение (2) превращается в

$$e_3 = \Delta V - 2e_1 \text{ для малого } e_1. \quad (3)$$

Другими словами, растяжение представляет собой сумму членов, выражающих деформацию объема и поперечное сжатие. Вычитая из каждого члена мгновенную упругую деформацию, мы можем утверждать, что зависящая от времени составляющая растяжения представляет собой сумму деформации объема, вызванной образованием крейзов, и по-

перечной деформации, связанной со сдвигом:

$$e_3(t) - e_3(0) = \Delta V(t) - \Delta V(0) - 2[e_1(t) - e_1(0)]. \quad (4)$$

Если  $e_1$  не слишком мало, то необходимо использовать более полное уравнение (2). Члены, содержащие  $e_1$  в уравнениях (3) и (4), отрицательны, так как поперечная деформация представляет собой сжатие. При малых деформациях член  $-2e_1$  равен относительному уменьшению площади поперечного сечения образца  $-\Delta A$ .

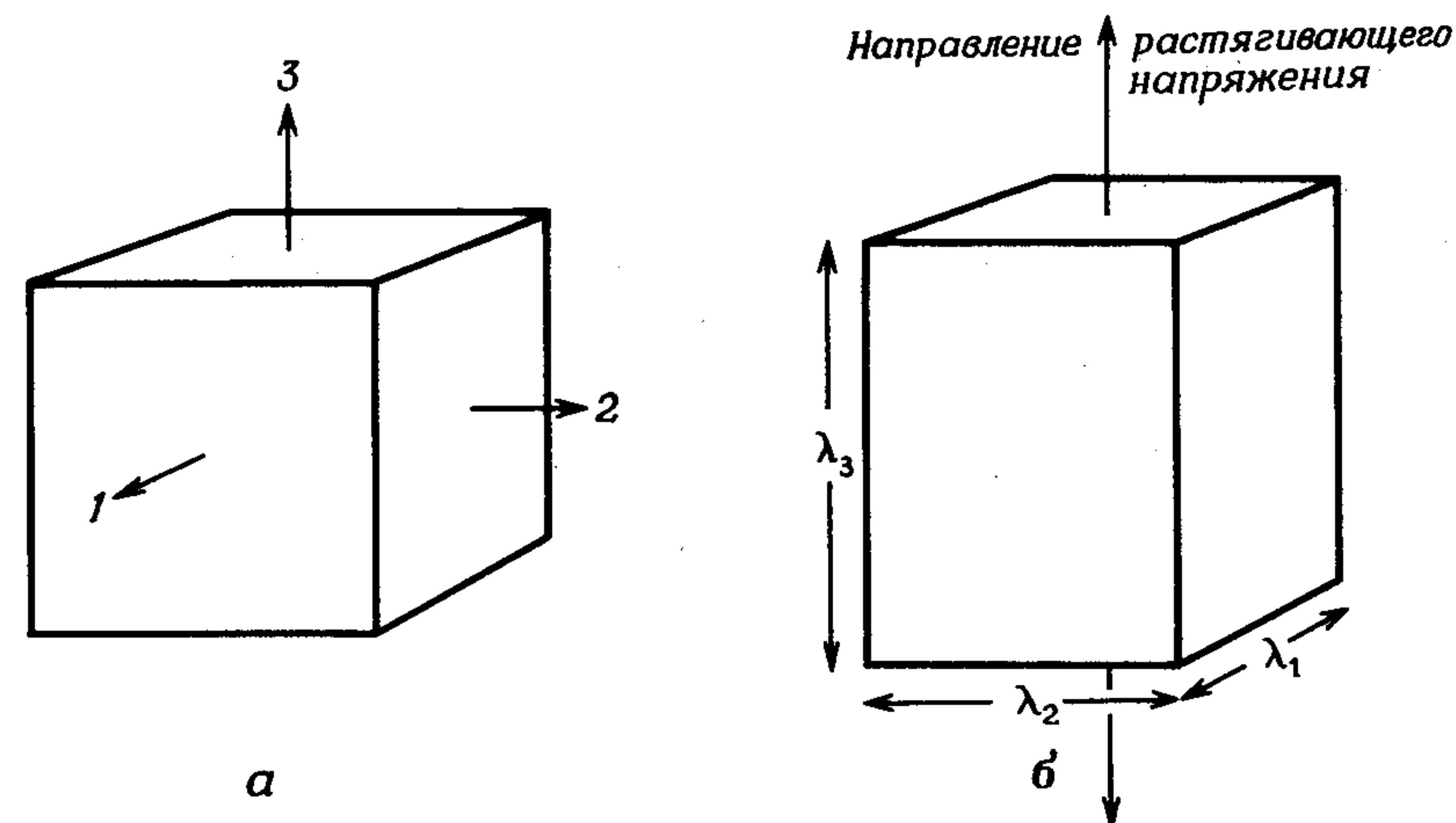


Рис. 14.4. Деформация растяжения куба, длина ребра которого принята за единицу.

*a* — нерастянутый; *b* — при одноосном растяжении.

Этот анализ как способ дифференцирования механизмов деформации, характерных для упрочненных каучуками пластиков, впервые был развит Бакнэллом и Клейтоном [21, 36–38] и применен к исследованию ползучести УПС и других полимеров. Эксперименты заключались в точном измерении  $e_1$  и  $e_3$  с помощью специально сконструированных экстензометров. Этот анализ был применен Фенелоном и Вильсоном [39] для исследования ударной прочности при растяжении, при этом  $e_1$  и  $e_3$  измеряли с помощью высокоскоростной киносъемки, и Труссом и Чэдвиком [40, 41] для обычных испытаний на растяжение, в которых  $\Delta V$  определяли дилатометрическим методом.

## Б. Факторы, влияющие на механизм деформации

Количественный подход, описанный в предыдущем разделе, обнаружил ряд интересных и подчас неожиданных свойств деформационного поведения упрочненных пластиков, особенно АБС. В настоящее время



ясно, что как скорость, так и механизмы деформации изменяются при варьировании напряжения, деформации, температуры и структуры полимера. Влияние напряжения на механизм ползучести при растяжении иллюстрируется рис. 14.5, на котором приведены кривые ползучести

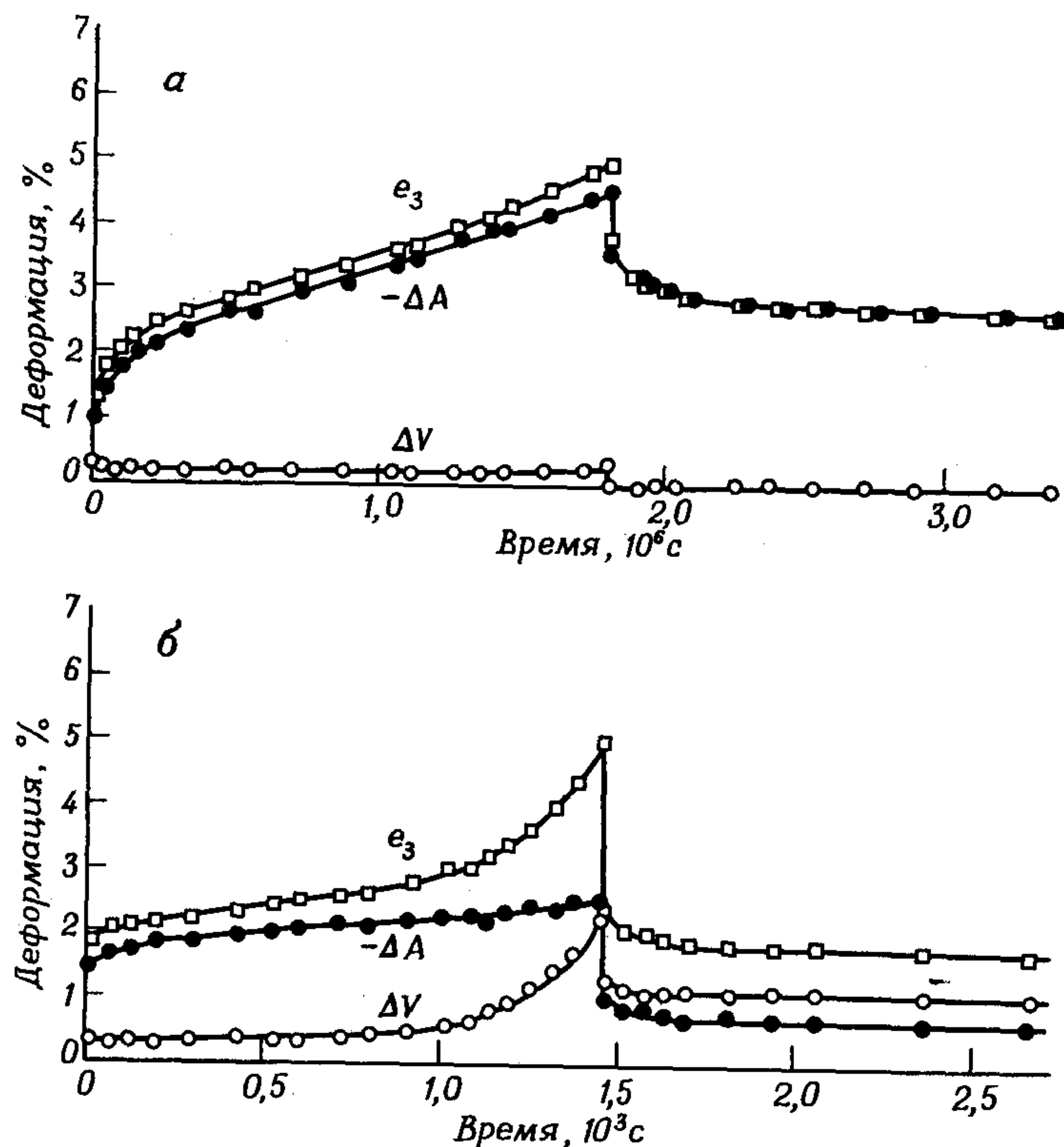


Рис. 14.5. Ползучесть и упругое восстановление АБС-пластика при напряжении 26,5 МН/м² (а) и 34,5 МН/м² (б).

$e_3$  — удлинение;  $-\Delta A$  — деформация площади;  $\Delta V$  — деформация объема.

и упругого восстановления для типичного эмульсионного АБС-пластика [38]. При умеренном напряжении, равном 26,5 МН/м², практически не происходит изменения объема во времени, а после разгрузки образца не удается зарегистрировать в пределах чувствительности метода остаточное изменение объема. Это свидетельствует о том, что при данном напряжении крейзование практически не принимает участия в ползучести. Ползучесть осуществляется в основном по сдвиговому механизму. Сдвиг развивается с уменьшающейся скоростью, и после снятия нагрузки остаточная деформация составляет приблизительно 3%. Характер пол-

зучести АБС существенно меняется при увеличении напряжения до 34,5 МН/м²; деформация объема после начального медленного изменения с постоянной скоростью резко возрастает, что указывает на увеличение скорости образования крейзов. Суммарная деформация ползучести  $e_3$  определяется главным образом процессом крейзования, а высокая остаточная деформация, наблюдающаяся после снятия нагрузки, связана преимущественно с неполным исчезновением (схлопыванием) крейзов после снятия напряжения. Вследствие разницы масштабов по оси времени на рис. 14.5, а и б может показаться, что при повышении напряжения сдвиговый механизм перестает играть значи-

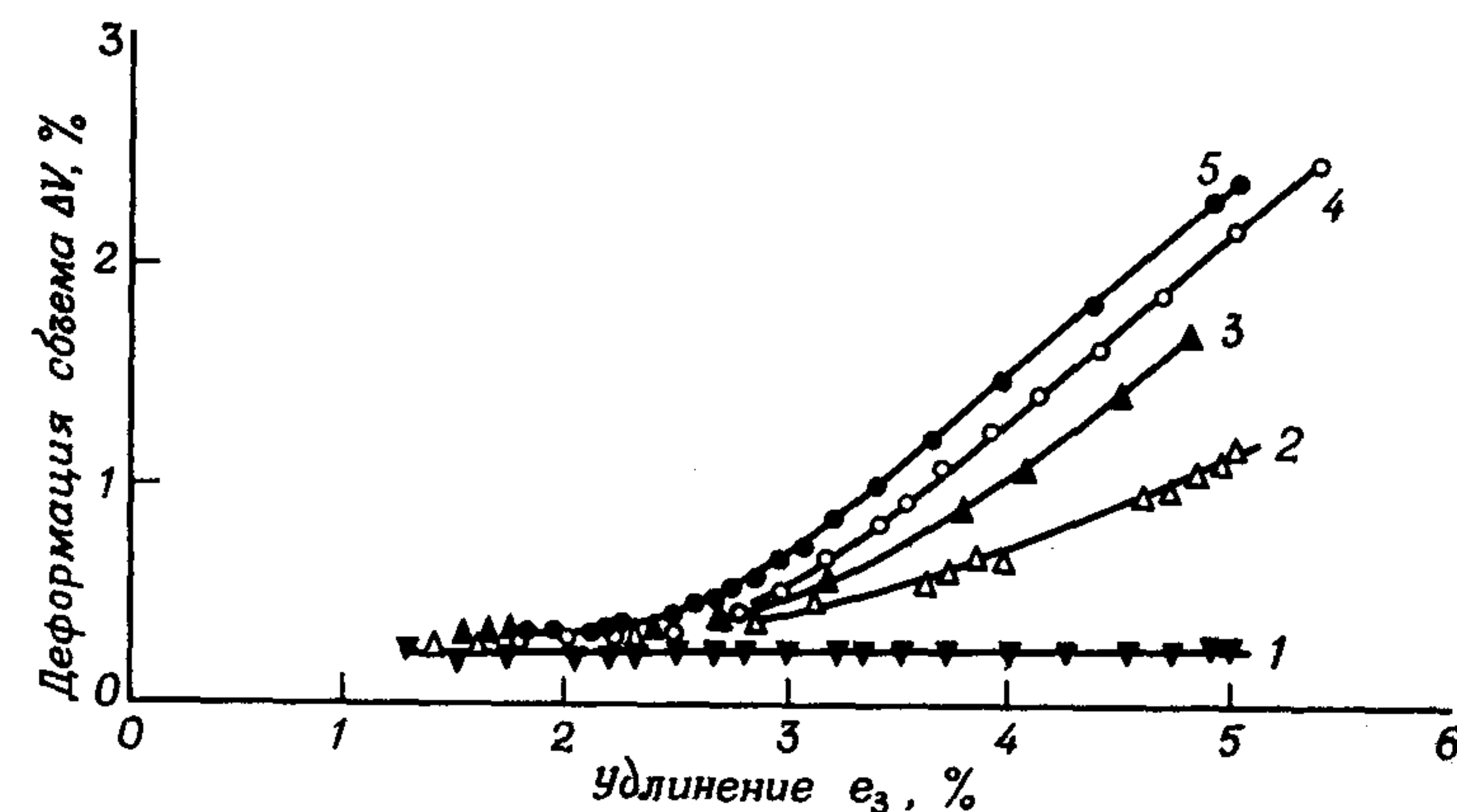


Рис. 14.6. Зависимость деформации объема  $\Delta V$  от удлинения  $e_3$  при различных напряжениях, показывающая механизм ползучести при 20°C [38].

Напряжение, МН/м²: 1) 26,5; 2) 28,0; 3) 29,7; 4) 34,0; 5) 34,5.

тельную роль. Однако это не так. Увеличение приложенного напряжения приводит к возрастанию скорости сдвиговой деформации примерно в 500 раз, но этот эффект значительно перекрывается конкурирующим возрастанием скорости образования крейзов. Поскольку кинетика обоих механизмов существенно различается, то при увеличении напряжения преобладающим становится образование крейзов.

Еще более четкое представление о связи между механизмом деформации и напряжением или удлинением можно получить, построив зависимость деформации объема  $\Delta V(t)$  в момент времени  $t$  от величины соответствующего удлинения  $e_3(t)$ , как это показано на рис. 14.6. При напряжении 26,5 МН/м² кривая идет без наклона, указывая на то, что увеличение деформации не сопровождается образованием крейзов и что ползучесть целиком происходит в результате проявления сдвиговой текучести. При более высоких напряжениях механизм ползучести начинает меняться: сдвиговый механизм преобладает лишь до удлинений,



равных примерно 2,5%, а при более высоких деформациях основным механизмом ползучести становится образование крейзов. С возрастанием приложенного напряжения наклон кривых увеличивается.

Трусс и Чэдвик [41] получили аналогичные результаты, изучая растяжение прозрачных образцов эмульсионного АБС-пластика. На рис. 14.7 показаны зависимости между  $\Delta V$  и  $e_3$ , полученные при различных скоростях деформации в опытах по растяжению при комнатной

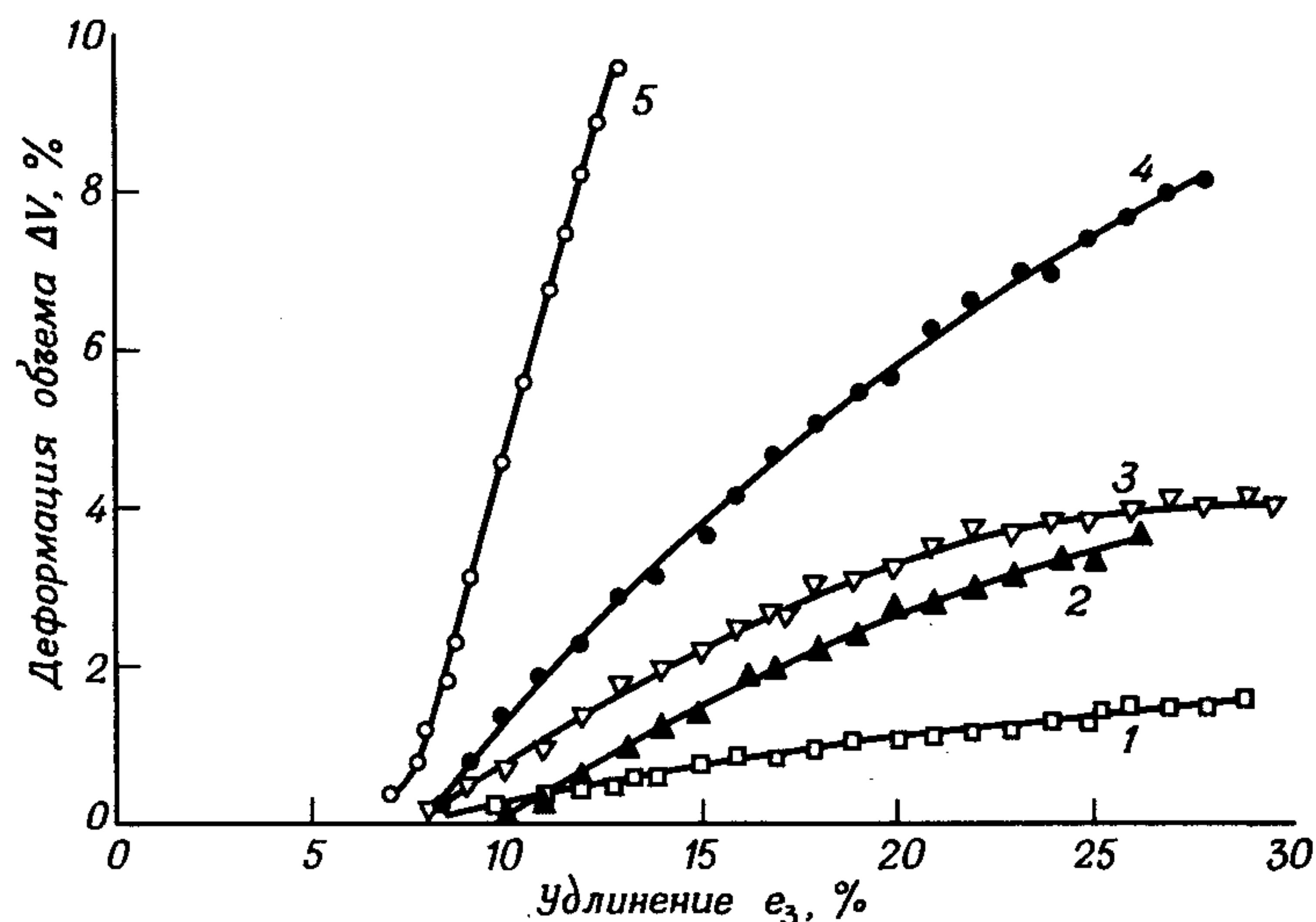


Рис. 14.7. Зависимость деформации объема  $\Delta V$  от удлинения  $e_3$  при различных скоростях деформации, показывающая механизм деформации растяжения [41].

Скорость деформации,  $\text{с}^{-1}$ : 1)  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ; 2)  $1,4 \cdot 10^{-3}$ ; 3)  $1,4 \cdot 10^{-2}$ ; 4)  $5,5 \cdot 10^{-2}$ ; 5)  $1,4 \cdot 10^{-1}$ .

температуре; наклон кривых возрастает при увеличении скорости деформации, свидетельствуя об изменении ее механизма. При минимальной скорости деформации преобладает механизм сдвиговой текучести (лишь 10% изменения объема происходит в результате образования крейзов); по мере возрастания скорости деформации начинает преобладать механизм крейзования, который становится единственным при максимальной скорости деформации. Результаты также показывают, что механизм изменяется и с увеличением степени деформации. При удлинениях, превышающих 15%, наблюдается уменьшение наклона кривых. Фенелон и Вильсон [39] обнаружили аналогичное уменьшение наклона при высоких степенях деформаций, изучая ударную прочность при растяжении АБС-пластика.

Полученные результаты легко объяснить, если рассматривать крейзование и сдвиговую текучесть как самостоятельные и независимые механизмы. Кинетика двух процессов существенно различна, поэтому, из-

меня условия эксперимента, можно менять их соотношение в процессе деформации. Основные различия между двумя механизмами деформации показаны в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Кинетические различия механизмов крейзования и сдвиговой текучести

Стадия ползучести	Скорость крейзования	Скорость сдвиговой текучести
Первая	Медленная (индукционный период)	Замедляющаяся
Вторая	Приблизительно постоянная	Приблизительно постоянная
Третья	Постепенно замедляющаяся	Ускоряющаяся

Образование крейзов начинается медленно. Непосредственно после нагружения наблюдается индукционный период, во время которого объем образца остается практически неизменным. Наоборот, сдвиговая текучесть вначале развивается относительно быстро, но через определенное время замедляется. На второй стадии ползучести оба процесса протекают приблизительно при постоянной скорости. На последней, третьей, стадии ползучести механизмы также различаются: скорость образования крейзов обычно уменьшается (по-видимому, вследствие исчерпания числа центров инициирования крейзов), а скорость сдвигового течения возрастает (частично в результате деформационного размягчения и частично вследствие уменьшения площади поперечного сечения образца). Таким образом, сдвиговая текучесть обычно преобладает на начальной стадии ползучести до окончания индукционного периода процесса образования крейзов. На второй стадии испытания ползучесть в большей степени обусловлена крейзованием, чем на начальной стадии, при этом соотношение вкладов механизмов крейзования и сдвига остается на этой стадии практически постоянным, поэтому  $\Delta V$  возрастает линейно с увеличением  $e_3$ . Наконец, на третьей стадии в результате ускорения сдвигового течения и замедления скорости образования крейзов ползучесть определяется преимущественно сдвиговой текучестью.

При увеличении приложенного напряжения скорости обоих процессов возрастают, при этом скорость образования крейзов оказывается чувствительнее к величине приложенного напряжения. Индукционный период сокращается, поэтому крейзование становится заметным уже на более ранней стадии ползучести. Этот эффект отчетливо виден на рис. 14.5. При дальнейшем увеличении приложенного напряжения индукционный период катастрофически уменьшается и скорость крейзования возрастает как по абсолютному значению, так и по отношению к скорости развития сдвиговой текучести. При достаточно высоких на-



пряжениях скорость образования крейзов настолько велика, что ею обусловлена практически вся зависящая от времени составляющая деформации материала. Вклад сдвиговой текучести при таких напряжениях пренебрежимо мал. Это соображение имеет непосредственное отношение к обсуждению проблемы ударопрочности.

Особый интерес представляет исследование деформации изотропных образцов АБС-пластика, так как образование крейзов и сдвиговая текучесть в них происходят при сравнимых скоростях за те промежутки

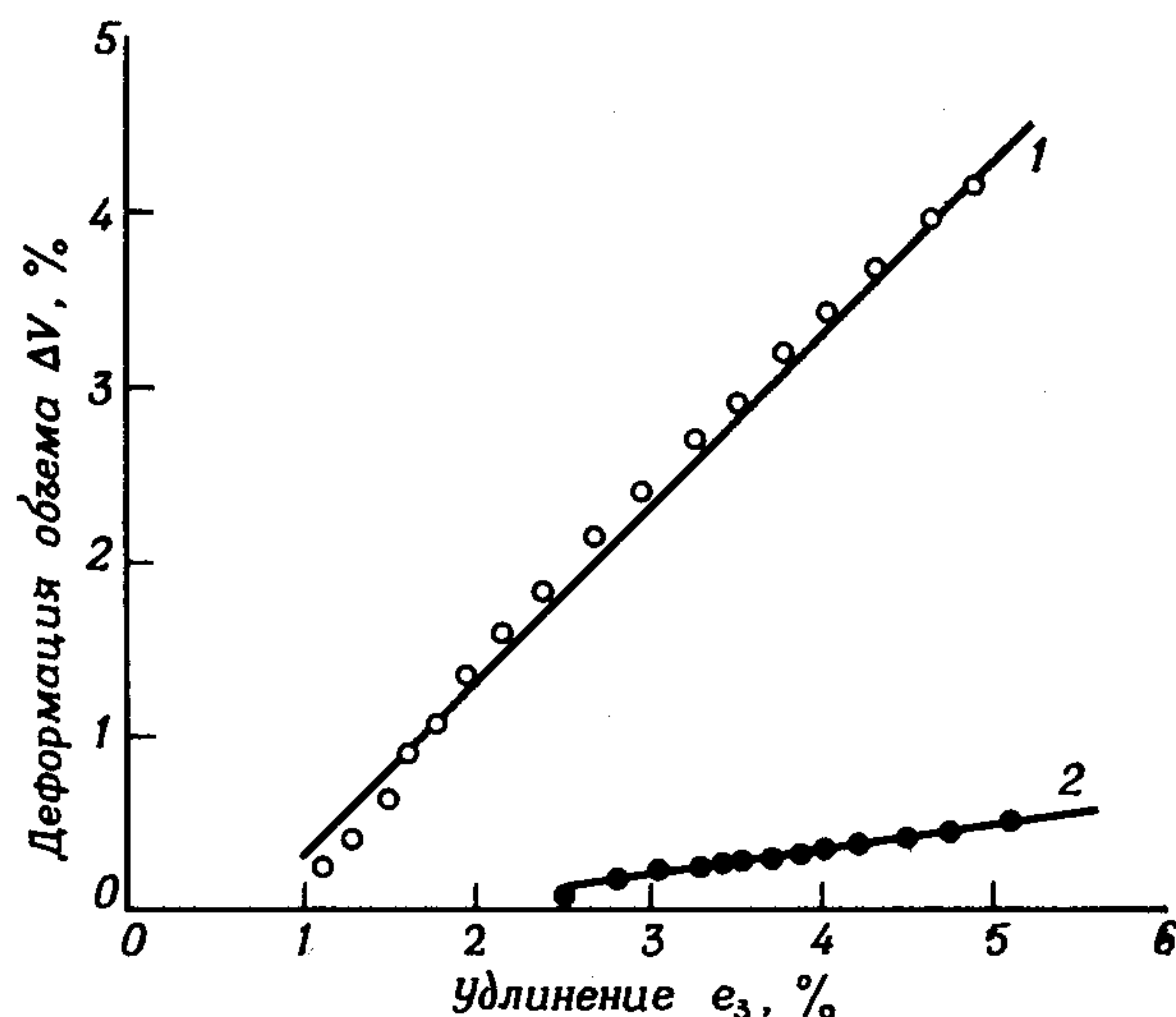


Рис. 14.8. Механизм ползучести при  $20^\circ\text{C}$  ударопрочного полистирола (1) при  $23,4 \text{ МН/м}^2$  и упрочненного полипропилена (2) при  $17,0 \text{ МН/м}^2$ .

времени, при которых проводятся измерения на растяжение и ударной прочности при растяжении. Некоторые из упрочненных пластиков не обнаруживают значительного изменения механизма деформации при тех же условиях испытания. Например, при испытаниях на растяжение и ползучесть изотропных образцов УПС не обнаружено никаких свидетельств сдвиговой деформации при  $20^\circ\text{C}$  при сравнимых скоростях деформации [36]. Измерения деформации объема показывают, что ползучесть УПС определяется практически полностью образованием крейзов, как показано на рис. 14.8. На этом же рисунке приведены данные для полипропилена, из которых видно, что в той же области скоростей сдвига его ползучесть в основном обусловлена сдвиговой текучестью и лишь в незначительной степени образованием крейзов.

Свойства другой пары полимеров, которые в значительной степени противоположны, сравниваются на рис. 14.9. Упрочненный ПВХ, представляющий собой смесь жесткого ПВХ с 5% маточного концентрата

АБС-пластика, деформируется преимущественно по механизму сдвиговой текучести. В противоположность ему полимер АСА, состоящий из матрицы на основе статистического сополимера стирола с акрилонитрилом, в которой содержатся частицы акрилового каучука, деформируется в основном вследствие образования крейзов; сдвиговая текучесть вносит очень небольшой вклад в результирующую деформацию [42]. Ни для одного из рассмотренных полимеров в отличие от АБС не наблюдается значительного изменения механизма с увеличением степени деформации.

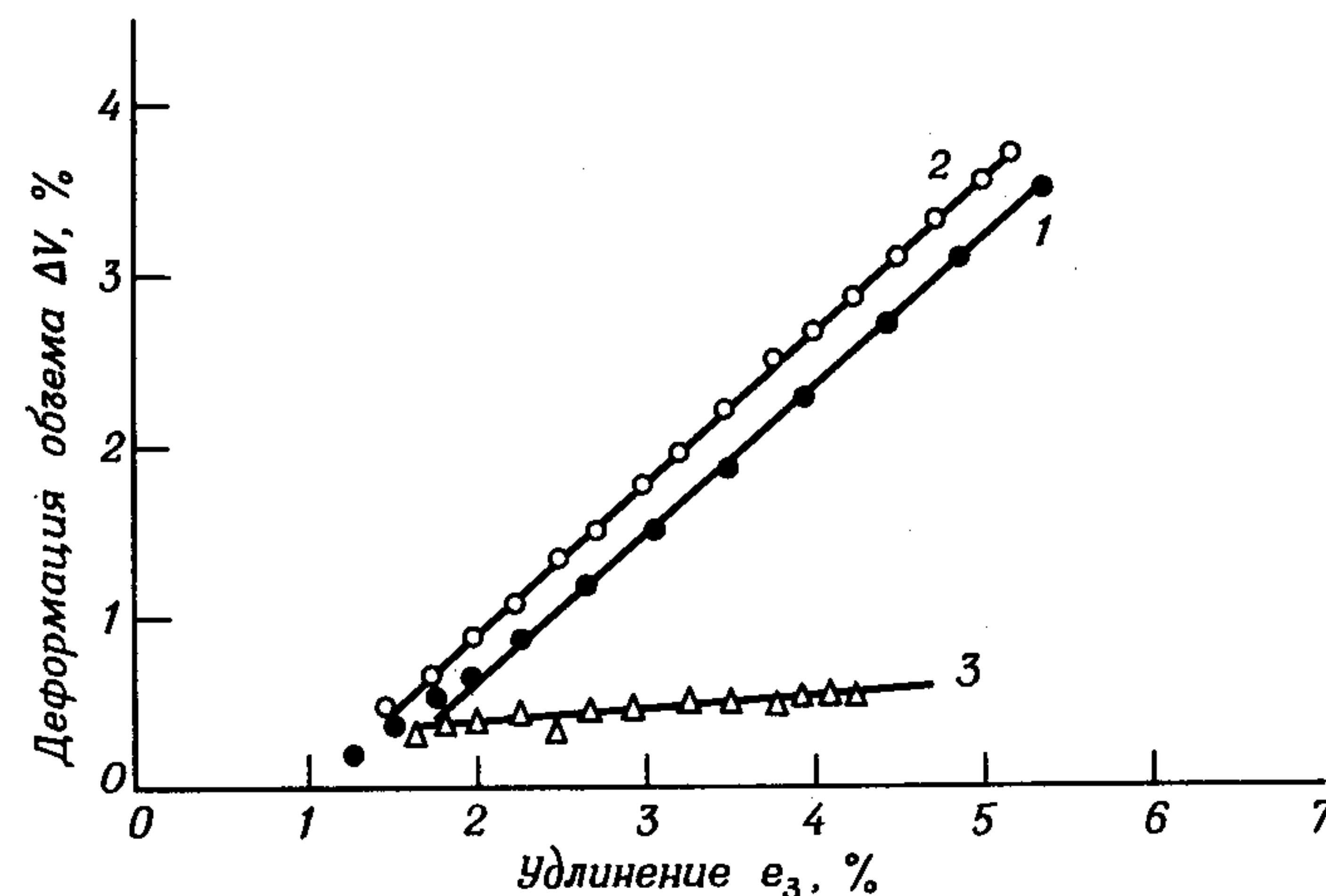


Рис. 14.9. Механизм ползучести при  $20^\circ\text{C}$  полимера АСА при напряжениях  $19 \text{ МН/м}^2$  (1) и  $22 \text{ МН/м}^2$  (2), а также упрочненного ПВХ при напряжении  $42 \text{ МН/м}^2$  (3).

Влияние состава матрицы на механизмы деформации наиболее наглядно можно показать на примере смесей УПС с ПФО. Смесь УПС с ПС представляет собой просто разбавленный УПС, поэтому она деформируется исключительно по механизму мультиплетного крейзования. При смешении УПС с ПФО, однако, образуется значительно более податливая матрица, поэтому ее деформация сопровождается как образованием крейзов, так и сдвиговой текучестью [21]. Поскольку оба механизма оказывают значительное воздействие друг на друга, как следует из данных рис. 14.2, то общий отклик системы на приложенное напряжение, вызывающее ползучесть, не является простой суммой вкладов обоих механизмов при условии, что они действуют независимо. При увеличении содержания ПФО кинетика крейзования постепенно уступает место кинетике сдвиговой текучести.

Рассмотренные количественные исследования механизмов деформации при растяжении помогают лучше понять проблему упрочнения пла-



стиков каучуками. Изотропный полистирол представляет собой хрупкий полимер при комнатной температуре при всех представляющих практический интерес скоростях деформации, поэтому роль частиц каучука заключается в стимулировании образования и роста крейзов, которые способны вызвать в полимере процессы течения, а не разрушения. До некоторой степени те же соображения справедливы и для поли(стирол-со-акрилонитрила): АБС в известном отношении является просто улучшенным типом УПС. Жесткий ПВХ и полипропилен не относятся к той же категории полимеров. При низких скоростях деформации эти полимеры проявляют податливость и не нуждаются в упрочнении. Однако при высоких скоростях деформации и при низких температурах как ПВХ, так и ПП являются хрупкими. Склонность к хрупкому разрушению особенно ясно обнаруживается при испытаниях на ударную прочность образцов с надрезом, поэтому введение в эти полимеры частиц каучука преследует цель подавления этой нежелательной тенденции. Условия, при которых в полипропилене происходит переход от податливого типа разрушения к хрупкому, обычно соответствуют условиям, при которых в упрочненном каучуками полипропилене наблюдается переход от податливого типа разрушения к возникновению множества крейзов. Эксперименты, проведенные на АБС, показывают, каким образом изменяется механизм деформации при возрастании ее скорости.

Любой фактор, оказывающий влияние на скорость ползучести, вероятно, по-разному влияет на образование крейзов и на сдвиговую текучесть и, таким образом, изменяет соотношение между двумя механизмами, увеличивая или уменьшая вклад образования крейзов в общую деформацию. Известно, что свойства пластиков, упрочненных каучуками, зависят от следующих факторов: 1) предыстории нагружения; 2) деформации; 3) температуры; 4) объема фазы каучука; 5) состава матрицы; 6) молекулярной ориентации; 7) степени взаимодействия растущих крейзов с полосами сдвига. Метод измерения деформации объема дает удовлетворительную количественную основу для изучения этих факторов и для более полного понимания процесса упрочнения полимеров каучуками.

## В. Свойства полимеров, содержащих крейзы

Исследование механизмов деформации упрочненных пластиков имеет важное практическое и теоретическое значение. Крейзы представляют собой поры, легко доступные газам и жидкостям, в то время как сдвиговая текучесть практически не влияет на такое свойство полимеров, как проницаемость. По этой причине предпочтительно, чтобы материалы, используемые для упаковки, особенно, например, для контейнеров с насыщенными углекислым газом напитками, деформировались бы по механизму сдвиговой текучести, а не крейзования. В некоторых практических приложениях определенную проблему представляет само по себе изменение цвета или прозрачности материала, возникающее

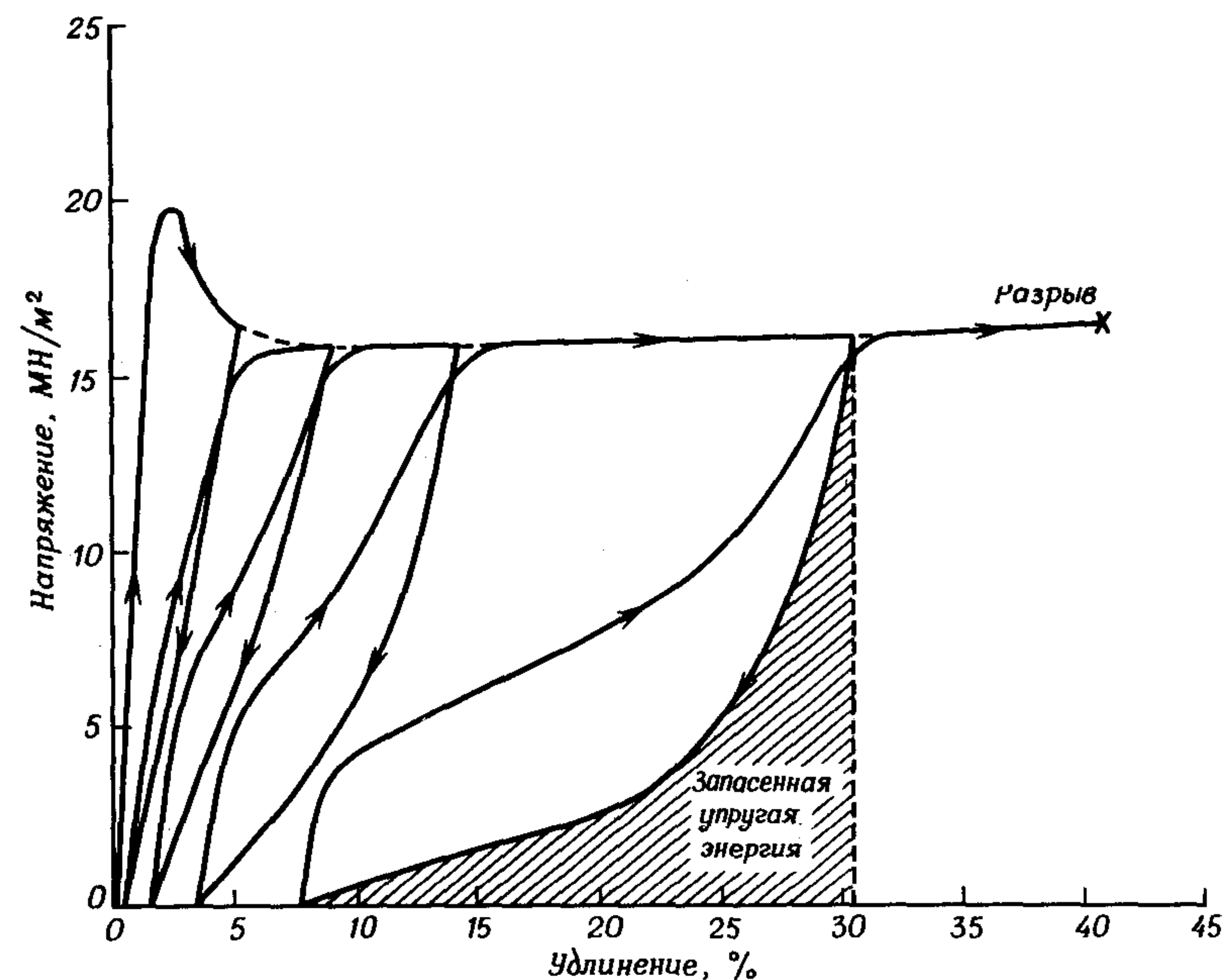


Рис. 14.10. Кривая напряжение — деформация при циклическом нагружении ударопрочного полистирола при 21°C, показывающая увеличение запасенной и рассеянной энергии в результате образования крейзов.

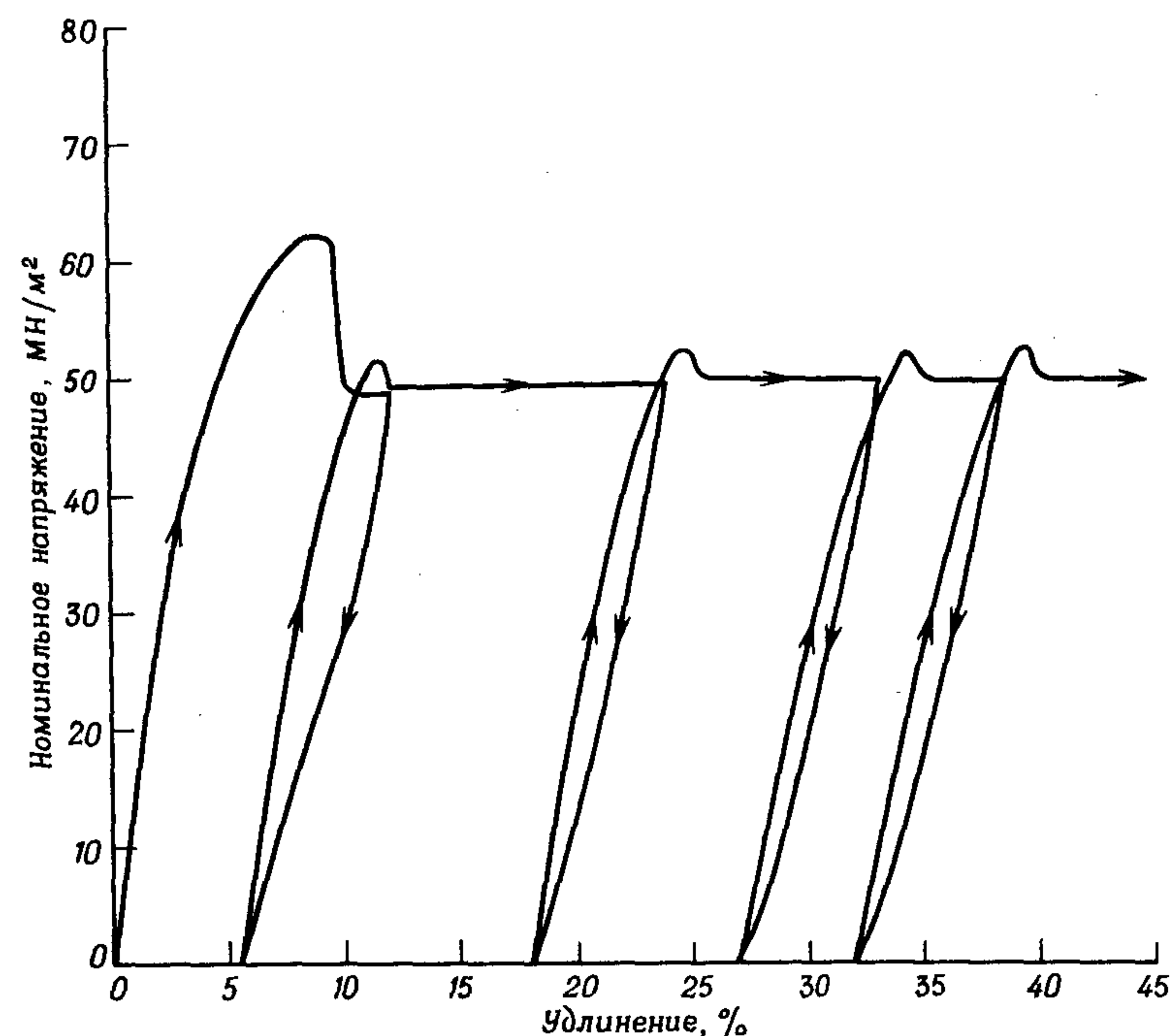


Рис. 14.11. Кривая напряжение — деформация при циклическом нагружении поликарбоната при 21°C. Шейка возникла в образце при удлинении 8%, выше которого истинное напряжение в шейке было приблизительно на 70% больше, чем номинальное напряжение.



в результате побеления образца под нагрузкой. Однако более общее и существенное значение имеют изменения механических свойств. Крейзы обладают значительно более низким модулем, чем исходный полимер в объеме, и проявляют значительно больший механический гистерезис. Об этих свойствах можно судить по кривым напряжение—деформация (рис. 14.10), полученным для УПС при циклических испытаниях [11]. По мере вытяжки образца секущий модуль

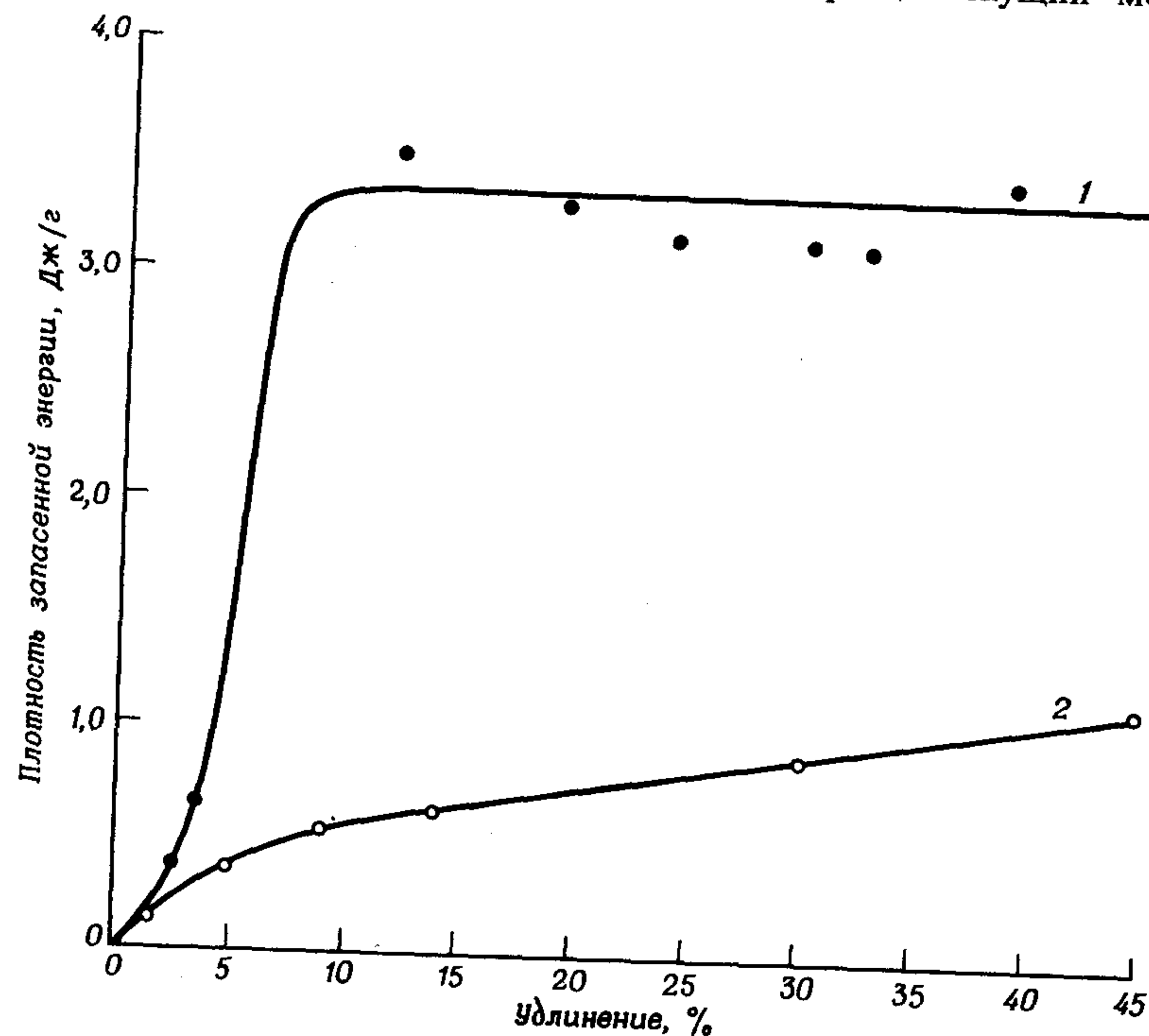


Рис. 14.12. Рассчитанные значения плотности запасенной упругой энергии в зависимости от удлинения в поликарбонате (1) в области шейки и в ударопрочном полистироле (2).

уменьшается, а размеры петли гистерезиса возрастают. Существует строгое подобие между свойствами образца УПС с большим количеством крейзов и свойствами единичного крейза [12]. Кривые напряжение—деформация при циклическом нагружении поликарбоната, показанные на рис. 14.11, представляют собой полную противоположность аналогичным кривым для УПС: поликарбонат не обнаруживает сколько-нибудь значительного изменения свойств при увеличении деформации. После достижения предела текучести наблюдается образование шейки, которая распространяется на всю измеряемую длину образца.

Кривые напряжение—деформация, полученные при циклическом нагружении, показывают, что запасенная упругая энергия в образцах УПС возрастает с увеличением деформации за точкой предела текучести. Связь между запасенной упругой энергией и деформацией как для УПС, так и для поликарбоната показана на рис. 14.12. Чрезвычайно важно иметь в виду разницу между этими двумя типами кривых при обсуждении разрушения в сильно деформированных при вытяжке образцах, так как именно упругая энергия деформации представляет собой движущую силу при распространении трещины. Эта проблема обсуждается в разд. V, А.

#### IV. МЕХАНИКА РАЗРУШЕНИЯ

В предыдущем разделе были рассмотрены деформация упрочненных каучуками пластиков и механизмы, лежащие в основе упрочнения. Понимание механизмов деформации служит необходимой основой для обсуждения критериев разрушения.

Разрушение полимеров изучают чаще всего, используя методы растяжения при постоянной скорости деформации и различные типы испытаний на ударную прочность. Хотя эти методы легко осуществимы, однако они не всегда столь информативны, как это необходимо. Традиционные методы исследования ударной прочности довольно трудны как в эксплуатационном отношении, так и в отношении интерпретации результатов. В последние годы возник значительный интерес к механике разрушения как к методу решения некоторых проблем, свойственных испытаниям на разрушение. Ниже излагаются основы механики разрушения. Более детальное изложение вопросов, связанных с механикой разрушения, можно найти в книгах [1а, 43].

##### А. Основные положения механики разрушения

Основным положением механики разрушения является предположение о том, что для всех материалов характерно наличие в них различных неоднородностей, трещин и других дефектов даже при отсутствии каких-либо признаков поверхностного повреждения. Под внешней нагрузкой эти врожденные дефекты могут служить зародышами трещин, рост и распространение которых приводит в итоге к разрушению материала. Существование такого рода дефектности можно считать теперь твердо установленным. Проблема заключается только в определении условий, при которых трещина или дефект данных размеров будет разрастаться.

Решение этой задачи было впервые предложено Гриффитом для идеально хрупкого линейно-упругого материала [44], т.е. такого материала, разрушение которого происходит в результате разрыва связей в поверхности трещины, а реакция материала на внешнее напряжение ограничивается только упругой деформацией в соответствии с законом



Гука. Критерий Гриффита для бесконечно малого приращения длины трещины заключается в том, что уменьшение упругой энергии, запасенной в образце, должно быть больше, чем увеличение поверхностной энергии в результате образования новой поверхности. В идеально хрупком материале энергия, затраченная на рост трещины, пропорциональна количеству разрушенных связей и, следовательно, площади вновь образующейся поверхности. Для относительно толстой и широкой пластины с центральной трещиной длины  $a$  критерий Гриффита равенства энергий предсказывает катастрофическое разрушение, когда напряжение  $\sigma$  достигнет критического значения  $\sigma_{кр}$ , определяемого выражением

$$\sigma_{кр}^2 = 2E\gamma/\pi a(1 - \mu^2) \quad \text{при плоскостной деформации} \quad (5)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $\gamma$  — энергия, затраченная на образование единицы площади новой поверхности.

Последующими исследованиями было показано, что идеально хрупкое разрушение тел наблюдается чрезвычайно редко. Обычно распространение трещины сопровождается развитием пластической или вязкоупругой деформации в зоне ее вершины. Критерий Гриффита может быть использован и в этом случае при условии, что общая энергия, затраченная на развитие трещины, прямо пропорциональна площади поверхности разрушения и не зависит от геометрии образца. При этом, конечно, необходимо включить в определение  $\gamma$  член, выражающий работу пластической деформации. На практике сопротивление материала разрушению выражают, используя понятие о критической скорости высвобождения энергии. Эту критическую скорость обозначают символом  $\mathcal{G}_{IC}$  и измеряют в джоулях на квадратный метр поверхности трещины. Поскольку разрушение сопровождается образованием двух поверхностей, то  $\mathcal{G}_{IC}$  равна  $2\gamma$ . Модифицированный критерий Гриффита принимает вид

$$\sigma_{кр}^2 = E\mathcal{G}_{IC}/\pi a(1 - \mu^2) \quad \text{при плоскостной деформации} \quad (6)$$

Это уравнение — основа линейно-упругой механики разрушения (ЛУМР) [linear elastic fracture mechanics (LEFM)]. Оно получено в предположении, что  $\mathcal{G}_{IC}$  является свойством материала и не зависит от геометрии образца и предыстории нагружения. Хотя некоторые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что  $\mathcal{G}_{IC}$  нельзя назвать параметром материала в строгом смысле слова [45], тем не менее при отсутствии удовлетворительной альтернативы эти предположения можно считать вполне приемлемыми для практического использования. Подход ЛУМР не дает удовлетворительных результатов при разрушении, сопровождающемся образованием вокруг вершины растущей трещины зоны пластичности больших размеров.

Представления и математический аппарат, развитые для линейно-упругих материалов, можно перенести на материалы с нелинейно-упру-

гими свойствами, несколько их модифицировав. В случае линейных материалов имеется возможность рассчитать скорость высвобождения энергии при деформации, используя закон Гука. Для материалов, не подчиняющихся закону Гука, в общем случае необходимо экспериментально измерить изменение запасенной упругой энергии  $U$  в зависимости от длины трещины  $a$ . Вместо  $\mathcal{G}_{IC}$  для критической скорости высвобождения запасенной энергии вводится символ  $\mathcal{F}_{IC}$ . Физики, занимающиеся исследованием каучуков, для той же самой величины используют символ  $\mathcal{T}$  (энергия раздира). Условие распространения трещины в материалах с нелинейно-упругими свойствами является более общей формой критерия энергетического баланса и может быть записано следующим образом:

$$-\partial U/\partial a \geq \mathcal{F}_{IC}, \quad (7)$$

которое переходит в уравнение (6) для линейного материала. Нелинейно-упругая механика разрушения была с успехом использована для исследования сопротивления раздиру резин.

Распространение механики разрушения на материалы, разрушение которых сопровождается значительной пластической деформацией, представляет значительные трудности как в практическом, так и в теоретическом отношении. В общем случае условия распространения трещины уже невозможно охарактеризовать одним параметром. Тем не менее такие попытки предпринимались. Для характеристики процесса разрушения были предложены два параметра: *смещение раскрытия трещины* [the crack opening displacement (COD)], обозначаемое символом  $\delta$ , и *обобщенная скорость высвобождения энергии при деформации*  $\mathcal{F}$ . Тогда альтернативными критериями для начала роста трещины в податливом материале могут быть следующие: а)  $\delta$  достигает своего критического значения  $\delta_{кр}$  или б)  $\mathcal{F}$  достигает своего критического значения  $\mathcal{F}_{IC}$ . Прежде чем пытаться использовать эти критерии, необходимо удостовериться в их справедливости экспериментальным путем. При определенных условиях ни один из критериев неприменим. Например, аппарат механики пластического разрушения неприменим к анализу образца, если зона текучести занимает всю площадь его поперечного сечения.

Измерения  $\mathcal{G}_{IC}$  проведены на образцах различного типа, имевших трещину известной длины с острыми краями. Наиболее простым типом образца является плоская пластина с центральной плоскостной трещиной. Такой образец доводят до разрушения, прикладывая к нему возрастающее растягивающее усилие, и величину  $\mathcal{G}_{IC}$  рассчитывают по уравнению (6). Вместо центральной трещины образец может иметь одну боковую трещину или две трещины одинаковой длины на противоположных сторонах. Часто используют образцы и другой геометрии, например в виде консольных балок. Применяют также образцы для измерений на раскалывание клином, на изгиб по трехточечной схеме,



а также на растяжение. Вообще говоря, для каждого из этих образцов  $\partial U/\partial a$  может быть рассчитана на основе теории упругости. Практически, однако, предпочтение обычно отдают экспериментальному определению  $\partial U/\partial a$ . Аналогичные методики используют и для определения  $\mathcal{F}_{IC}$ .

Для плоских образцов, описанных выше, скорость высвобождения энергии при деформации  $-\partial U/\partial a$  повышается с увеличением длины трещины  $a$ , поэтому скорость роста трещины обычно возрастает по мере ее развития. Для образцов другого типа, например консольных балок,  $-\partial U/\partial a$  сначала возрастает, а затем снижается вследствие уменьшения общей энергии деформации образца. Если скорость высвобождения энергии при деформации уменьшается ниже критического значения  $\mathcal{G}_{IC}$  (или  $\mathcal{F}_{IC}$ ), рост трещины прекращается. Для того чтобы поддерживать развитие трещины, необходима дополнительная энергия.

## Б. Применение механики разрушения к пластикам, упрочненным каучуками

При определенных условиях, особенно при низких температурах, пластики, упрочненные каучуками, достаточно хрупки, что позволяет корректно проводить измерение  $\mathcal{G}_{IC}$ : процессы текучести очень ограничены и проявляются в виде одиночных крейзов или очень малой области побеления под напряжением в зоне вершины трещины. При комнатной температуре зона текучести значительно возрастает и аппарат ЛУМР уже становится непригодным для расчетов, поэтому исследователь оказывается перед выбором между использованием аппарата механики пластического разрушения или полным отказом от анализа с помощью методов механики разрушения. Несмотря на все трудности, методы механики разрушения были использованы при исследовании ряда модифицированных каучуками пластиков, при этом о факторах, оказывающих влияние на стойкость материала к разрушению, было получено больше количественной информации, чем за все время предварительных исследований. В большинстве случаев измеряли параметр  $\mathcal{G}_{IC}$ , хотя образцы, подвергающиеся значительному побелению под нагрузкой, правильнее характеризовать параметром  $\mathcal{F}_{IC}$ .

### 1. Объем каучуковой фазы

Одним из очевидных важных факторов, определяющих стойкость к разрушению упрочненных каучуками полимеров, является объемная доля каучука  $\phi_2$ . Необходимо четко различать разницу между содержанием каучука, которое совпадает с концентрацией полибутадиена (или другого каучука) в материале, и объемной долей каучука  $\phi_2$ , которая включает как сам каучук, так и окклюдированные частицами каучука включения твердой фазы. Тот факт, что  $\phi_2$  может в несколько раз превышать содержание каучука, иллюстрируется на рис. 14.1.

На рис. 14.13 показана связь между  $\phi_2$  и  $\mathcal{G}_{IC}$  для ряда эпоксидных смол [19]. Все исследованные материалы содержали 8,7% бутадиен-акрилонитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами (БАК), однако состав и условия отверждения смол варьировали таким образом, чтобы степень фазового разделения различалась в широких

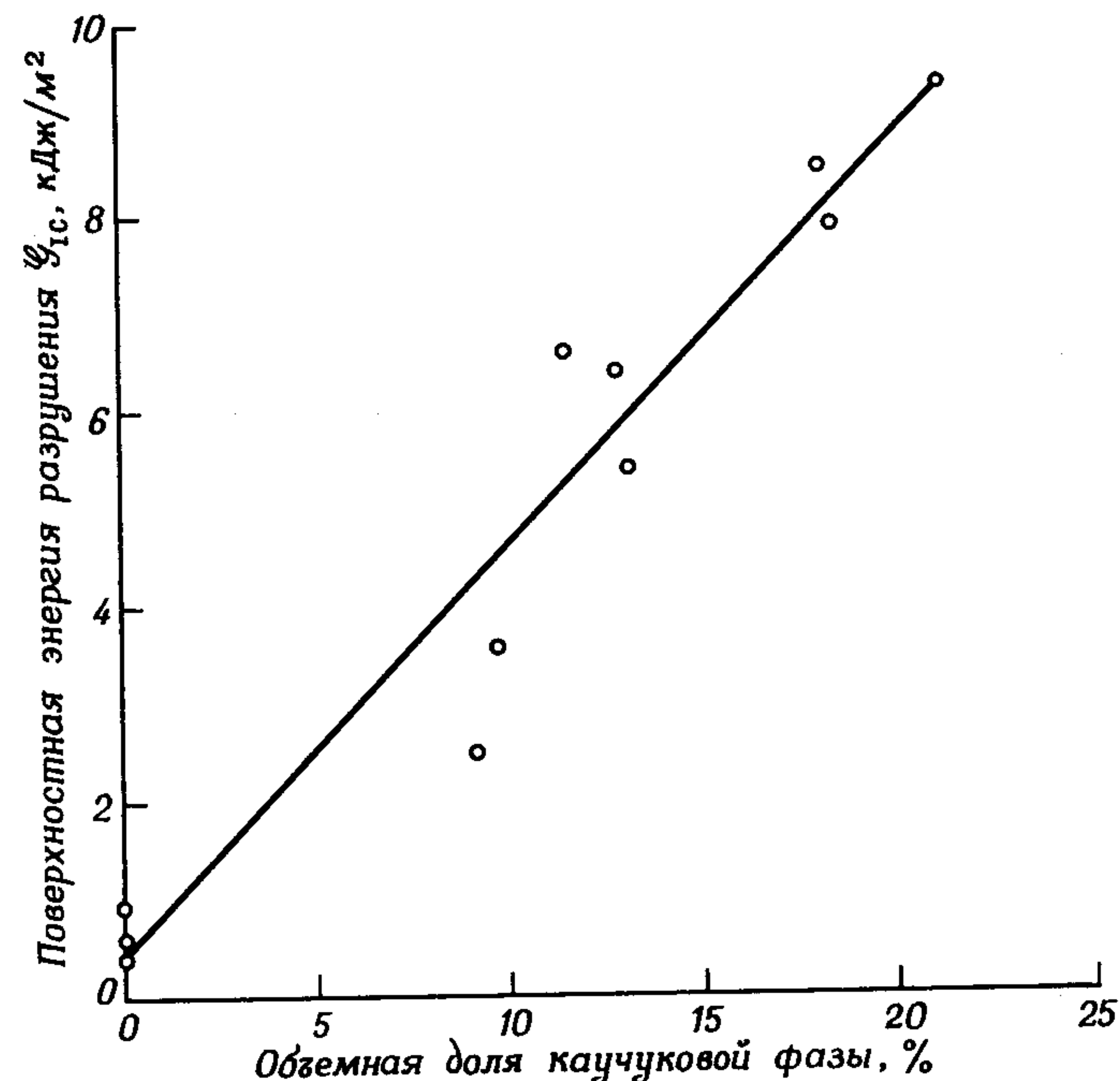


Рис. 14.13. Зависимость стойкости к разрушению от объемной доли каучуковой фазы в эпоксидной смоле, содержащей 8,7% бутадиен-акрилонитрильного каучука с карбоксильными концевыми группами [19].

пределах. В быстро отвержденных составах удавалось полностью предотвратить фазовое разделение, в то время как при медленном отверждении составов выделение каучука в отдельную фазу сопровождалось также окклюдированием эпоксидной смолы. Приведенные данные отчетливо показывают, что с помощью малых количеств каучука, введенных надлежащим образом в структуру полимера, можно увеличить его ударную прочность почти на порядок величины. Бэском и др. [46] получили аналогичные результаты, исследуя эпоксидные смолы, которые содержали различные количества БАК, а Кобаяши и Брутман [47] подтвердили их в экспериментах с полимерами на основе акрилонитрила, метакрилата, бутадиена и стирола (АМБС), содержащими 0—16% полибутадиена.



## 2. Скорость роста трещины

В экспериментах со стеклообразными полимерами, особенно с ПС и ПММА, показано, что величина  $\mathcal{G}_{IC}$  имеет не одно значение, а меняется с изменением скорости роста трещины  $\dot{a}$ . Исследуя ПММА с позиций

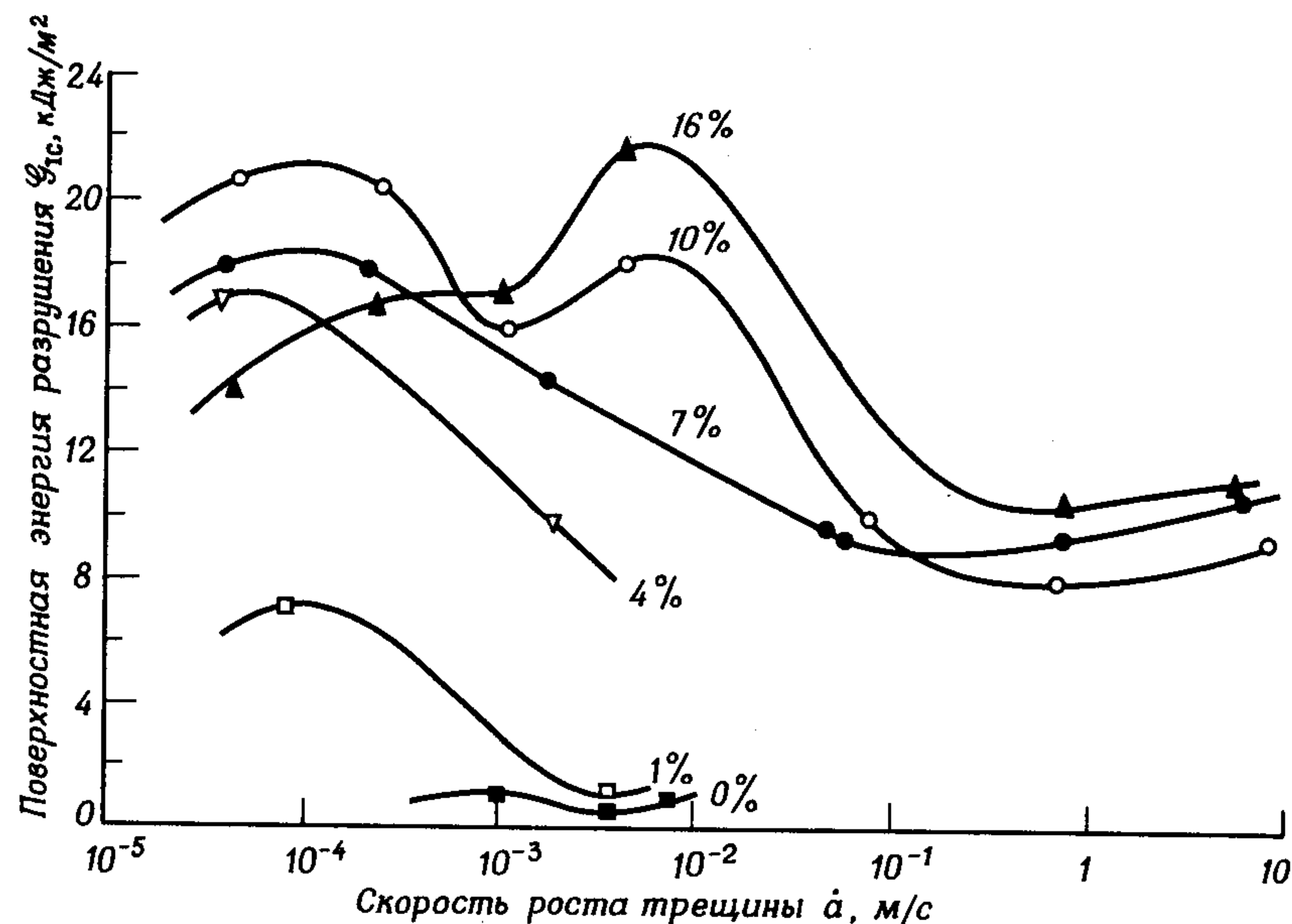


Рис. 14.14. Зависимость стойкости к разрушению от скорости роста трещины в АМБС-пластиках, содержащих различное количество (0—16%) каучука [47].

механики разрушения, Брутман и Кобаяши установили, что  $\mathcal{G}_{IC}$  возрастает с увеличением  $a$  до максимума при скорости 7 см/с и затем резко уменьшается. Аналогичный максимум наблюдали при 20 м/с. Оба максимума авторы отождествили с вязкоупругими процессами в стеклообразном полимере [48]. Аналогичные изменения претерпевает и  $\mathcal{G}_{IC}$  (или более правильно  $\mathcal{F}_{IC}$ ) в пластиках, упрочненных каучуками. Это хорошо иллюстрируют результаты (рис. 14.14) исследования АМБС-пластиков, полученные Брутманом и Кобаяши [47]. Максимумы на кривых, так же как и в чистом ПММА, имеют, по-видимому, вязкоупругое происхождение, однако нет достаточных оснований считать этот вопрос окончательно решенным. Все кривые проходят через минимум при скорости около 1 м/с, но даже при этой скорости модифицированные материалы значительно прочнее, чем исходные. Уменьшение ударной прочности с увеличением скорости роста трещины означает, конечно, что трещина ускоряет рост, встречая меньшее сопротивление материала.

## 3. Реакции связей

Хорошо известно, что ударная прочность металла выше, если измерения проводятся на тонких образцах по сравнению с толстыми. Аналогичное явление отмечено и для податливых полимеров (см. рис. 14.3). Этот эффект обычно связывают с изменением условий нагружения при переходе от тонких к толстым образцам: в тонкой пластинке, подвергнутой растягивающим нагрузкам, напряжение, действующее в направлении толщины образца, равно нулю, в то время как в толстой пластинке в направлении толщины возникает ощутимое растягивающее напряжение в малом объеме материала вблизи основания надреза или трещины. В толстом образце материал в окрестностях надреза подвержен воздействию в направлении толщины (вследствие сжатия окружающего материала), поэтому в центральной части образца возникает плоскостная деформация.

Поскольку текучесть зависит от разности между главными напряжениями, то возрастание составляющей напряжения в направлении толщины образца должно привести к подавлению сдвиговой текучести. Для проявления текучести к образцу необходимо прикладывать более высокие растягивающие усилия. При этом напряжения, вызывающие разрушение образца, увеличиваются не в той же степени и суммарный эффект реакции связей заключается в ускорении хрупкого разрушения. Следует ожидать, что в пластиках, модифицированных каучуками, реакции связей увеличивают напряжение, необходимое для инициирования текучести без соответствующего увеличения критического напряжения крейзования, поэтому в смесях ПВХ—АБС или ПФО—УПС, которые в обычных условиях деформируются преимущественно по механизму сдвиговой текучести, может произойти переход к механизму мультиплетного крейзования. В то же время следует ожидать, что увеличение толщины образца или уменьшение радиуса надреза не повлияет на сопротивление разрушению УПС, деформация которого развивается главным образом по механизму мультиплетного крейзования, так как крейзование само происходит при плоскостной деформации.

С точки зрения рассмотренного анализа несколько неожиданными выглядят результаты, полученные Парвином и Вильямсом [49] в опытах с листовыми образцами УПС. Эти авторы нашли, что образцы УПС, содержавшие 4% каучука, в определенных условиях не обнаруживают эффекта упрочнения. При испытании толстых образцов, имевших поверхностную трещину с острыми краями, вследствие сильной реакции связей, возникающей в образцах такого типа, наблюдали снижение  $\mathcal{G}_{IC}$  до уровня, характерного для полистирола. При испытании тех же образцов с одним боковым надрезом были получены совершенно другие результаты. При температурах выше  $-60^\circ\text{C}$  вокруг надреза наблюдали достаточно интенсивное образование крейзов, что делало невозможным применение метода ЛУМР.



## V. ПОВЕДЕНИЕ ПРИ РАСТЯГИВАЮЩЕМ И УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ

Исследования механизма деформации и разрушения с помощью электронной микроскопии, ползучести и методами механики разрушения имеют огромное значение для понимания и интерпретации результатов испытаний при растягивающем и ударном нагружении. Ценность этого подхода еще более увеличивается благодаря тому факту, что тот же анализ можно распространить на поведение упрочненных каучуками пластиков в условиях эксплуатации.

### A. Свойства при растяжении

Упрочненные каучуками пластики, будучи подвергнуты одноосному растяжению при стандартных испытаниях при комнатной температуре, обнаруживают предел текучести примерно при 5%-ной деформации и высокие удлинения, предшествующие разрушению. Типичные удлинения при разрыве составляют от 10 до 70%. Хотя для многих упрочненных пластиков кривые напряжение—деформация могут быть очень сходными, тем не менее в поведении пластиков при растяжении имеются существенные различия, которые возникают вследствие разницы в механизмах деформации.

Сравнение свойств УПС и АБС служит хорошей иллюстрацией этого утверждения. При растяжении изотропных образцов УПС не обнаружено существенного изменения площади поперечного сечения при удлинениях, превосходящих их предел текучести вплоть до разрушения. Образование шейки не происходит вследствие незначительной роли сдвиговой текучести: преобладающим механизмом деформации является образование крейзов. В то же время основной вклад в деформацию растяжения АБС дает сдвиговая текучесть, в результате чего сразу же после достижения предела текучести образуется шейка. Повышенное напряжение в шейке ускоряет деформацию сдвига в этой области и тем самым вызывает интенсивное побеление образца. Остающиеся части образца практически не подвергаются изменениям. Полное разрушение происходит в результате разрыва образца в области шейки при значительно меньшем общем удлинении, чем в сравнимых образцах УПС. По этой же причине удлинение при разрыве не является надежной характеристикой, по которой можно судить об ударной прочности АБС-пластиков. Парадоксально то, что увеличение скорости деформации может привести к росту деформации при разрушении вследствие появления наряду со сдвиговым механизмом также механизма мультисетчатого крейзования (см. разд. III, Б), в результате чего шейка либо вообще не образуется, либо ее развитие замедляется.

Повышение температуры и ориентирование макромолекул способствуют увеличению доли сдвиговой текучести в деформации УПС при растяжении. При температурах, превышающих 60°C, свойства УПС ана-

логичны свойствам АБС при комнатной температуре: при деформации выше предела текучести развивается шейка. Образцы УПС в виде брусков, полученные методом литья под давлением, деформируются через шейку и при комнатной температуре, если условия формования выбраны таким образом, что в поверхностных слоях брусков возникает максимальная степень молекулярной ориентации.

В тщательно приготовленных образцах, не имеющих поверхностных дефектов, полное разрушение достаточно воспроизводимо и происходит при высоких деформациях. Распространение трещины в материале, побелевшем под напряжением, заключается в вытягивании и последующей релаксации большого числа крейзов в области вершины трещины. На это расходуется большое количество энергии вследствие высокого механического гистерезиса полимерных тяжей, находящихся в крейзах. Кроме того, энергия может поглощаться и в процессе образования новых крейзов. Как показано в разд. IV, А, движущей силой распространения трещины является упругая энергия, запасенная в материале, окружающем вершину трещины. Обычно плотность запасенной энергии возрастает вследствие увеличения напряжения; это положение является основой теории Гриффита и применимо в равной степени к материалам с нелинейно-упругими свойствами. Однако из данных рис. 14.10 и 14.12 видно, что УПС растягивается почти при постоянном напряжении, а запасенная упругая энергия возрастает в результате того, что плотно расположенные крейзы увеличивают обратимую деформацию материала.

### Б. Испытания на ударную прочность образцов с надрезом

Наиболее широкое распространение для измерения ударной прочности модифицированных каучуками пластиков получили методы Шарпи и Изода, схематически показанные на рис. 14.15. Методы в основном сходны и различаются лишь деталями: в обоих методах измеряется энергия, сообщаемая маятником стандартному образцу в виде бруска в процессе его разрушения при изгибе. Стандартные образцы имеют надрез с закруглением, что делает их непригодными для анализа методами механики разрушения; тем не менее методы ЛУМР были с определенным успехом применены для исследования образцов ПС и ПММА, которые имели надрез, сделанный бритвой [50—52]. Эксперименты проводили преимущественно методом Шарпи, поскольку в методе Изода вблизи надреза в образце, помещенном в зажим, возникает неконтролируемая концентрация напряжений.

В методе Шарпи образец помещают на две опоры и подвергают деформации на изгиб в средней точке между опорами с относительно высокой скоростью. При хрупком разрушении маятник деформирует образец упруго до тех пор, пока от надреза не начнет расти трещина. После достижения этого момента трещина продолжает расти за счет накопленной упругой энергии, и маятник более не сообщает образцу до-



полнительной энергии. Ударная прочность  $I$ , измеряемая общей энергией, перешедшей от маятника, поэтому равна максимальному значению  $U_{кр}$  запасенной энергии. Более точно,  $I$  представляет собой сумму

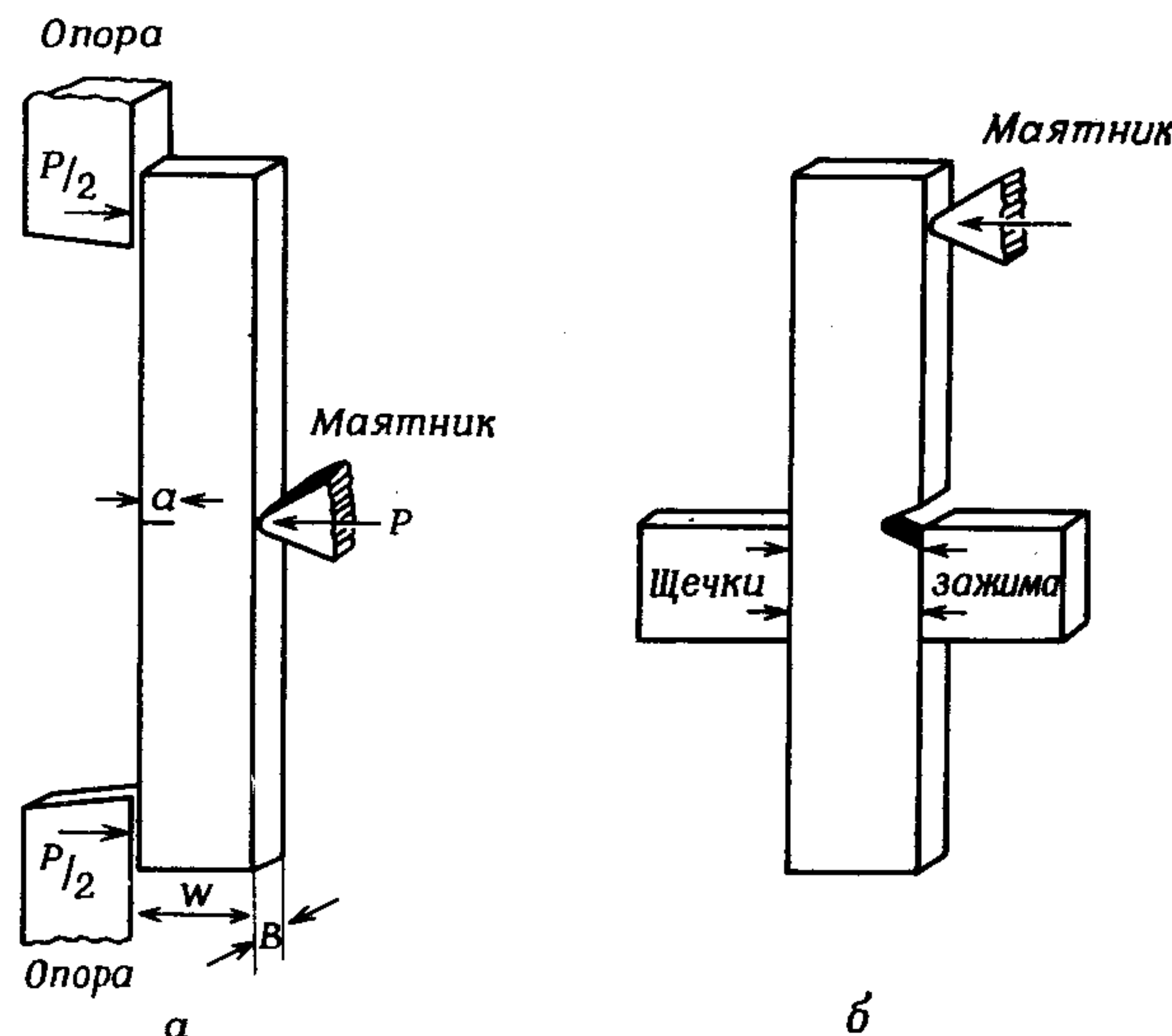


Рис. 14.15. Схематическое изображение измерения ударной прочности методом Шарпи (а) образца, имеющего надрез бритвой, и методом Изода (б) стандартного образца с закругленным надрезом.

$U_{кр}$  и  $U_{кин}$  — кинетической энергии образца в момент зарождения трещины [51]. Следовательно, условие распространения трещины можно записать как

$$I - U_{кин} = U_{кр} = BWZ\mathcal{E}_{IC}, \quad (8)$$

где  $B$  — толщина образца,  $W$  — ширина образца,  $Z$  — геометрический фактор, связывающий податливость образца  $C$  с длиной трещины  $a$ . Если маятник давит на образец с силой  $P$  и вызывает деформацию  $\delta$ , то

$$C = \delta/P \quad \text{и} \quad Z = C \frac{d(a/W)}{dC}.$$

Таким образом, при хрупком разрушении ударная прочность определяется геометрией образца и величиной  $\mathcal{E}_{IC}$ , которая характеризует способность материала оказывать сопротивление появлению трещины. При этих условиях  $I$  возрастает линейно с  $BWZ$  и не связана с площадью поверхности разрушения  $B(W - a)$ .

Изложенный выше анализ применим к упрочненным каучуками пластикам при температурах ниже температуры стеклования каучука. При

этих температурах происходит хрупкое разрушение, так как каучук не может выполнять отведенной ему роли, и значения величин  $\mathcal{E}_{IC}$  для ПС и УПС сравнимы. Диссипация вязкоупругой энергии каучуковой фазой вблизи  $T_{ст}$  дает некоторый вклад в вязкость разрушения УПС, но этот эффект сравнительно мал [49].

При температурах, немного превышающих  $T_{ст}$  каучука, способность материала сопротивляться зарождению трещины, выраженная величиной  $\mathcal{E}_{IC}$  начинает возрастать. Частицы каучука способны играть роль концентраторов напряжения, вызывающих под нагрузкой мультиплетное крейзование в основании надреза, о чем можно судить по наличию области побеления материала на поверхности разрушения в этой зоне. Как отмечено выше, чрезвычайно сильные реакции связей в образцах большого размера могут подавить образование области побеления под напряжением, но это условие осуществляется сравнительно редко. После того как трещина начинает распространяться, побеления под нагрузкой более не происходит. Поверхность разрушения, удаленная от надреза, по внешнему виду чрезвычайно шероховата и нерегулярна, что характерно для хрупкого разрушения при быстром распространении трещины. Такого поведения материала следует ожидать, если  $\mathcal{E}_{IC}$  резко уменьшается при увеличении скорости роста трещины.

При температуре, значительно превосходящей температуру стеклования каучука, наблюдается дальнейшее изменение поведения при разрушении. Энергию, поглощенную при ударном воздействии, больше нельзя выразить уравнением (8). В этом случае ударная прочность пропорциональна величине связанной площади (площади бруска за вычетом площади надреза)

$$I = B(W - a)\mathcal{F}_{IC}. \quad (9)$$

Область побеления под напряжением распространяется на всю поверхность разрушения, свидетельствуя о том, что значительные количества энергии поглощаются в результате мультиплетного крейзования на протяжении всего процесса разрушения, а не только на начальной стадии. Усложнение уравнения (9) состоит в том, что  $\mathcal{F}_{IC}$  не снижается резко с увеличением скорости роста трещины, как это наблюдается для  $\mathcal{E}_{IC}$  при низких температурах. Благодаря увеличению стойкости к разрушению с ростом температуры упругая энергия, запасаемая в образце к моменту начала роста трещины, более не достаточна для поддержания разрастания трещины: если дополнительная энергия от маятника более не подводится к образцу, то рост трещины замедляется и в конце концов прекращается. Ясно, что способность материала тормозить и останавливать распространение трещины чрезвычайно важна в практическом отношении.

Из рис. 14.16 видно изменение способности УПС оказывать сопротивление разрушению с изменением температуры. Эксперименты по определению ударной прочности показывают, что другие пластики, упрочненные каучуками, ведут себя сходным образом [1а, 53]. Можно



выделить три отчетливые температурные области, соответствующие разным типам прочностных характеристик.

I. *Низкие температуры.* В образцах не наблюдается побеления под напряжением. Ударная прочность определяется по уравнению (8).  $\mathcal{G}_{IC}$  мало. Полностью хрупкое разрушение.

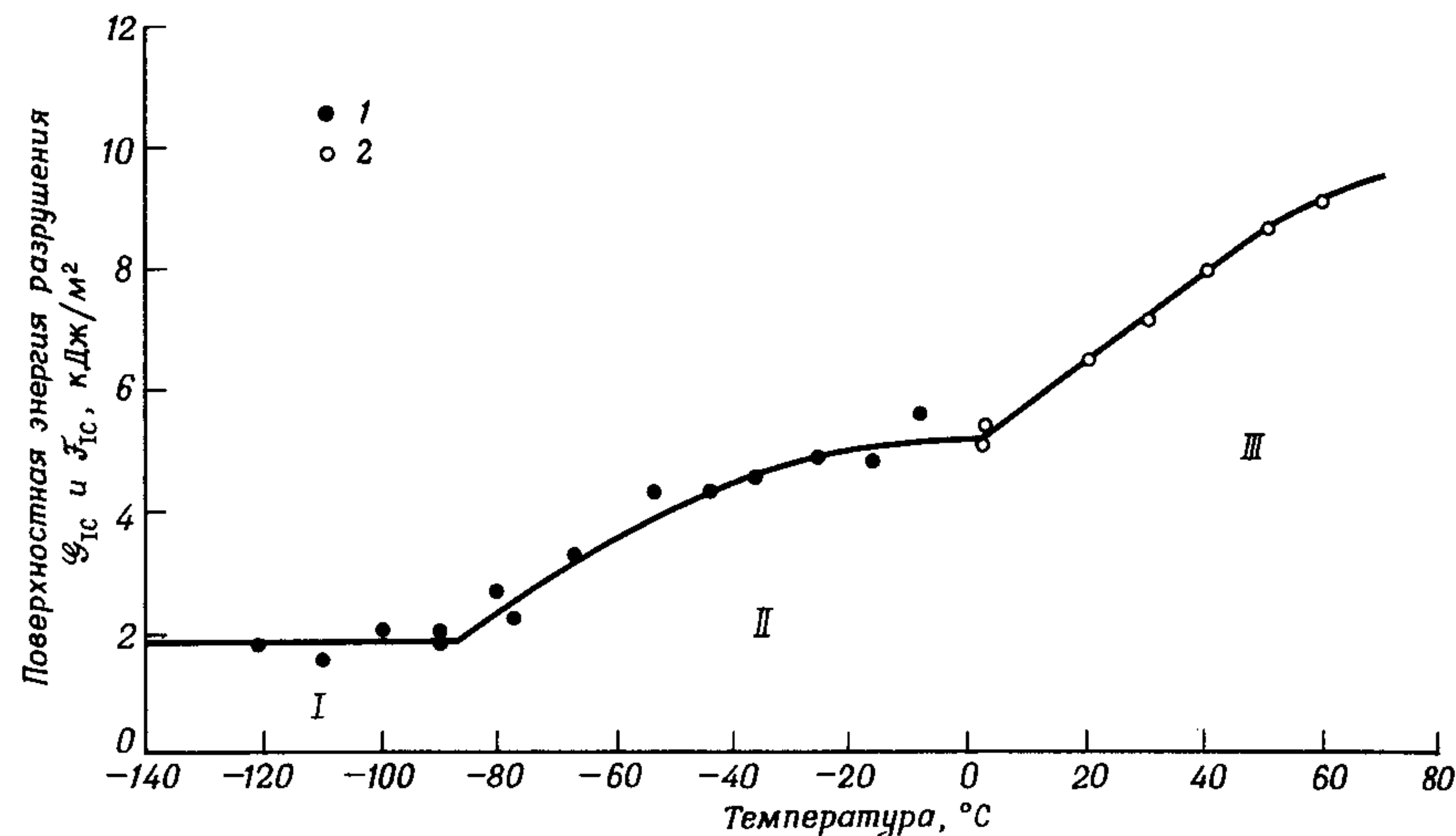


Рис. 14.16. Зависимость сопротивления разрушению УПС от температуры.

1)  $\mathcal{G}_{IC}$  рассчитана по уравнению (8); 2)  $\mathcal{F}_{IC}$  рассчитана по уравнению (9).

II. *Промежуточные температуры.* Происходит побеление образца под напряжением вокруг основания надреза, при этом площадь побеления увеличивается с ростом температуры. Ударная прочность определяется по уравнению (8).  $\mathcal{G}_{IC}$  в начале роста трещины возрастает с температурой, как показано на рис. 14.16, но затем резко падает с увеличением скорости роста трещины, поэтому сопротивление быстрому распространению трещины очень мало.

III. *Высокие температуры.* Побеление образца под напряжением наблюдается по всей площади поверхности разрушения. Ударная прочность определяется по формуле (9).  $\mathcal{F}_{IC}$  возрастает с температурой. Возможны условия, при которых рост трещины прекращается.

Изменения при переходе от температурной области I к температурной области II, очевидно, связаны с температурой стеклования каучука, выше которой возможна реализация механизма деформации, связанного с образованием большого числа крейзов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению скорости образования крейзов, в результате которого область побеления распространяется от основания надреза на большую площадь поверхности. Увеличение  $\mathcal{F}_{IC}$  с температурой в температурной области III может быть также объяснено воз-

растанием скорости образования крейзов и, возможно, сдвиговой текучестью при высоких температурах.

Наиболее существенная черта температурной области II — уменьшение  $\mathcal{G}_{IC}$  при увеличении скорости роста трещины. Это уменьшение, по-видимому, является еще одним следствием процесса стеклования каучуковой фазы. Наблюдаемый модуль каучука зависит от времени эксперимента. При малых временах воздействия или (что эквивалентно) при высоких скоростях роста трещины модуль каучука сравним с модулем стеклообразного полимера, и поэтому каучук недостаточно эффективно инициирует зарождение крейзов. В соответствии с принципом температурно-временной суперпозиции при коротких временах воздействия или высоких скоростях роста трещины переход от свойств стекла к свойствам каучука совершается по мере увеличения температуры. При достаточно высоких температурах каучук проявляет каучукоподобные свойства при всех достижимых скоростях развития трещины, поэтому резкого уменьшения  $\mathcal{G}_{IC}$  или  $\mathcal{F}_{IC}$  более не происходит. Это условие, по-видимому, выполняется в температурной области III, как описано выше. Такой анализ объясняет, почему низкая температура стеклования является таким важным свойством каучуковой фазы в полимере, упрочненном каучуком (разд. I). Низкая  $T_{ст}$  способствует увеличению  $\mathcal{G}_{IC}$  при низких температурах, однако этот аспект проблемы относительно несуществен; немногие из потребителей интересуются ударной прочностью при  $-80^\circ\text{C}$ . Основной причиной, по которой предпочтение отдают полибутадиену,  $T_{ст}$  которого составляет  $-90^\circ\text{C}$ , а не сополимеру бутадиена со стиролом в соотношении 75/25 с  $T_{ст}$ , равной  $-50^\circ\text{C}$ , является способность полибутадиена обеспечивать более высокую ударную прочность материала при комнатной температуре, когда скорости развития трещины велики.

В разд. IV,Б подчеркивалось, что  $\mathcal{G}_{IC}$  и  $\mathcal{F}_{IC}$  определяются объемом каучуковой фазы, а также температурой. Результатом снижения  $\phi_2$  и, следовательно, уменьшения  $\mathcal{F}_{IC}$  является смещение температурной области II в область более высоких температур. Трещина может прекратить рост при условии, если скорость высвобождения энергии при деформации меньше  $\mathcal{F}_{IC}$ ; с уменьшением содержания каучука, очевидно, затрудняется выполнение этого условия.

## В. Старение

Под воздействием солнечного света пластики, упрочненные каучуками, обычно становятся чрезвычайно хрупкими. Это явление известно как *старение*. Основной причиной появления хрупких свойств является фотоокисление каучуковой фазы, инициированное ультрафиолетовой составляющей солнечного света. Предпринимались попытки заменить диеновые полимеры, используемые чаще всего для упрочнения пластиков, стойкими к окислительным процессам каучуками, такими, как акрилаты. Однако эти попытки имели лишь ограниченный успех. Полибута-



диен — наиболее подходящий среди упрочняющих каучуков благодаря его  $T_{ст}$  и способности легко вступать в реакции прививки и сшивания со стиролом, метилметакрилатом и другими мономерами.

Окисление вызывает заметные изменения в свойствах каучука: вторичный пик потерь, отвечающий температуре стеклования, заметно уширяется и смещается в область более высоких температур. Чаффар

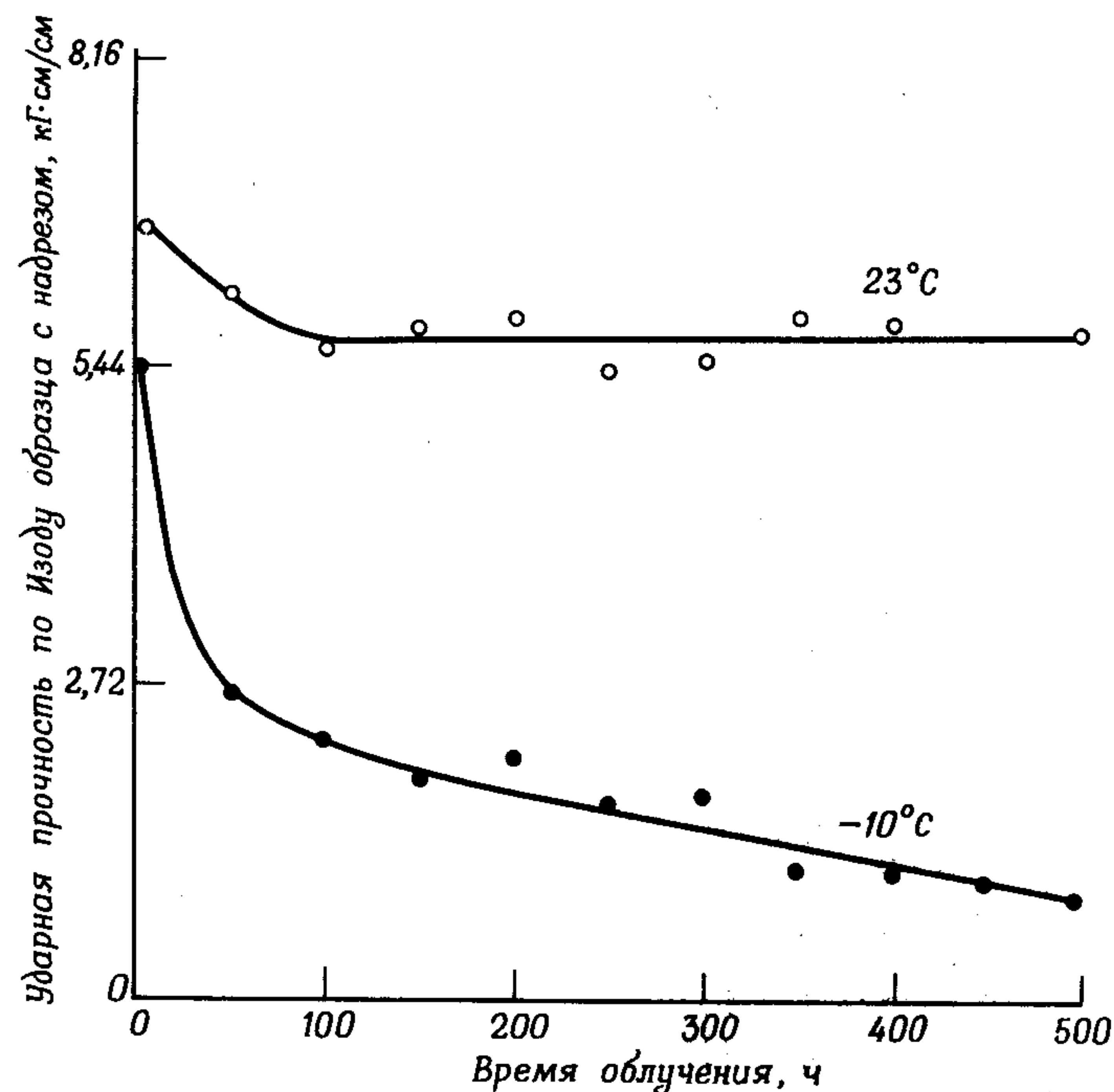


Рис. 14.17. Искусственное старение УПС при облучении ксеноновой лампой: измерение ударной прочности проводили при 23 и  $-10^{\circ}\text{C}$  после облучения ультрафиолетовым светом [56].

и др. [54] облучали УПС в течение 14 ч светом «солнечной» лампы и обнаружили, что пик потерь каучуковой фазы смещается с  $-85$  до  $+20^{\circ}\text{C}$ . Окисленный материал становится исключительно хрупким, что особенно заметно проявляется при измерении его ударной прочности. Однако хрупким становится относительно тонкий поверхностный слой материала [55], и ударная прочность подвергнутого старению образца может быть полностью восстановлена при удалении поверхностного слоя толщиной около 100 мкм.

Влияние старения на свойства при разрушении может быть лучше понято с позиций метода механики разрушения. Окисление понижает

$\mathcal{G}_{IC}$  в поверхностном слое до уровня гомополимера или еще в большей степени. В температурной области II, где ударная прочность связана с уравнением (8), охрупчивание поверхности оказывает воздействие на стойкость к разрушению всего образца. В температурной области III, однако, ударная прочность пропорциональна среднему значению  $\mathcal{F}_{IC}$  по всей поверхности разрушения, и поэтому она оказывается мало зависящей от свойств окисленного поверхностного слоя образца.

Разное поведение образцов при разрушении достаточно хорошо видно из рис. 14.17, на котором показано влияние старения на ударную прочность образцов УПС, измеренную по методу Изода на образцах с надрезом [56]. При  $23^{\circ}\text{C}$  материал находится в температурной области III, и ударная прочность при старении уменьшается очень мало; но при  $-10^{\circ}\text{C}$  материал попадает в температурную область II, в которой наблюдается значительно большее уменьшение ударной прочности при одинаковой степени старения. Это сравнение доказывает, что опыты по старению могут привести к неправильным выводам, если учитываются не все факторы. Испытания при комнатной температуре в рассмотренном примере показывают, что УПС вполне устойчив к старению, в то время как нижняя кривая свидетельствует о довольно быстро протекающем процессе старения. Если материал должен использоваться на открытом воздухе при низких температурах, где он подвергается действию солнечного света, то разница между реальной и кажущейся устойчивостью к старению может иметь серьезные последствия.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В течение последнего десятилетия получили развитие четыре важных метода, имеющих непосредственное отношение к исследованию упрочнения пластиков каучуками. С помощью каждого из этих методов можно получить количественную информацию, что позволяет решать проблему в целом на солидной научной основе. Это следующие методы:

1. *Контрастирование тетраоксидом осмия*, которое дает возможность получать непосредственную количественную информацию о структуре и морфологии, включая размеры частиц, распределение частиц по размерам, размеры субвключений, объемную долю частиц каучука.

2. *Сканирующая электронная микроскопия*, которая позволяет установить положение и длину крейзов и полос сдвига.

3. *Измерения деформации объема*, дающие количественную информацию о скоростях образования крейзов и скоростях сдвиговой текучести и характеризующие вклад каждого из этих механизмов в величину деформации.

4. *Механика разрушения*, которая определяет устойчивость к разрушению через величины  $\mathcal{G}_{IC}$  и  $\mathcal{F}_{IC}$ , дающие более полную количественную характеристику процесса разрушения, чем традиционные методы измерения ударной прочности.



Каждый из перечисленных методов сам по себе помог формированию современных представлений о связи между структурой и свойствами пластиков, упрочненных каучуками. Естественно ожидать значительно большей эффективности исследований при комплексном подходе, подразумевающим координированное использование всех четырех методов, который позволит получить окончательный ответ на нерешенные вопросы и откроет дорогу для разработки новых материалов с улучшенными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1a. Bucknall C.B., Toughened Plastics, Applied Science Publ., London, 1977.
- 1b. Kato K., J. Electron Microsc. (Jpn.), **14**, 220, (1965).
- 1v. Kato K., Polym. Lett., **4**, 35 (1966).
- 1r. Kato K., Polym. Eng. Sci., **7**, 38 (1967).
2. Merz E.H., Claver G.C., Baer M., J. Polym. Sci., **22**, 325 (1956).
3. Bucknall C.B., Smith R.R., Polymer, **6**, 437 (1965).
4. Matsuo M., Polym. Eng. Sci., **9**, 206 (1969).
5. Seward R.J., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 852 (1970).
6. Kambour R.P., Russel R.R., Polymer, **12**, 237 (1971).
7. Beahan P., Thomas A., Bevis M., J. Mater. Sci., **11**, 1207 (1976).
8. Berry J.P., J. Polym. Sci., **50**, 107 (1961).
9. Broutman L.J., McGarry F.J., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 585 (1965).
10. Drioli E., Nicolais L., Ciferri A., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **11**, 3327 (1973).
11. Bucknall C.B., J. Mater. (Amer. Soc. Test Mater.), **4**, 214 (1969).
12. Kambour R.P., Kopp R.W., J. Polym. Sci., A-2, **7**, 183 (1969).
13. Kambour R.P., J. Polym. Sci., A2, 4165 (1964).
14. Lavengood R.E., Nicolais L., Narkis M., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1173 (1973).
15. Bragaw C.G., Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., **99**, 86 (1971).
16. Hagerman E.M., Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., **15**(1), 217 (1974).
17. Hagerman E.M., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2203 (1973).
18. Yoffe E.H., Phil. Mag., **42**, 739 (1951).
19. Yoshii T., PhD Thesis, Cranfield, England (1975).
20. Beahan P., Thomas A., Bevis M., J. Mater. Sci., **11**, 1207 (1976).
21. Bucknall C.B., Clayton D., Keast W.E., J. Mater. Sci., **7**, 1443 (1972).
22. Haward R.N., Mann J., Proc. Roy. Soc. London Ser., A282, 120 (1964).
23. Durst R.R., Griffith R.M., Urbanic A.J., van Essen W.J., Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., **154**, 239 (1976).
24. Barentsen W.M., Heikens D., Polymer, **14**, 579 (1973).
25. Barentsen W.M., Heikens D., Piet P., Polymer, **15**, 119 (1974).
26. Bucknall C.B., Trans. IRI, **39**, 221 (1963).
27. Koiwa S., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1625 (1975).
28. Parsons C.F., Suck E.L., Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., **99**, 340 (1971).
29. Parsons C.F., private communication (1976).
30. Purcell T.O., Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., **13**(1), 699 (1972).
31. Wagner E.R., Robeson L.M., Rubber Chem. Technol., **43**, 1129 (1970).
32. Freeguard G.F., Brit. Polym. J., **6**, 205 (1974).
33. Beach B.M., Kambour R.P., Shultz A.R., Polym. Lett., **12**, 247 (1974).
34. Grancio M.R., Polym. Eng. Sci., **12**, 213 (1972).
35. Willersin H., Makromol. Chem., **101**, 296 (1967).
36. Bucknall C.B., Clayton D., J. Mater. Sci., **7**, 202 (1972).
37. Bucknall C.B., Clayton D., Keast W.E., J. Mater. Sci., **8**, 514 (1973).
38. Bucknall C.B., Drinkwater I.C., J. Mater. Sci., **8**, 1800 (1973).
39. Fenelon P.J., Wilson J.R., Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Prepr., **34**(2), 326 (1974).

40. Truss R.W., Chadwick G.A., J. Mater. Sci., **11**, 111 (1976).
41. Truss R.W., Chadwick G.A., J. Mater. Sci., **11**, 1385 (1976).
42. Bucknall C.B., Page C.J., Young V.O., Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., **154**, 179 (1976).
43. Knott J.F., Fundamentals of Fracture Mechanics, Butterworth, London, 1973.
44. Griffith A.A., Phil. Trans. Roy. Soc., A221, 163 (1921).
45. Clausing D.P., Int. J. Fracture Mech., **5**, 211 (1969).
46. Bascom W.D., Cottingham R.L., Jones R.L., Peyser P., Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Prepr., **34**(2), 300 (1974).
47. Kobayashi T., Broutman L.J., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2053 (1973).
48. Broutman L.J., Kobayashi T., in: "Dynamic Crack Propagation", G.C. Sih, ed., Noordhoff, Leyden, 1973, p. 215.
49. Parvin M., Williams J.G., J. Mater. Sci., **11**, 2045 (1976).
50. Brown H.R., J. Mater. Sci., **8**, 941 (1973).
51. Marshall G.P., Williams J.G., Turner C.E., J. Mater. Sci., **8**, 949 (1973).
52. Plati E., Williams J.G., Polym. Eng. Sci., **15**, 470 (1975).
53. Bucknall C.B., Street D.G., SCI Monogr., **26**, 272 (1967).
54. Ghaffar A., Scott A., Scott G., Eur. Polym. J., **11**, 271 (1975).
55. Priebe E., Stabenow J., Kunststoffe, **64**, 497 (1974).
56. Bucknall C.B., Street D.G., J. Appl. Polym. Sci., **12**, 1311 (1968).



# МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЛЕНКИ И ЛИСТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ

У. Шренк, Т. Алфрей, мл.

W. J. Schrenk, T. Alfrey, Jr.,  
The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

## I. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства полимеров модифицируются различными способами, например сополимеризацией, введением стабилизаторов, пластификаторов и наполнителей, добавкой каучуков и смешением полимеров. Иногда все эти способы используют для получения полимерных материалов с необходимыми свойствами. Каждый из этих эффективных методов модификации полимеров находит широкое применение при производстве пластиков.

Однако часто возникает такая ситуация, когда использование одного полимера оказывается экономически невыгодным, и тогда возникает вопрос о применении композитов, таких, как многослойные пластики или многослойные композиты на основе пластиков и других материалов. Широкое использование многослойных пластиков в качестве упаковочных материалов и для других целей началось в 1950-х гг. Каждый слой в многослойном пластике выбирался таким образом, чтобы конечное изделие обладало комплексом необходимых свойств, например свариваемостью, газо- и паронепроницаемостью и химической устойчивостью.

В начале 1960-х гг. появился новый метод получения многослойных полимерных пленок и листов, основанный на одновременной экструзии двух или большего числа полимеров через общую формующую экструзионную головку. Совместная экструзия позволила исключить многие технологические операции, необходимые для получения многослойных изделий,—получение и обработку отдельных пленок, нанесение покрытий и грунтовок и удаление растворителей. Благодаря этим экономическим и техническим преимуществам метод совместной экструзии находит все более широкое применение.

Как метод смешения полимеров, так и метод совместной экструзии многослойных пленок и листов используются для формования из расплавов изделий, в которых оптимальным образом сочетались бы свой-

ства компонентов. В то время как при смешении достигается статистическое распределение компонентов в смеси, совместная экструзия обладает тем преимуществом, что позволяет получать изделия со слоевой морфологией, являющейся оптимальной для многих областей применения таких изделий. Метод совместной экструзии имеет много общего с обычным методом смешения полимеров, и потому для обоих методов достаточно общими являются проблемы адгезии (том 1, гл. 6), совместимости (том 1, гл. 1—5), механического взаимодействия между фазами (слоями) (гл. 12—14) и реологии (том 1, гл. 7). В некоторых ранних публикациях описан способ смешения вязких жидкостей путем деформирования слоев, до тех пор пока они не станут «исчезающе тонкими» [1—4]. Совместной экструзией могут быть получены такие пленки, толщина отдельных слоев в которых меньше длины волны света и приближается к молекулярным размерам.

В этой главе будет рассмотрена технология совместной экструзии, описан ряд свойств многослойных пленок и рассмотрены некоторые области применения многослойных изделий, чтобы проиллюстрировать, как методом совместной экструзии наиболее экономичным способом получить композит с необходимыми свойствами.

## II. МЕТОДЫ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРУЗИИ

Для получения многослойных полимерных пленок методом совместной экструзии применяют два процесса: 1) формование рукавных пленок и 2) формование плоских пленок. Для осуществления обоих процессов могут использоваться различные многослойные формующие экструзионные головки, и здесь будут рассмотрены лишь те, которые наиболее широко применяют в промышленности.

### A. Цилиндрические головки для совместной экструзии рукавной пленки

Наиболее широко распространенным методом получения полимерных пленок является метод раздува рукавных пленок (пневмоформование). Ранние технологические схемы, использованные для получения двух- и трехслойных полимерных пленок, были основаны на этом методе. Для получения рукавной заготовки используется цилиндрическая щелевая головка. Рукав раздувается сжатым воздухом, который одновременно служит и охлаждающим агентом. При совместной экструзии с помощью цилиндрических головок необходимо, чтобы уже в их каналах происходило формование однородных концентрических слоев.

Некоторые конструкции цилиндрических щелевых головок для совместной экструзии показаны на рис. 15.1—15.3. По схеме, приведенной на рис. 15.1, потоки полимеров А и В соединяются в адаптере, находящемся впереди коллектора цилиндрической щелевой головки и, обтекая дорн, формируются в виде двухслойной заготовки [5]. Соотношение тол-



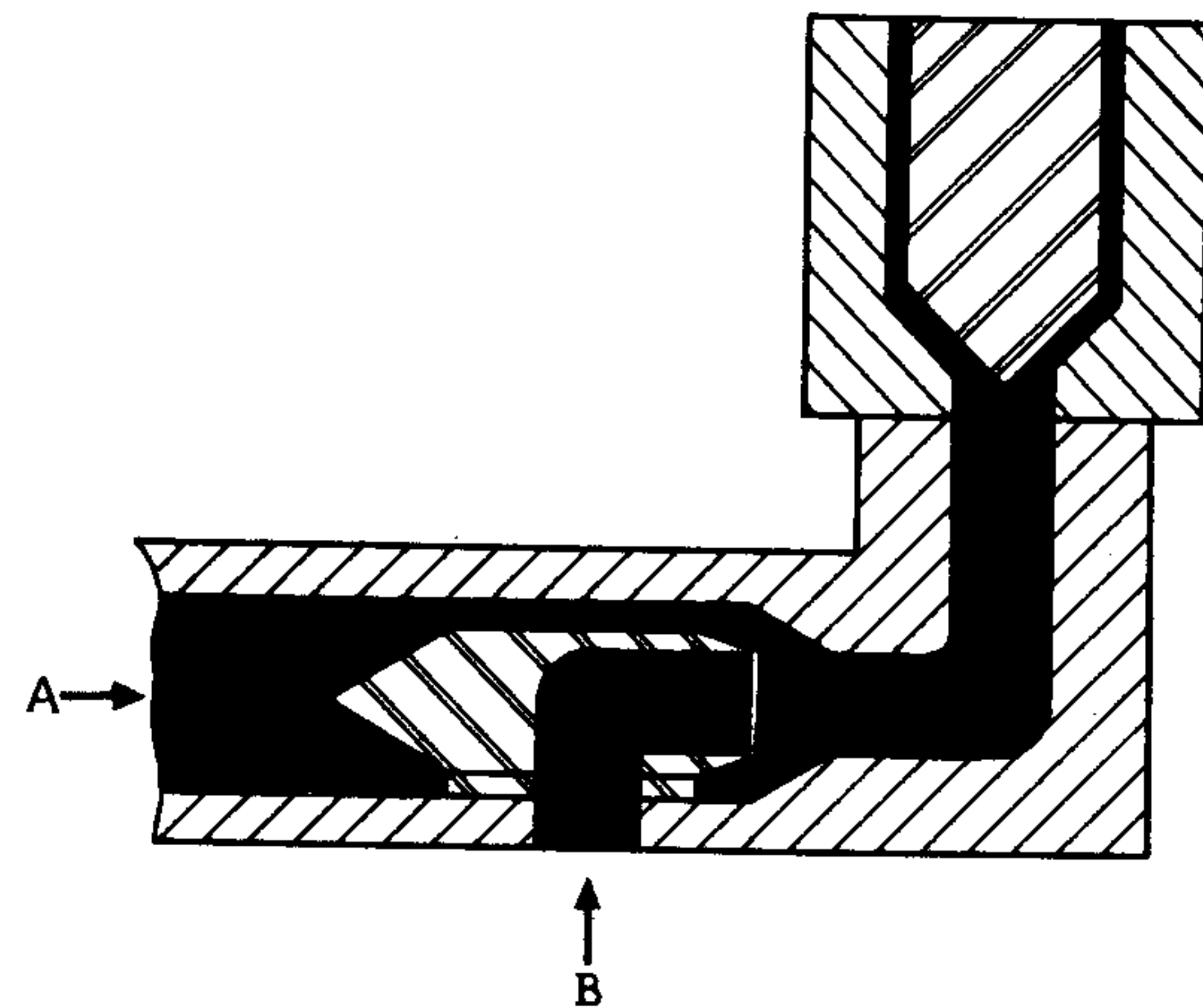


Рис. 15.1. Одноколлекторная головка с адаптером для получения пленок из двух полимеров методом раздува [6].

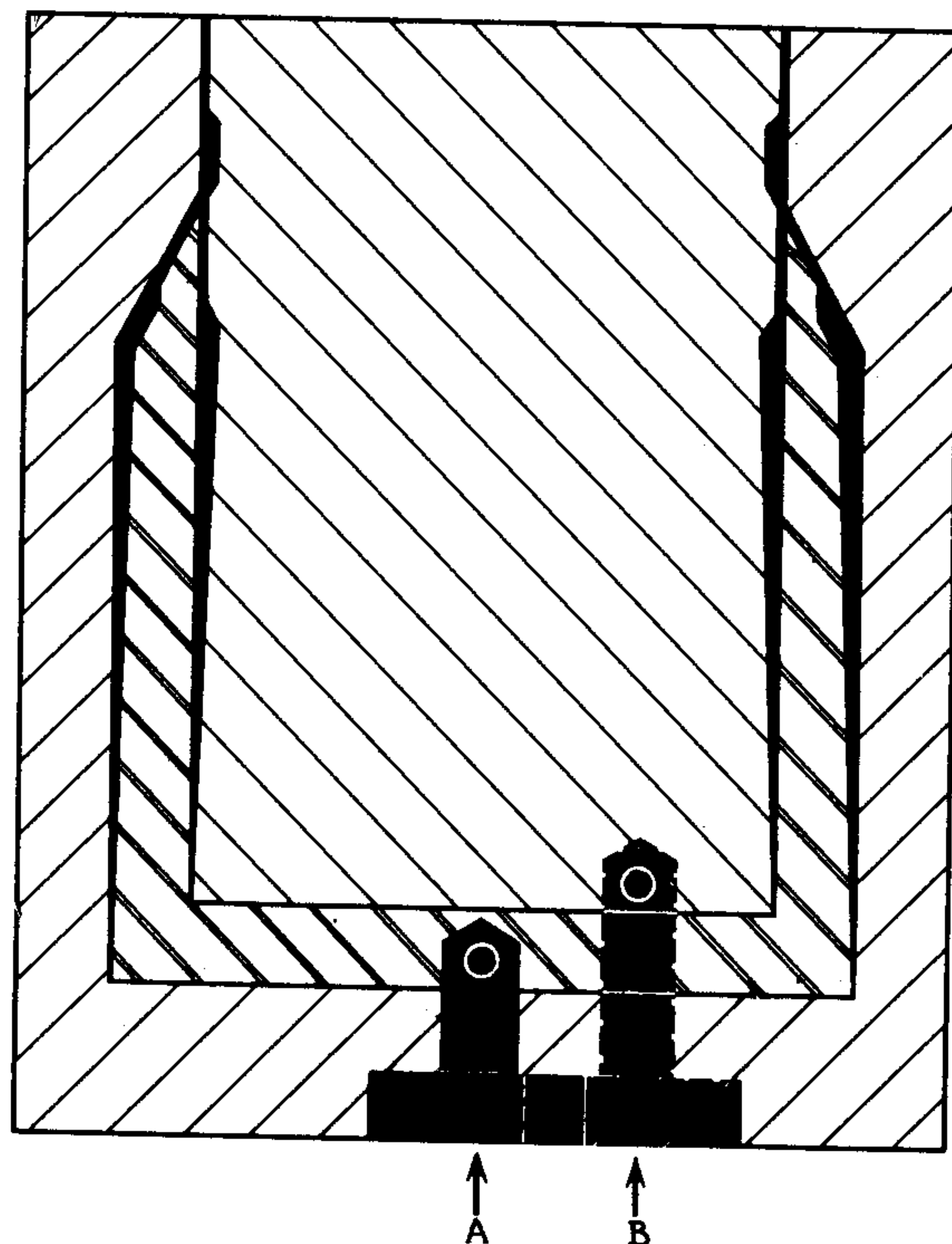


Рис. 15.2. Многоколлекторная головка для получения пленок методом раздува с отдельными цилиндрическими каналами для каждого слоя, которые соединяются перед входом в формующую зону [6].

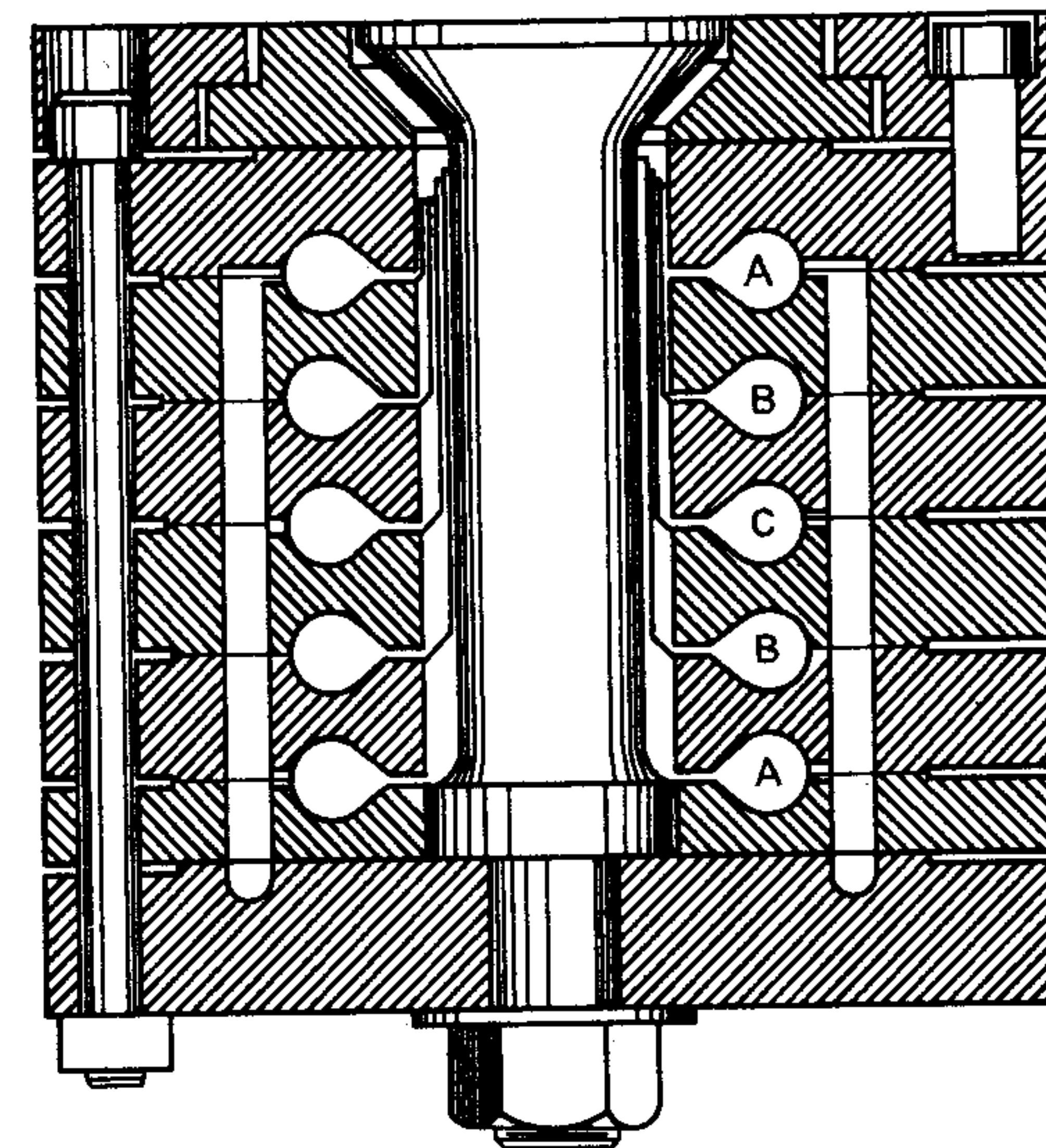


Рис. 15.3. Многоколлекторное устройство для получения многослойной пленки.

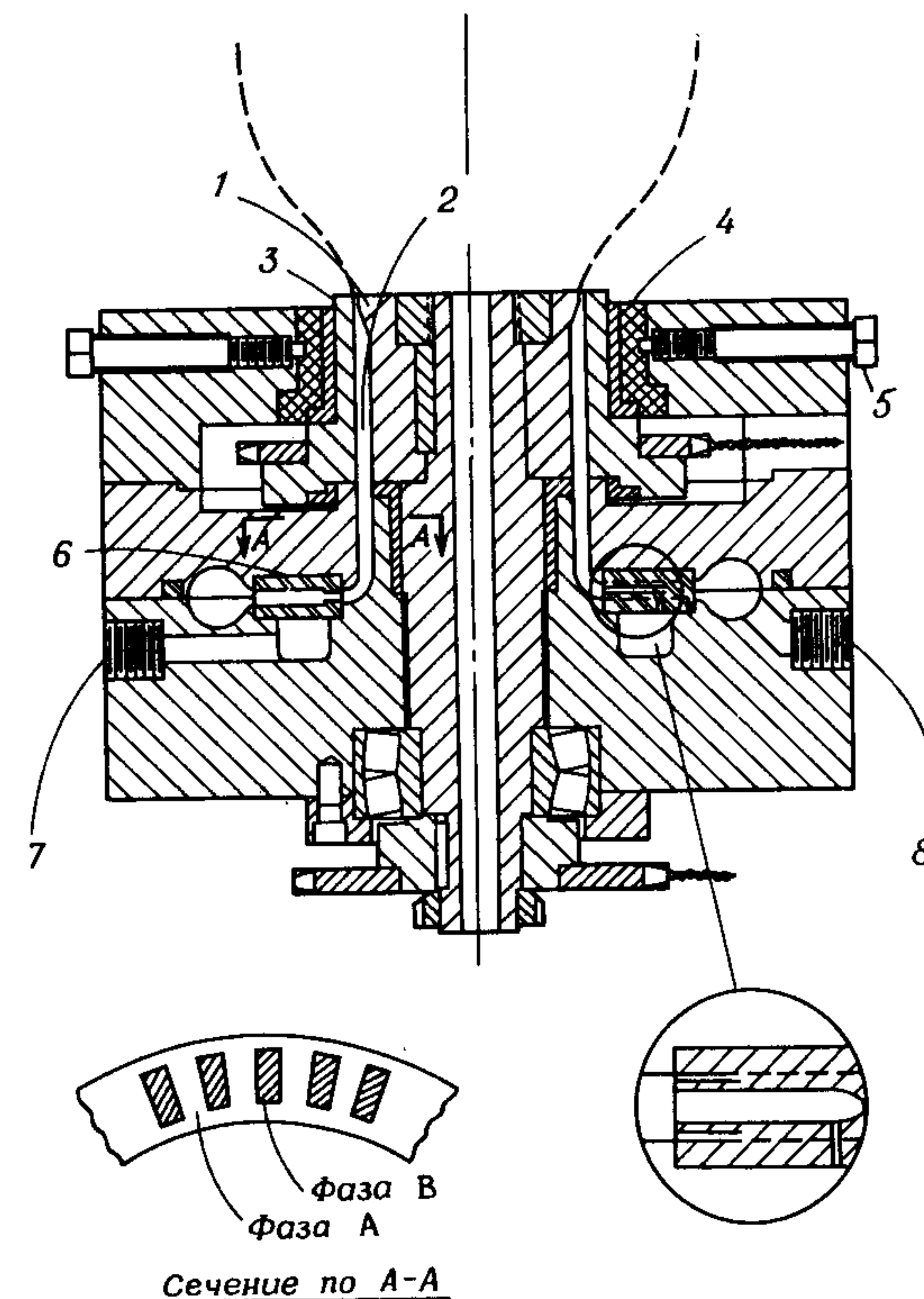


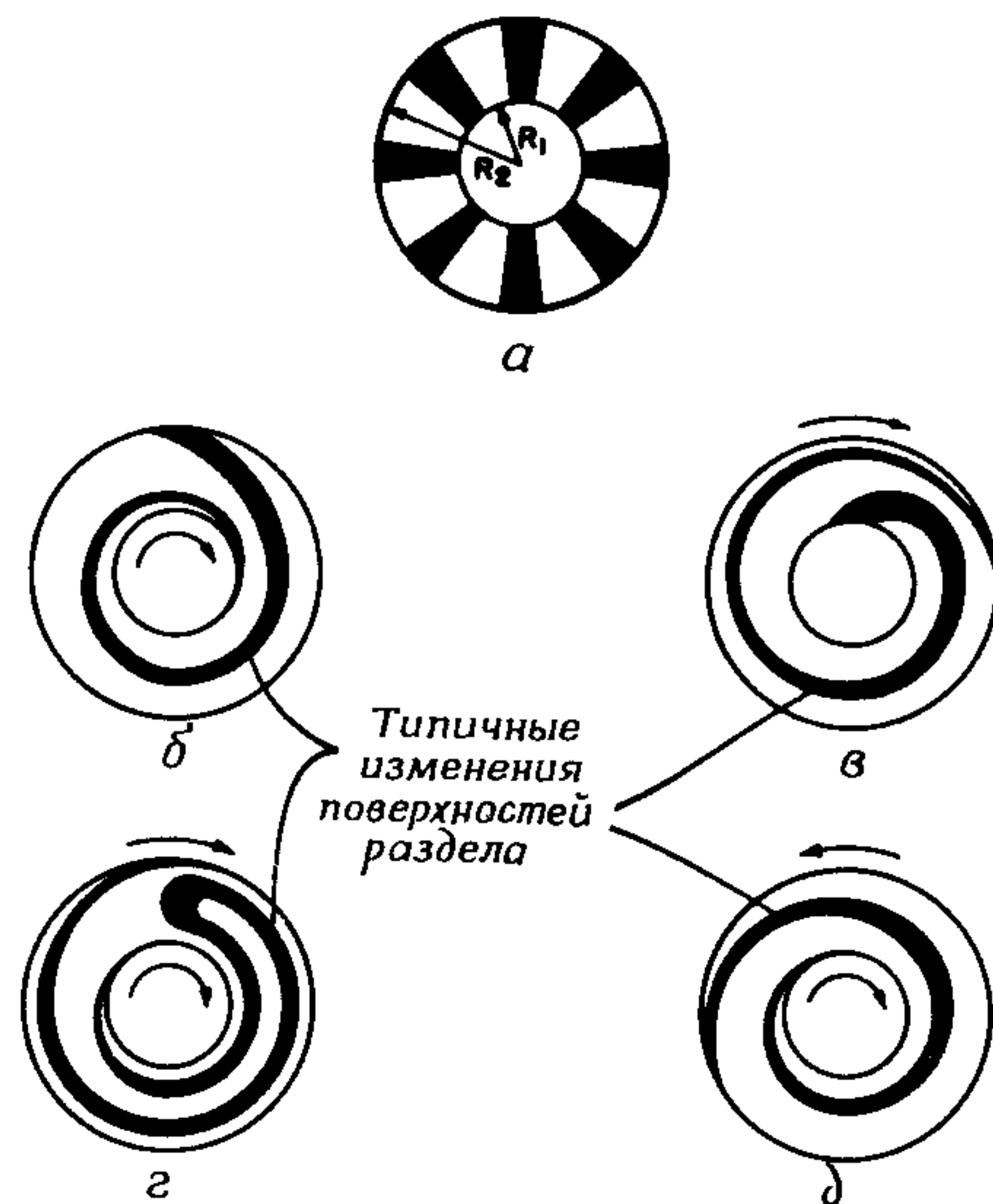
Рис. 15.4. Головка с вращающимися кольцевыми элементами для генерирования большого числа слоев полимеров А и В.

1 — внутренний дорн; 2 — область вращения; 3 — внешнее кольцо; 4 — переходная втулка; 5 — регулировочный винт; 6 — кольцо с загрузочными отверстиями; 7 — впускной канал для полимера А; 8 — впускной канал для полимера В.



щин слоев определяется объемной производительностью экструдера для каждого из полимеров.

Конструкция второй формующей головки (рис. 15.2) включает два отдельных коллектора, с помощью которых формируются два концентрических слоя, которые затем соединяются на выходе из головки [6]. Для получения однородных слоев конструкции коллекторов должны быть тщательно отработаны.



Третье устройство (рис. 15.3) включает столько коллекторов, сколько необходимо получить слоев в многослойной пленке [7]. На выходе потоки из каждого коллектора наслаиваются друг на друга.

Такие устройства для совместной экструзии сильно усложняются, когда число слоев превышает три, однако многие двух- и трехслойные упаковочные пленки получают именно с помощью таких экструзионных головок.

Для получения многослойных пленок с большим числом слоев из двух или более полимеров было создано уникальное формующее устройство [8, 9]. Это устройство позволяет формировать многослойные пленки, состоящие из нескольких сотен слоев, причем толщина каждого слоя может быть менее 1000 Å. Аналогичный метод используется и для получения многослойных бикомпонентных волокон [10]. Принцип действия этого устройства заключается в генерировании слоев в кольцевой головке, в которой имеются вращающиеся элементы. Как видно из рис. 15.4, потоки отдельных полимеров экструдированы через переходные каналы, в которых образуются радиально вытянутые слои. Затем эти слои вращающимися элементами вытягиваются в длинные тонкие спирали. В зависимости от режима вращения подвижных элементов головки можно генерировать четыре типа слоевых структур (рис. 15.5).

Во вращение приводится как внутренний, так и внешний вращающийся элемент, либо они вращаются одновременно в одну или в противоположные стороны. Каждый из режимов позволяет генерировать слои

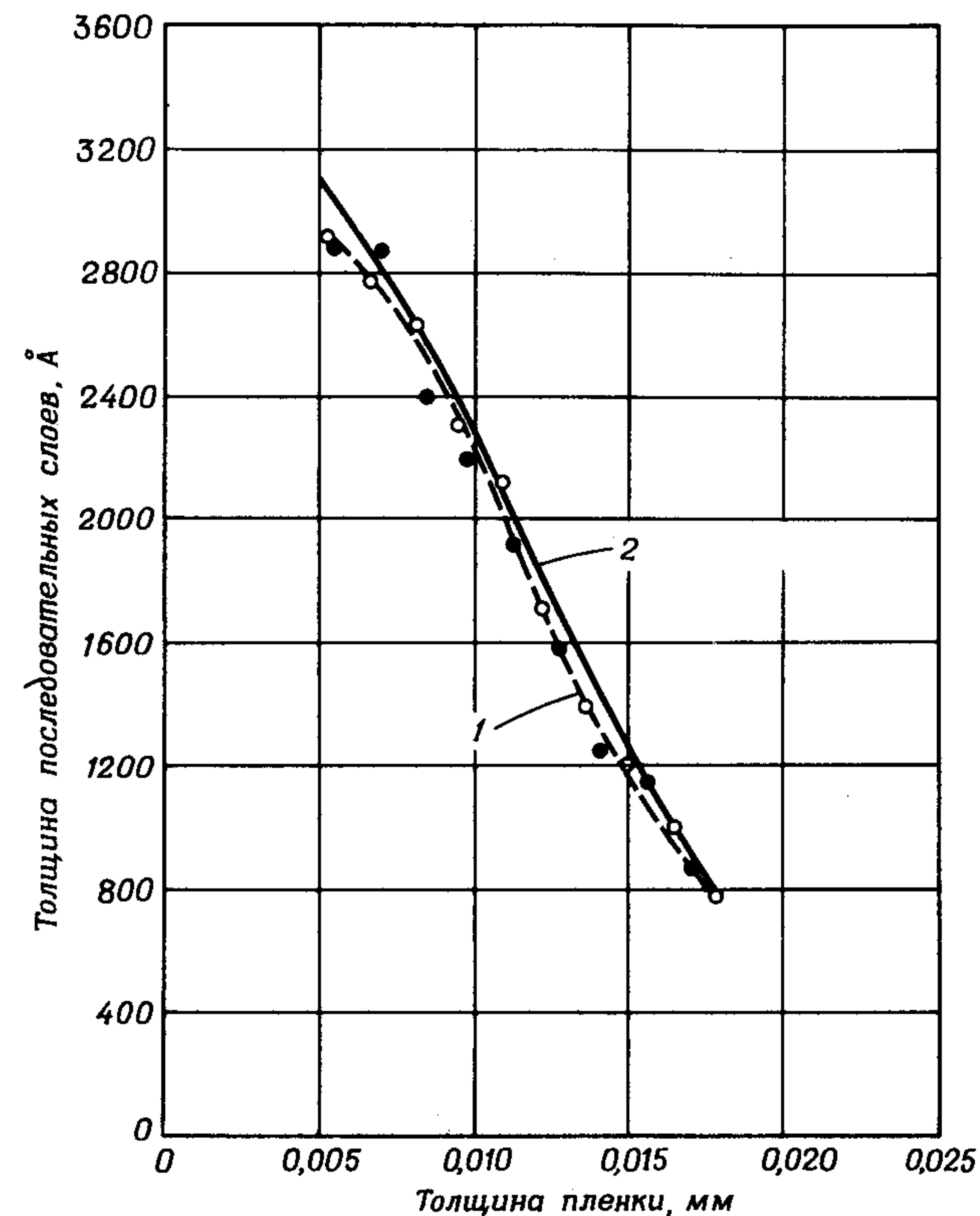


Рис. 15.6. Сравнение измеренной (1) толщины двух последовательных слоев полимеров А и В с расчетной толщиной (2) слоевых структур типа II [9].

различной толщины. Толщина слоя зависит от скорости экструзии каждого полимера, скорости вращения подвижных элементов относительно переходных каналов, длины кольцевого канала и радиального положения внутри кольцевого слоя.

Был проведен [3] математический анализ соотношения между этими параметрами, при котором установлено, что они хорошо совпадают с экспериментальными данными. На рис. 15.6 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных распределения числа слоев в зависимости от их положения в пленке толщиной  $2,54 \cdot 10^{-2}$  мм, полученной в режиме образования структуры типа II [9].

Совпадение экспериментальных и теоретических результатов замет-



но улучшается, если предполагается ньютоновская модель течения расплава и если рассматривается положение слоев в пленке после ее выхода из кольцевого зазора [8].

Толщина отдельных слоев в многослойной пленке, полученной совместной экструзией полимеров с помощью такого устройства, может достигать нескольких сотен ангстрем. В определенном смысле такие



Рис. 15.7. Электронная микрофотография, демонстрирующая распад слоев ПММА [9].

пленки представляют собой смеси полимеров, имеющие слоевую морфологию на молекулярном уровне. Таким способом толщину слоев можно уменьшить до такой степени, что слои перестанут быть непрерывными; это отчетливо видно на электронной микрофотографии (рис. 15.7) пленки, полученной совместной экструзией полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА). Образующиеся слои ПММА были настолько тонкими, что в процессе формования они распались на отдельные сферические частицы. Во всех случаях, когда слои начинают распадаться, концы образующихся сначала структур имеют больший диаметр, вероятно, вследствие релаксации макромолекул. При дальнейшем распаде этих структур из них возникают сферические частички.

## Б. Совместная экструзия с помощью плоскощелевой головки

Совместная экструзия пленок и листов возможна и с помощью плоскощелевой головки, т.е. путем экструзии многослойного расплава через широкую тонкую щель. Изменение толщины пленки осуществляется путем вытяжки горячего расплава на валке большого диаметра с последующим охлаждением его ниже температуры затвердевания.

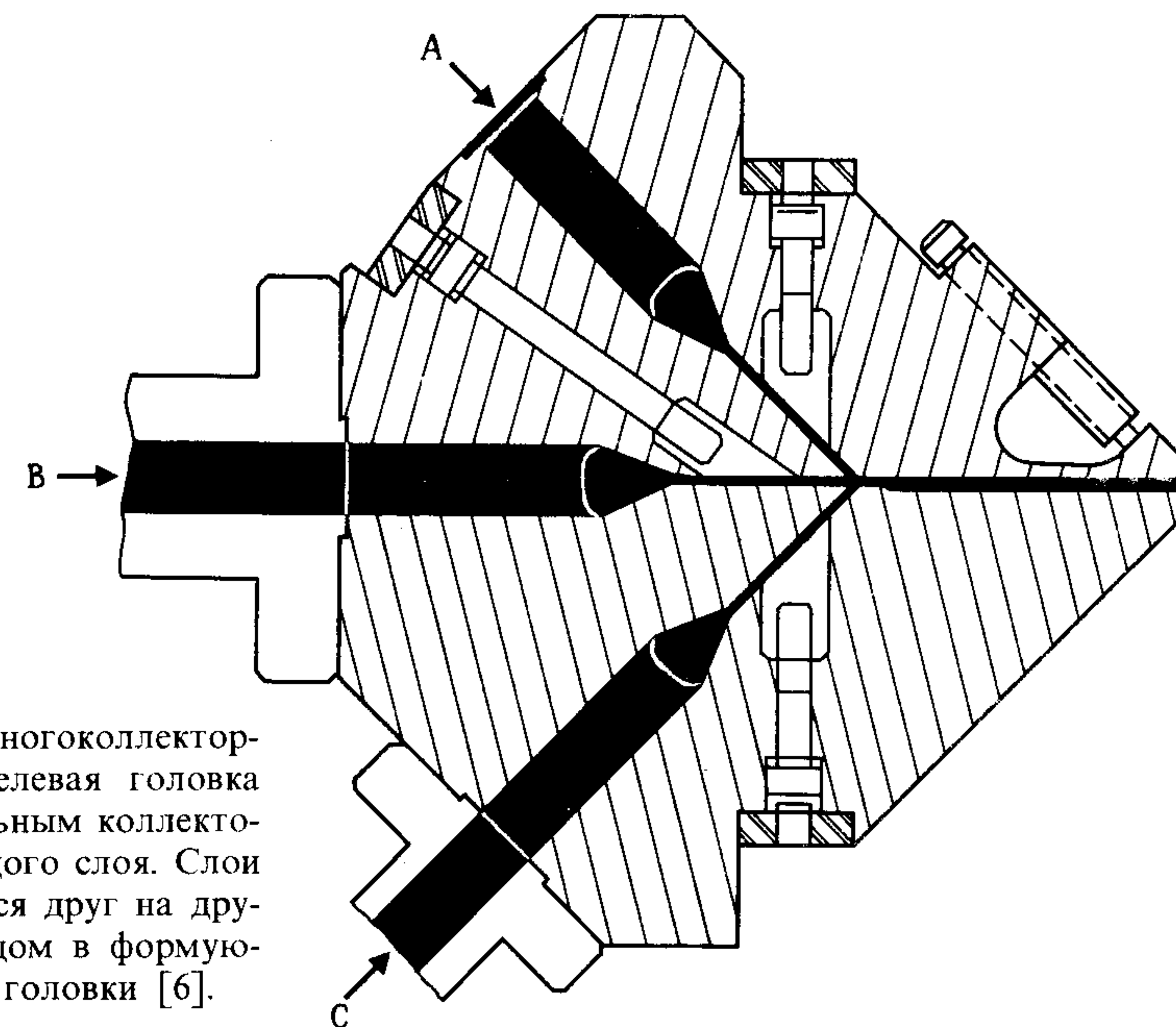


Рис. 15.8. Многоколлекторная плоскощелевая головка с индивидуальным коллектором для каждого слоя. Слои накладываются друг на друга перед входом в формующую зону головки [6].

Плоскощелевые головки применяют в следующих случаях:

- 1) при быстром охлаждении полученной заготовки с помощью холодного валка большого диаметра (барабана), что позволяет проводить процесс при большей скорости (по сравнению с методом раздува) в связи с большими скоростями охлаждения;
- 2) при покрытии многослойными пленками неэкструдированных субстратов, например бумаги или целлофана;
- 3) при совместной экструзии толстых ( $> 0,254$  мм) пленок или листов, когда процесс раздува осуществить не удастся.

На практике используются два метода совместной экструзии через плоскощелевые головки. По старой технологии совместную экструзию проводили через многоколлекторные головки типа показанной на рис. 15.8. Каждый слой формовался отдельным коллектором, и перед выходом из головки слои наслаивались друг на друга.



В более новом и более широко используемом методе совместной экструзии применяется обычная щелевая головка, оснащенная распределительным блоком (адаптером), в котором осуществляется предварительное формование многослойного потока. Схема такого устройства показана на рис. 15.9. При этом методе формования многослойный поток подвергается в головке сжатию и расширению без потери целостности слоев.

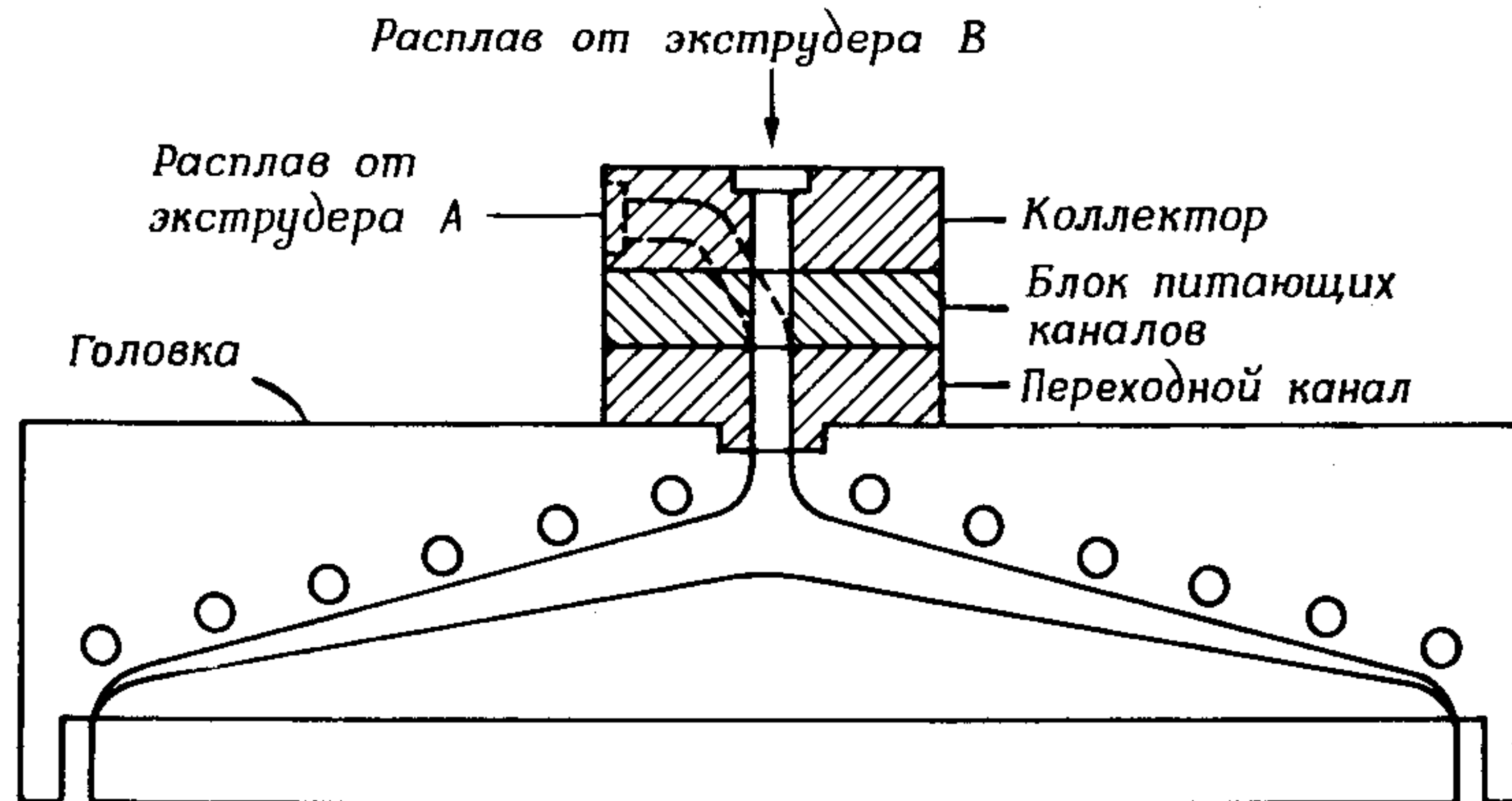


Рис. 15.9. Конструктивная схема головки с адаптером и обычным коллектором [13].

Каждая из упомянутых конструкций имеет свои преимущества и недостатки [11]. Основным преимуществом многоколлекторной головки является возможность осуществления совместной экструзии полимеров с сильно различающимися реологическими свойствами, поскольку каждый слой формируется независимым инструментом. Устройство, основанное на применении адаптера, требует более тщательного согласования вязкостей отдельных полимеров, так как в этом случае формируется многослойный поток расплава. Основной недостаток многоколлекторной системы в ее сложности и высокой стоимости при получении многослойных пленок и листов с числом слоев больше трех.

Устройство с адаптером, хотя и требует более тщательного подбора полимеров по их вязкостям, нашло широкое применение потому, что позволяет с помощью одноколлекторной щелевой головки получать изделия с числом слоев от двух до нескольких сотен, в том числе и из полимеров, которые в процессе формования подвергаются деструкции.

Схема совместной экструзии с использованием адаптера показана на рис. 15.10 [12]. Два (или более) полимера подводятся однородными слоями в канал головки по питающим каналам, позволяющим регулировать распределение слоев. Во многих случаях взаиморасположение слоев можно изменить путем замены блока питающих каналов. Некоторые типы взаиморасположения слоев показаны на рис. 15.11. На вы-

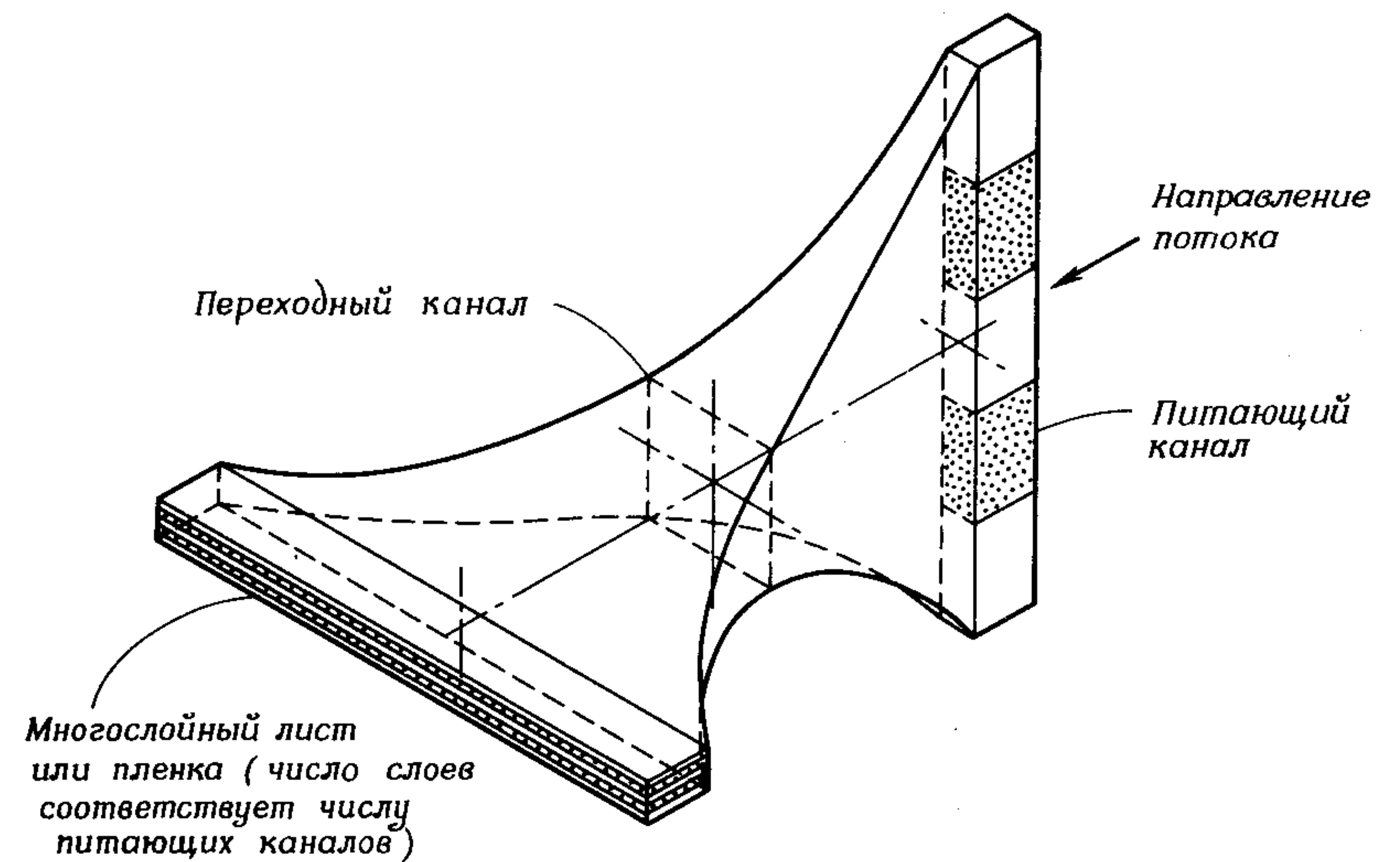


Рис. 15.10. Схема совмещения потоков в головке с распределительным блоком [13].

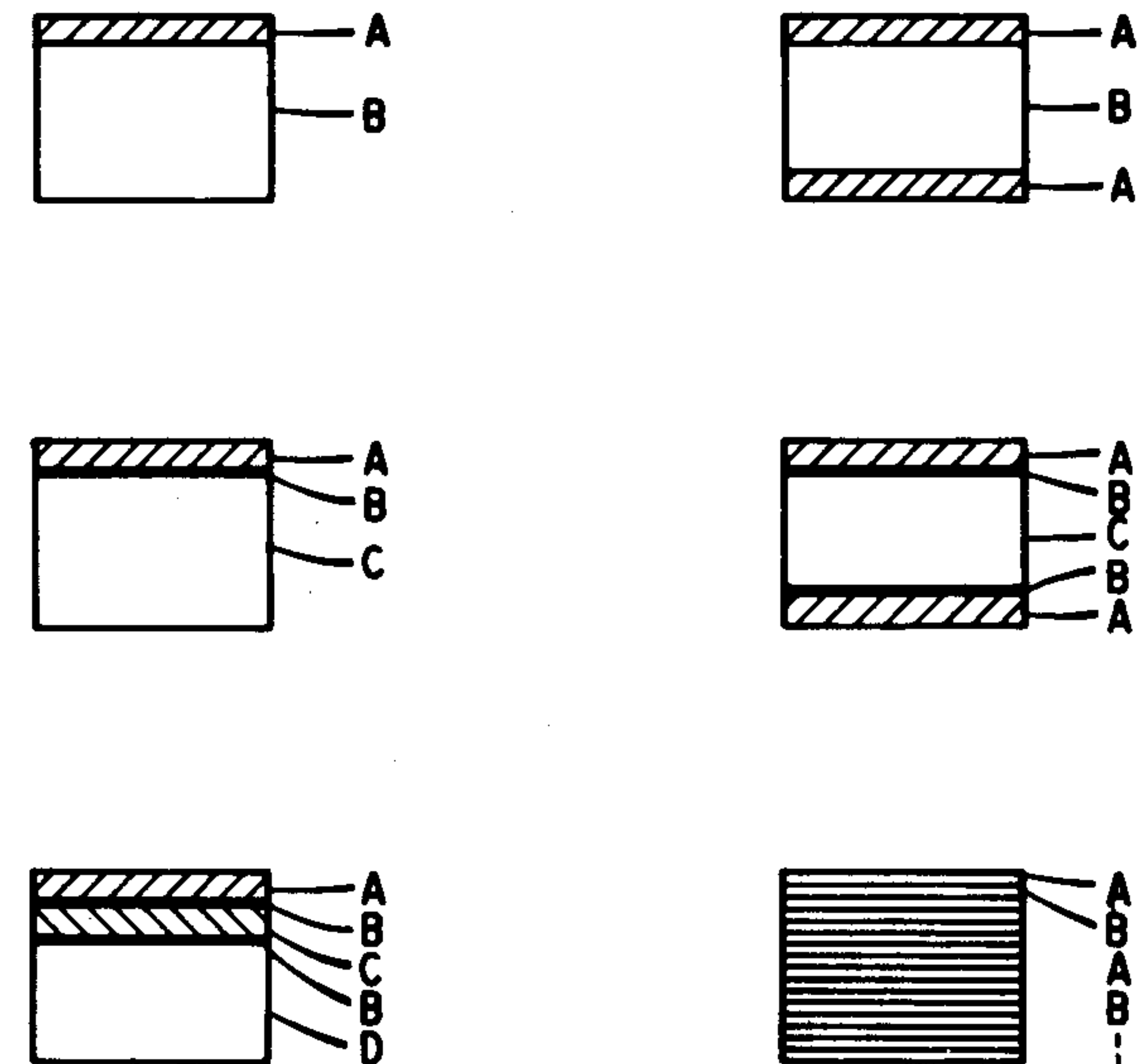


Рис. 15.11. Схемы расположения слоев в многослойных листах и пленках, полученных с помощью головки с распределительным блоком [13]. Характер распределения слоев можно легко изменять путем замены блока питающих каналов, показанных на рис. 15.9.



ходе питающих каналов образуется многослойный поток расплава, который затем подводится к головке и продавливается через нее. Толщина слоев при этом уменьшается.

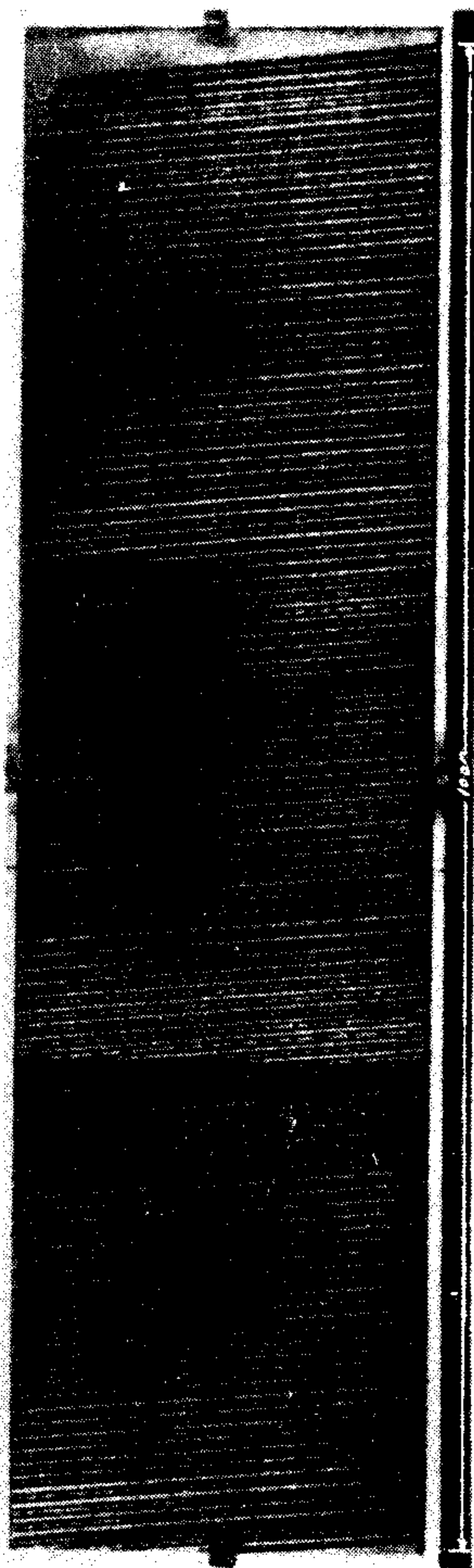


Рис. 15.12. Составная электронная микрофотография 249-слойной пленки ПС—ПММА, полученной с помощью головки с распределительным блоком. Таким способом были сформованы пленки с однородными слоями толщиной 300 Å.

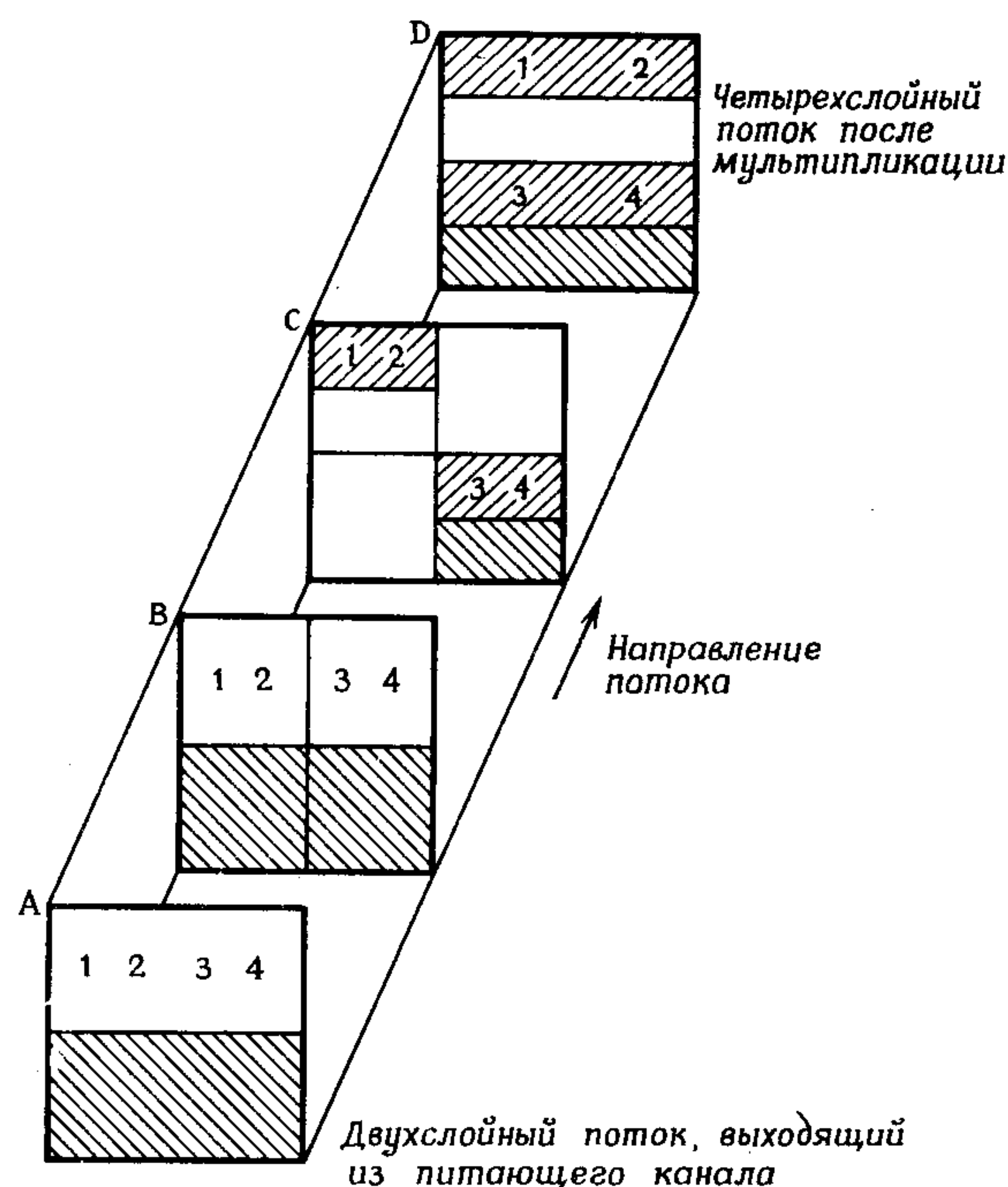


Рис. 15.13. Схематическое изображение принципа действия мультиплицирующего устройства.

Метод совместной экструзии с адаптером используется в промышленности для изготовления пяти- или шестислойных пленок и листов из пяти различных полимеров (в этом случае адаптер соединен с пятью экструдерами) [13]. Этим же методом удастся получать уникальные пленки, содержащие более 100 слоев двух полимеров, с использованием двух экструдеров. На рис. 15.12 приведена электронная микрофотография поперечного сечения пленки, содержащей 249 последовательных слоев ПС и ПММА [14].

Для увеличения числа слоев адаптер можно соединить с мультиплицирующим устройством [15]. Принцип действия одного из таких устройств показан на рис. 15.13. Выходящие из питающих каналов потоки расплавов полимеров многократно разделяются и наслаиваются друг на друга, что позволяет экспоненциально наращивать число слоев (и соответственно площадь межслоевой поверхности). Таким образом, с использованием плоскощелевой головки совместной экструзией удастся получать уникальные микрослойные пленки, состоящие из многих сотен слоев. Так же как и в рассмотренном выше методе совместной экструзии с помощью кольцевой головки с вращающимися элементами, такие микрослойные пленки можно отнести к «слоевым полимерным смесям» с размерами слоев на уровне молекулярных.

## В. Выбор полимеров для совместной экструзии

Поскольку совместная экструзия основана на ламинарном течении многослойного потока через головку, решающее значение имеет выбор полимеров. Этот выбор может определяться рядом факторов.

1. Полимеры, очевидно, должны быть выбраны таким образом, чтобы конечные изделия обладали необходимыми свойствами, например механическими свойствами, свариваемостью, проницаемостью и химической или атмосферной стойкостью. Кроме того, если многослойные пленки и листы подвергать последующему термоформованию для получения соответствующих изделий, им необходимо сохранять в расплавленном состоянии достаточную прочность. Для возможности переработки многослойных пленок на высокоскоростной упаковочной машине они должны обладать хорошей поверхностью и определенным коэффициентом трения.

2. Для использования таких пленок часто необходимо, чтобы они обладали достаточной адгезией. Для соединения двух несклеивающихся полимеров при совместной экструзии может быть использован третий промежуточный полимер. Адгезия в таких пленках и выбор склеивающего полимера рассмотрены ниже.

3. С экономической точки зрения важен также вопрос утилизации (повторной переработки) многослойных изделий после их выхода из строя. Этот вопрос тоже рассмотрен ниже.

4. Наконец, очень важным критерием выбора полимеров для совместной экструзии являются их реологические свойства. Важность этого критерия особенно возрастает при совместной экструзии с использованием адаптера и плоскощелевой головки, так как требуется равномерное распределение слоев по всей длине щелевой головки в процессе ламинарного течения. Это, однако, не означает, что все полимеры должны обладать одинаковой вязкостью. Действительно, полимеры, различающиеся по вязкости в три или в четыре раза, успешно перерабатываются совместной экструзией [13]. Часто с целью компенсации различия в вязкости изменяют температуру полимеров в распределении



тельных каналах, однако такой способ регулирования соотношения вязкостей обладает ограниченными возможностями, обусловленными наличием теплопередачи между отдельными слоями. Температура экструзии данного полимера не должна превышать температуру термического разложения полимера в соседнем слое.

При определенных способах совместной экструзии возможна межфазная неустойчивость потоков, что будет приводить к неоднородности слоев, их взаимному перемещению и появлению волнистости. Этот тип неустойчивости потока может наблюдаться во всех методах, используемых для получения изделий совместной экструзией.

Течение неньютоновских многослойных расплавов через головки представляет собой сложное явление. Скорость сдвига (и кажущаяся вязкость) зависит от положения слоя в канале головки. В связи с этим для правильного выбора полимеров для совместной экструзии желательно иметь математическую модель течения таких расплавов.

### III. АНАЛИЗ ТЕЧЕНИЯ НЕНЬЮТОНОВСКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРУЗИИ

Математический анализ течения многослойных расплавов был проведен для каналов простой геометрии, таких, как концентрическое течение в трубах и цилиндрических насадках и параллельное течение в широких прямоугольных щелях. Течение в каналах такой простой формы можно считать одномерным. Анализ течения позволяет предсказать перепад давлений и напряжения сдвига для определенных конструкций головок, а также использовать данные лабораторных исследований при выборе полимеров для совместной экструзии в агрегатах большой производительности.

На рис. 15.14 приведена схема распределения скоростей в текущей в щелевом канале жидкости, которое представляет собой набор практически параболических сегментов, соединяющихся на межфазных поверхностях  $a_{12}$ ,  $a_{23}$  и т. д. (Эта схема — также хорошее приближение для описания течения в цилиндрических каналах, таких, как цилиндрические головки для раздува пленок.) Граничными условиями являются равенство нулю скорости течения на стенках канала и равенство скоростей течения на межфазной границе двух слоев (отсутствие проскальзывания). Напряжения сдвига поперек межфазных поверхностей изменяются непрерывным образом.

Напряжение сдвига  $\tau_{xz}$  (для краткости индексы далее опущены) и градиент давления определяются следующим соотношением:

$$-\partial p/\partial z + \partial \tau/\partial x = 0, \quad (1)$$

$$\tau = p'(x - c), \quad (2)$$

где  $p'$  — градиент давления  $\partial p/\partial z$ , а  $c$  — координата и  $\tau = 0$ . (В случае симметричного многослойного потока  $c = h/2$ .) Если течение каждой из жидкостей может быть описано степенным законом, то

$$\dot{\gamma}_i = K_i \tau^{n_i} \quad (3)$$

С учетом отрицательных скоростей сдвига уравнение (3) принимает вид

$$|\dot{\gamma}_i| = K_i |\tau|^{n_i} \quad (4)$$

или в более развернутой форме

$$\dot{\gamma}_i = \text{sign}(\tau) K_i |\tau|^{n_i}, \quad \text{где} \quad \begin{aligned} \text{sign}(\tau) &= +1 \text{ для } \tau > 0, \\ \text{sign}(\tau) &= -1 \text{ для } \tau < 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Если  $v_i(x)$  представляет собой профиль скорости в  $i$ -м слое, то

$$dv_i/dx = \dot{\gamma}_i = \text{sign}(p') \text{sign}(x - c) K_i |p'|^{n_i} |x - c|^{n_i}. \quad (6)$$

Для получения профиля скорости в  $M$ -м слое уравнение (6) нужно

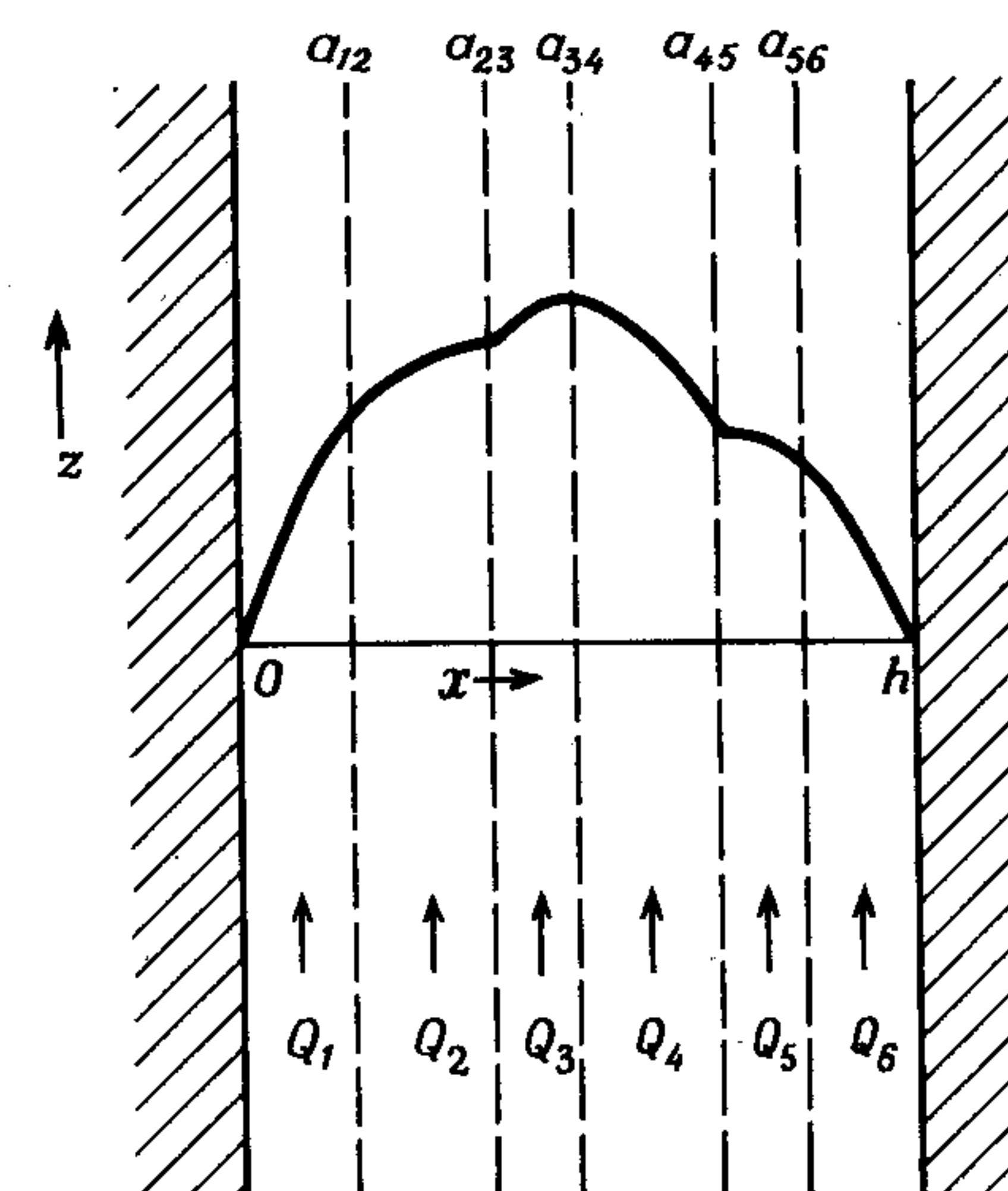


Рис. 15.14. Схема профиля скоростей неньютоновского течения многослойного потока в широкой тонкой щели, в которой градиент скорости определяется соотношением  $dv/dx = K\tau^n$ .

Материальные константы, входящие в уравнение течения

$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$
$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$	$n_6$



проинтегрировать (общее число слоев равно  $N$ ):

$$v_M(x) = -\text{sign}(p') \left\{ \sum_{j=1}^{M-1} \frac{K_j |p'|^{n_j}}{n_j+1} [|a_{j-1, j} - c|^{n_j+1} - |a_{j, j+1} - c|^{n_j+1}] + \frac{K_M |p'|^{n_M}}{n_M+1} [|a_{M-1, M} - c|^{n_M+1} - |x - c|^{n_M+1}] \right\}. \quad (7)$$

Общая объемная скорость течения  $M$ -го слоя может быть найдена интегрированием уравнения (7) в пределах, определяемых межфазными границами этого слоя:

$$|Q_M| = \sum_{j=1}^{M-1} \frac{K_j |p'|^{n_j}}{n_j+1} \{ |c - a_{j-1, j}|^{n_j+1} - |c - a_{j, j+1}|^{n_j+1} \} (a_{M, M+1} - a_{M-1, M}) + \\ + K_M \frac{|p'|^{n_M}}{n_M+1} \{ |c - a_{M-1, M}|^{n_M+1} \} (a_{M, M+1} - a_{M-1, M}) + \\ + \frac{K_M |p'|^{n_M}}{(n_M+1)(n_M+2)} \text{sign}(c - a_{M, M+1}) |c - a_{M, M+1}|^{n_M+2} - \\ - \text{sign}(c - a_{M-1, M}) |c - a_{M-1, M}|^{n_M+2} \}. \quad (8)$$

Если  $p'$ ,  $c$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{23}$ , ...,  $a_{N-1, N}$  известны, то эти уравнения можно непосредственно использовать для определения профиля скорости и объемной скорости течения каждого слоя. Однако обычно решается обратная задача: объемные скорости  $Q_M$  известны (контролируемы) и необходимо рассчитать градиент давления  $p'$ , положение поверхности с нулевым напряжением сдвига  $c$  и положения межфазных поверхностей в потоке ( $a_{12}$  и т. д.). Если значения  $p'$  и  $c$  получены из опытных данных, то уравнение (8) может быть последовательно решено для  $a_{12}$ ,  $a_{23}$ , ...,  $a_{N, N+1}$ , и, таким образом, профиль скоростей будет определен. Рассчитанное значение  $a_{N, N+1}$  не обязательно соответствует действительному положению  $h$ , а рассчитанная величина скорости на этой межфазной границе не всегда совпадает с действительным ее значением (нулем). Повторные расчеты для других значений  $p'$  и  $c$  позволяют устранить это несоответствие и получить корректное решение.

Задача несколько упрощается при течении симметричных многослойных систем, поскольку положение плоскости с нулевым напряжением сдвига расположено в центре канала ( $c = h/2$ ). Выбрав соответствующим образом значение  $p'$ , решают уравнение (8) и путем последовательных расчетов определяют корректное значение  $p'$ , при котором расчетные и действительные значения на границе  $x = h$  совпадают. Решение этого уравнения позволяет определить полный профиль скоростей, положения межфазных границ в расплаве и напряжения сдвига на каждой из межфазных границ.

#### IV. НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТЕЧЕНИЯ ПРИ МНОГОСЛОЙНОЙ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРУЗИИ

При совместной экструзии пластиковых пленок или листов наблюдается несколько типов неустойчивого течения многослойного расплава. Неоднородность слоев по толщине вызывается пульсацией скорости в экструдере или неоднородностью температуры в каждом из слоев. Саузерн и Боллман [16] и другие исследователи [17–19] сообщили о другом типе неустойчивого течения, появляющемся при течении слоевых расплавов со значительно различающимися значениями вязкости слоев. Полимер с более низкой вязкостью мигрирует в область более высоких напряжений сдвига, в результате чего появляется тенденция к капсюлированию более высоковязкого полимера (если различие в вязкостях и время пребывания в экструдере достаточны для этого). Этот эффект, наблюдавшийся при экструзии через капилляры и прямоугольные патрубки, может приводить к изменению толщины слоев (он детально рассмотрен в гл. 16).

##### А. Межфазная (межслоевая) неустойчивость течения при многослойной экструзии

Другой тип неустойчивости течения появляется на межфазных границах многослойных потоков, что в конечном счете приводит к взаимному перемешиванию слоев. При устойчивом течении через головки экструдера границы раздела слоев в текучем состоянии, а также границы раздела слоев в сформованной твердой многослойной пленке являются гладкими, плоскими и параллельными. При повышении скорости экструзии наступает такой момент, когда поверхность раздела в образующейся пленке становится волнообразной. После наступления такого режима количественно описать профиль скоростей в головке формирующего инструмента не удастся. Слабая волнообразность может быть незаметной для глаза и не сказываться на свойствах пленки. При дальнейшем повышении скорости экструзии дефекты во взаиморасположении слоев резко возрастают. Если при течении многослойного расплава в канале формирующего инструмента происходит возникновение волнообразных образований большой амплитуды, вершина такой волны под действием градиента скорости смещается вперед, в результате чего возникает складка. Появление таких многочисленных складок создает очень неоднородную поверхность раздела, и поверхность пленки приобретает окраску «под мрамор» (такая поверхность может оказаться желательной для декоративного использования пленки). Рис. 15.15 иллюстрирует появление различного рода неустойчивости течения двухслойной пленки. На рис. 15.16 приведены две электронные микрофотографии поперечного сечения трехслойных листов, полученных совместной экструзией сополимера акрилонитрил—бутадиен—стирол (АБС) и ударо-



прочного полистирола: АБС 213—стайрон\* 470—АБС 213 в условиях устойчивого потока и сильно неустойчивого течения. Переход от устойчивого к неустойчивому течению достигался путем изменения темпера-

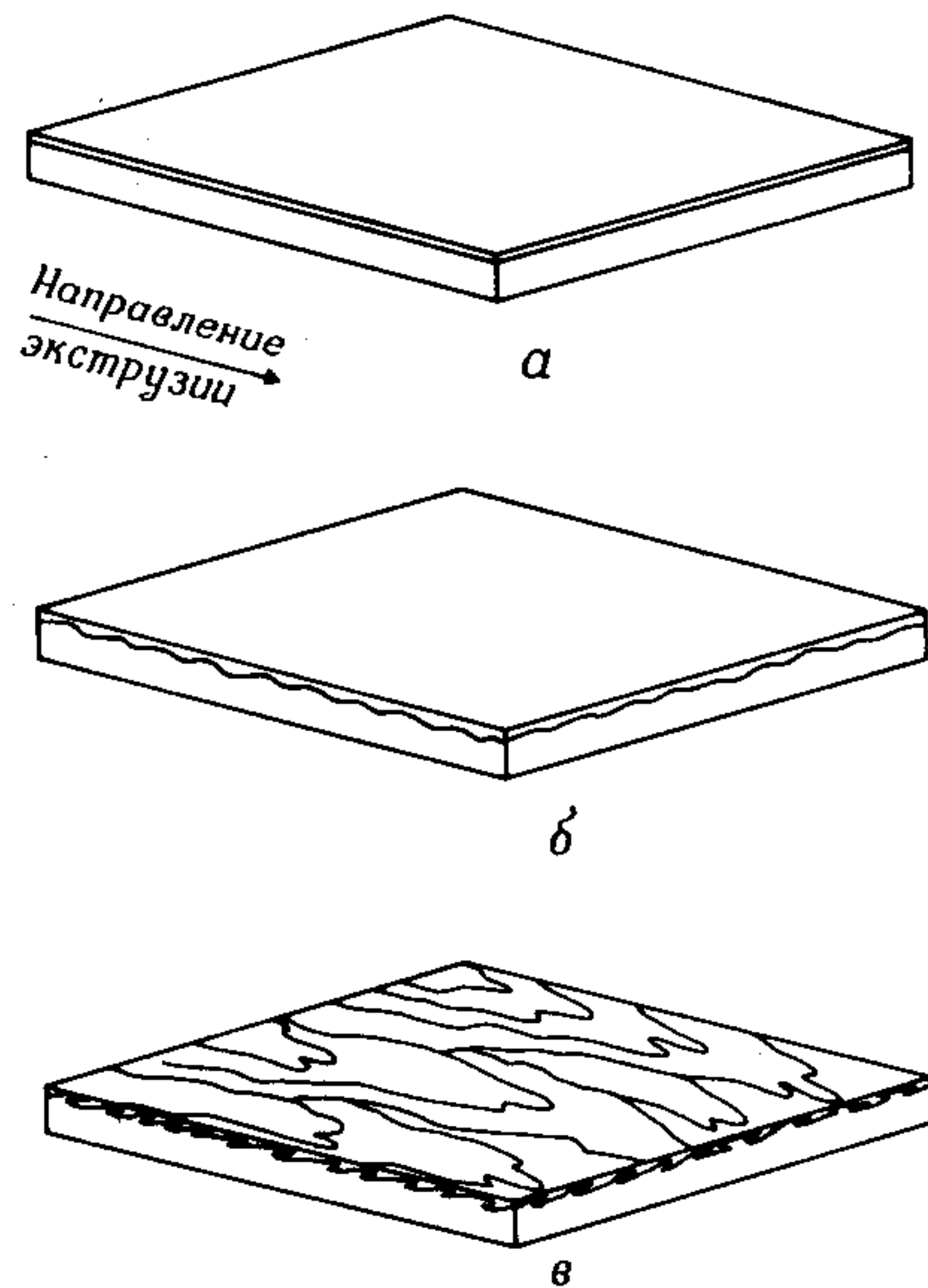


Рис. 15.15. Вид листов или пленок, образующихся в условиях устойчивого течения (а), в начале появления неустойчивости (б) и при сильной неустойчивости (в).

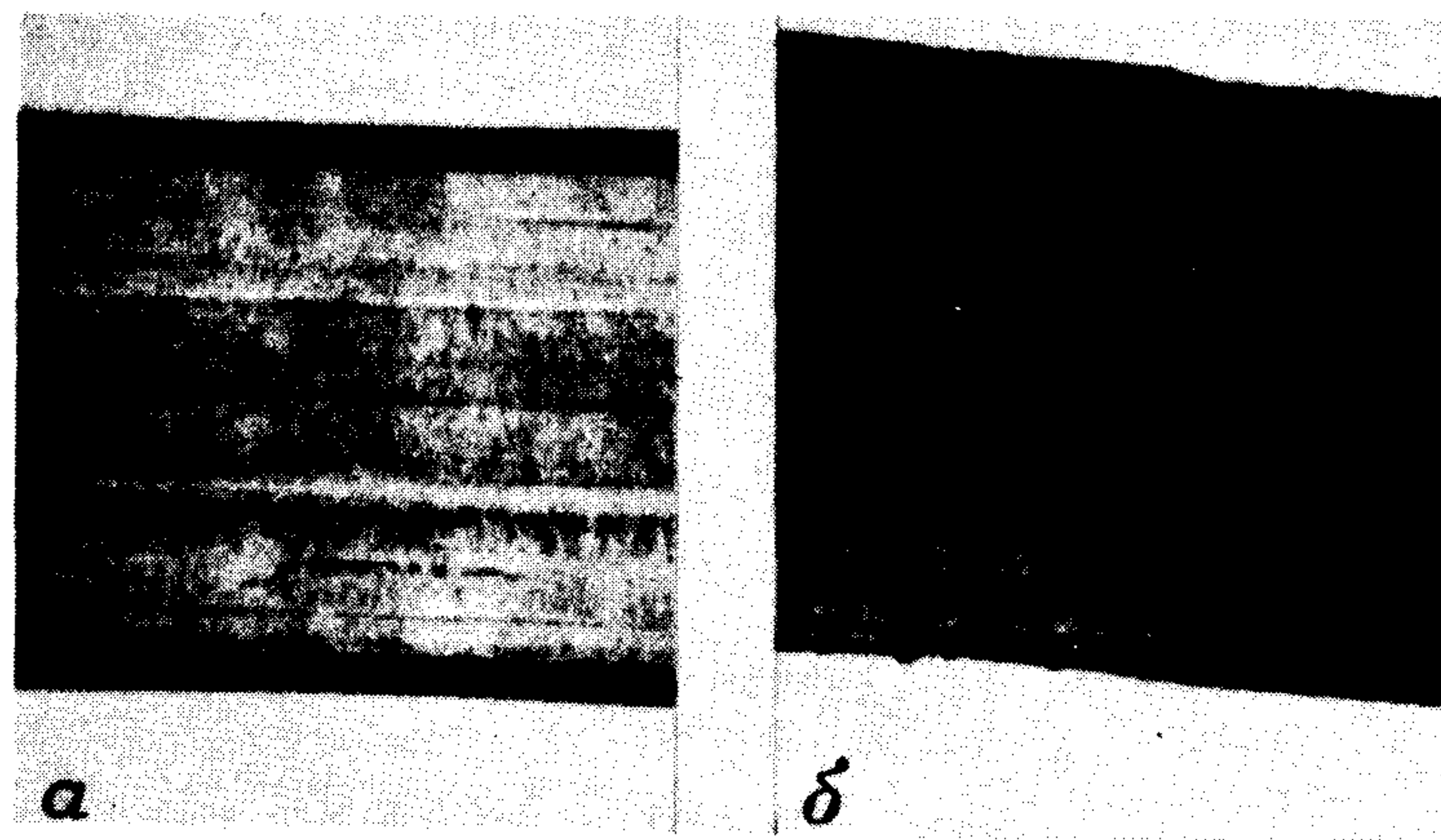


Рис. 15.16. Микрофотографии поперечных срезов с трехслойных листов АБС—УПС—АБС, полученных в условиях устойчивой (а) и неустойчивой (б) экструзии. Толщина слоев: 0,033 мм АБС—0,40 мм УПС—0,033 мм АБС.

\* Styron—торговая марка полистирола фирмы Dow Chemical Company.

туры расплава и формирующего инструмента. Для получения устойчивого течения необходимы более высокие температуры (более низкие вязкости).

## Б. Место появления межфазной неустойчивости течения

Для определения источников неустойчивости потока была использована небольшая одноколлекторная щелевая головка с трехканальным распределителем для совместной экструзии листов АБС 213—стайрон 470—АБС 213. Расплавы из экструдеров поступали в распределительное устройство, в котором они разделялись на необходимое число слоев с требуемой последовательностью чередования. Затем этот поток подавался в щелевую головку, в которой осуществлялось формование листа с заданной толщиной слоев.

Условия совместной экструзии выбирали таким образом, чтобы в трехслойном листе начали появляться зачатки межслоевой неустойчивости. Как только такая неустойчивость обнаруживалась, экструдеры останавливали, а головку блокировали для предотвращения вытекания расплава. Затем головку охлаждали и разбирали. С затвердевшего пластика делали срезы в различных местах, чтобы изучить характер межслоевой границы на различных участках течения. Было установлено, что межслоевые поверхности однородны, хорошо сформованы на выходе из распределительного блока и остаются такими до входа в головку. Волнообразные искажения на поверхности раздела начинают развиваться внутри головки.

Эти, а также другие наблюдения привели авторов данной главы к предположению, что существует «критическое межфазное напряжение сдвига», при котором в данной паре полимеров появляется межфазная неустойчивость при течении.

Хорошо известно, что разрушение расплава гомополимера определяется «критическим» напряжением сдвига у стенки формирующего инструмента. У полиэтилена разрушение расплава происходит при скорости сдвига примерно  $10^6$  дин/см<sup>2</sup>. Хотя разрушение расплава зависит от многих факторов, шероховатость поверхности экструдата определяется неустойчивостью скорости течения полимера вблизи стенки формирующего инструмента. При многослойной совместной экструзии межфазная неустойчивость при течении может, по-видимому, наблюдаться при еще более низких «критических напряжениях сдвига», чем те, которые характерны для пристенного разрушения расплава.

## В. Экспериментальный анализ неустойчивости течения

Для проверки высказанной выше гипотезы о том, что межфазная неустойчивость при течении появляется при определенном для данной



пары полимеров значения межфазного напряжения сдвига была проведена серия экспериментов на полученном совместной экструзией трехслойном листе АБС—УПС—АБС. Прежде всего были выявлены наиболее важные параметры процесса. В процессе эксперимента анализировались следующие независимые переменные: 1) температура на поверхности слоя; 2) температура внутри слоя; 3) температура формующего инструмента; 4) соотношение толщин поверхностного слоя и его внутренней части; 5) общая скорость экструзии; 6) зазор формующего инструмента. Эти эксперименты позволили установить, что наиболее важными переменными являются температура и вязкость на поверхности слоя, соотношение толщин поверхностной и внутренней части слоя, общая скорость экструзии и зазор. Температура формующего инструмента и температура внутри слоя важны лишь постольку, поскольку они определяют температуру на поверхности слоя (вязкость) посредством теплопередачи.

#### Г. Определение «критического межфазного напряжения сдвига»

Для определения «критического межфазного напряжения сдвига» четыре наиболее важные переменные (вязкость поверхности слоя, соотношение толщин, общая скорость экструзии и зазор) варьировались независимым способом в таких пределах, которые позволяли изменять напряжения сдвига и соответственно экструдировать трехслойные листы АБС 213—стайрон 470—АБС 213 в режимах устойчивого и неустойчивого течения.

Начало появления неустойчивого течения определяли довольно произвольно визуальным методом. Шесть экспертов оценивали все образцы, полученные в режимах, когда при всех остальных одинаковых условиях одна из переменных варьировалась с переходом от стабильного к неустойчивому течению. Согласованность решений экспертов относительно появления неустойчивости была хорошей.

Межфазное напряжение сдвига рассчитывали по известным условиям совместной экструзии в области появления неустойчивости течения для каждой переменной, а две материальные константы  $K$  и  $n$  определяли для каждого полимера на реометре Instron. Было установлено, что межслоевое разрушение расплава наблюдалось при межфазном напряжении сдвига, составляющем примерно  $5 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>, независимо от того, какую из переменных варьировали в опыте. Эти данные подтверждают высказанную выше гипотезу, что межфазная неустойчивость потока определяется «критическим межфазным напряжением сдвига».

Значение «критического межфазного напряжения сдвига», равное  $5 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>, характеризует течение данной конкретной системы (АБС 213—стайрон 470—АБС 213). Для других систем переход к неустойчивому течению происходит при других уровнях напряжения сдвига.

Лист, полученный в режиме, когда неустойчивость течения лишь на-

чинает проявляться, можно, вероятно, рекомендовать для коммерческих целей. При более высоких напряжениях сдвига неустойчивость течения становилась выраженной более сильно. (Естественно, проведенный в данной работе анализ в условиях стационарного режима экструзии не является плодотворным при определении напряжений сдвига в режимах сильной неустойчивости.)

Межфазная неустойчивость при течении может быть уменьшена или элиминирована путем увеличения поверхностного слоя, увеличения зазора, уменьшения общей скорости экструзии или уменьшения вязкости полимера в приповерхностном слое. (Последнее условие в некоторых случаях приводит к систематической неоднородности распределения слоев из-за различия в вязкостях, что уже отмечалось выше.)

## V. АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРУЗИИ

### А. Межслоевая (межфазная) адгезия

При охлаждении полученных совместной экструзией пленок или листов отдельные слои в них затвердевают (они кристаллизуются или переходят в стеклообразное состояние). Такие затвердевшие слои либо представляют собой хорошую многослойную конструкцию, либо достаточно легко отслаиваются. Для некоторых полимерных пар характерна хорошая межфазная адгезия, а для других — плохая. Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные позволяют оценить во многих случаях степень адгезии между двумя различными термопластами, однако общие принципы адгезии полимеров до конца остаются еще не выясненными и предсказать уровень адгезии в новой системе довольно сложно (том 1, гл. 6).

При встрече двух потоков расплавов между ними образуется поверхность раздела, перемещающаяся под определенным давлением к выходу из головки. Эти условия благоприятствуют образованию полного и однородного контакта между двумя жидкостями. Появление такого контакта сопровождается прониканием сегментов одних макромолекул в другие через границу раздела фаз. Однако, поскольку различные по химической природе полимеры обычно термодинамически несовместимы, это взаимопроникание весьма ограничено. Схематическое изображение локального изменения концентрации компонентов вблизи межфазной поверхности приведено на рис. 15.17. Толщина межфазного слоя возрастает с увеличением времени контакта фаз и стремится к предельному равновесному значению. Это предельное значение толщины межфазного слоя существенно больше для полимеров, которые являются почти термодинамически совместимыми, и меньше для сильно несовместимых полимеров.

Одним из факторов, определяющих межфазную адгезию конечного многослойного изделия, может быть степень взаимопроникания макро-



молекул в потоках расплавов. Однако важным фактором является, по-видимому, и процесс отверждения расплавов. Два соприкасающихся слоя могут затвердевать при различных температурах, в разное время и по различному механизму, что должно сказываться на структуре

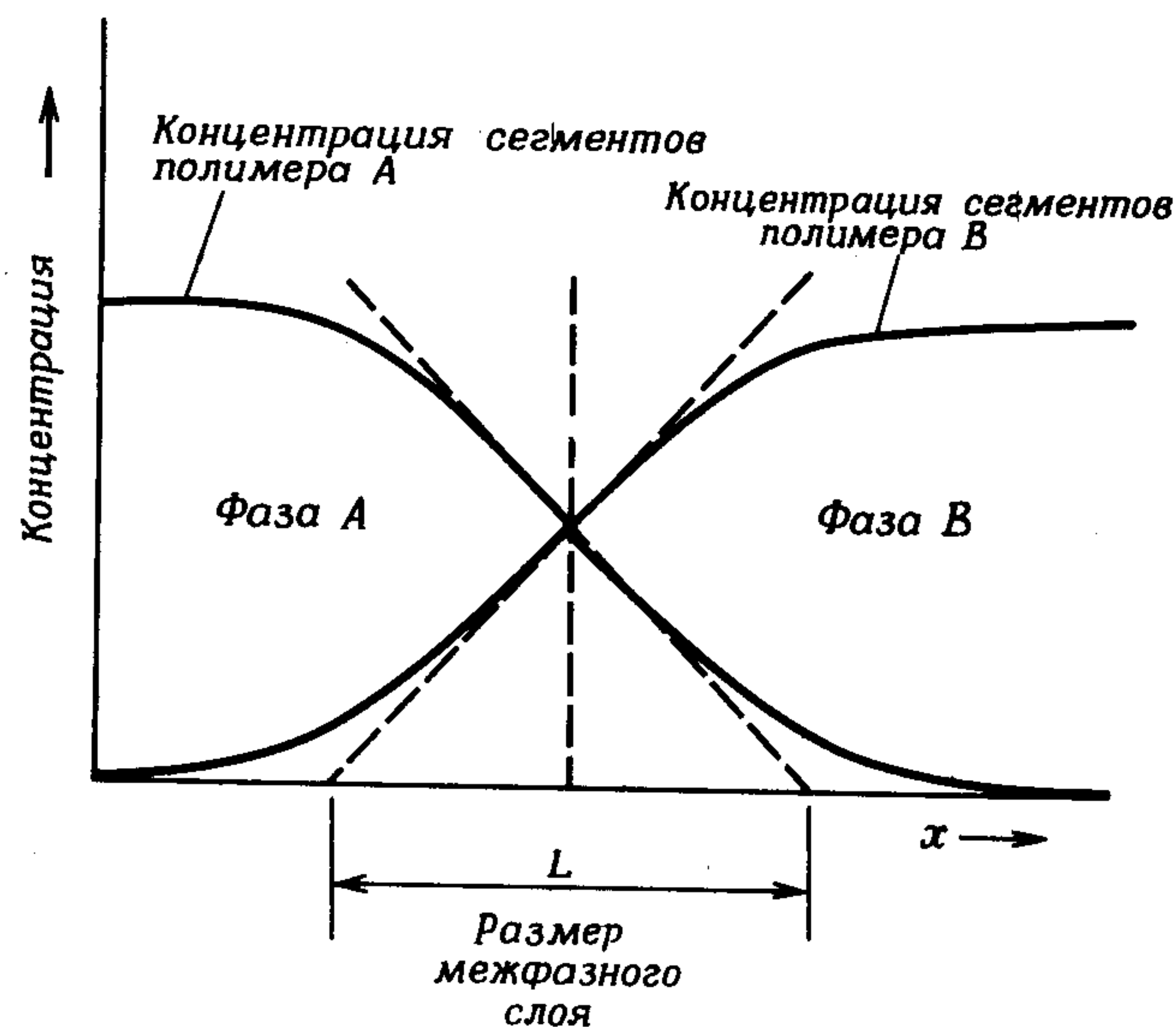


Рис. 15.17. Концентрация полимерных сегментов полимера А и В в межфазном слое.

и свойствах межфазной границы. Например, если слой А кристаллизуется, когда слой В еще находится в высокоэластичном состоянии, то оказавшиеся в слое В сегменты полимера А могут быть возвращены в слой А из межфазного слоя.

Ямакава [20] исследовал проблему возникновения адгезионного соединения между полиэтиленом и сополимерами этилена в расплавленном состоянии. Исследование поперечных сечений соединенных таким образом полимеров с помощью интерференционного микроскопа показало наличие межфазного слоя и слоя, в котором полиэтилен и сополимер взаиморастворимы. В этой работе рассмотрена зависимость адгезионной прочности от характера этих двух слоев.

Другой проблемой, тесно связанной с рассмотренной выше, является проблема взаимопроникания полимерных цепей при образовании сварного шва при соединении двух потоков расплавленного полимера одной и той же химической природы [21]. При совместной экструзии обычного полистирола с ударопрочным полистиролом, содержащим определенное количество каучуковой фазы, образующаяся межфазная граница похожа на сварной шов полистирола. Непрерывной фазой в УПС

является полистирольная фаза. Взаимное проникание макромолекул в жидком состоянии в этом случае термодинамически допустимо. Оба таких слоя затвердевают одновременно, переходя в стеклообразное состояние практически при одинаковой температуре, и потому процесс отверждения не может разрушить образовавшегося контакта. Эта простая система на практике ведет себя так, как и можно ожидать из этой схемы. Однако в общем случае совместной экструзии двух произвольно выбранных полимеров не существует количественной теории, позволяющей предсказать степень межфазной адгезии в перешедшей в твердое состояние пленке.

### Б. Использование «склеивающих полимерных слоев» при совместной экструзии

На практике часто встречается такой случай, когда полимерные слои в многослойных пленках или листах обладают плохой адгезией и в них наблюдается расслаивание. Этот недостаток удается ликвидировать путем введения в конструкцию тонкого слоя третьего полимера, обладающего хорошей адгезией к каждому из полимеров («склеивающий полимерный слой»).

Очевидно, что наиболее подходящим кандидатом для улучшения адгезии между плохо взаимодействующими полимером А и полимером В является блок-сополимер АВ, который может образовывать хорошее адгезионное соединение с обоими полимерами (гл. 12). Однако в большинстве случаев этот подход является сугубо гипотетическим, поскольку необходимые сополимеры обычно отсутствуют. На практике выбор склеивающего полимерного слоя часто проводится эмпирическим путем. Данные табл. 15.1 могут служить качественным путеводителем для определения степени адгезии при совместной экструзии некоторых полимеров [6].

### В. Использование полимерных смесей в качестве адгезивов

Иногда в качестве склеивающих слоев при совместной экструзии двух разнородных полимеров, обладающих плохой адгезией, применяются смеси полимеров. Их используют для следующих целей:

- 1) оптимизации адгезии путем регулирования молекулярной функциональности двух полимеров;
- 2) улучшения соэкструдированности некоторых склеивающих полимерных слоев путем введения полимерных «экструзионных добавок», снижающих вязкость;
- 3) получения «механической» адгезии благодаря использованию в качестве склеивающего слоя смеси несовместимых полимеров.

Часто адгезию двух слоев удается оптимизировать путем использования склеивающего слоя, представляющего собой смесь двух в общем



Качественная степень адгезии между полимерами<sup>а</sup> [6]

		Полиолефины			Полистиролы					
Полимеры		ПЭНП	ПЭВП	ПП	ПС (низкая УП)	ПС (средняя УП)	УПС	ПС (кристалл)	АБС <sup>б</sup>	АБС
Поли-олефины	ПЭНП	+	+	-	-	-	-	-	-	-
	ПЭВП	+	+	-	-	-	-	-	-	-
	ПП	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Полистиролы	ПС (низкая УП)	-	-	-	+	+	+	+	+	-
	ПС (средняя УП)	-	-	-	+	+	+	+	+	-
	УПС	-	-	-	+	+	+	+	+	-
	ПС (кристалл)	-	-	-	+	+	+	+	+	-
	АБС <sup>б</sup>	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Виниловые полимеры	АБС	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	ПВХ жесткий	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	ПВХ гибкий	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Разные	Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	Поликарбонат	-	-	-	-	?	?	?	?	?
	Полиуретан	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Адгезивы	Акрилат	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	Нитрильный полимер	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Найлон-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Адгезивы	ЭАА	+	+	++	-	-	-	-	-	-
	ЭВА	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Иономер	+	+	-	-	-	-	-	-	-
	СБС <sup>в</sup>	++	++	+	+	+	+	+	+	+
	ХПЭ	+	+	+	++	++	++	++	+	+

<sup>а</sup> Принятые обозначения: + хорошая; ++ прекрасная; - плохая; -- использование для совместной экструзии нежелательно; ? неизвестна.

<sup>б</sup> Содержит меньше 20% акрилонитрила.

<sup>в</sup> Сополимер стирол—бутадиен—стирол.

Виниловые полимеры				Разные							Адгезивы	
ПВХ жесткий	ПВХ гибкий	Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом	Поликарбонат	Полиуретан	Акрилат	Нитрильный полимер	Найлон-6	ЭАА	ЭВА	Иономер	СБС <sup>в</sup>	ХПЭ
-	-	-	-	++	-	-	-	+	+	+	++	+
-	-	-	-	++	-	-	-	+	+	+	++	+
-	-	-	-	++	-	-	-	++	+	-	+	-
-	-	-	-	++	-	-	-	-	+	-	+	++
-	-	-	?	++	-	-	-	-	+	-	+	++
-	-	-	?	++	-	-	-	-	+	-	+	++
-	-	-	?	++	-	-	-	-	+	-	+	++
+	+	+	?	++	+	-	-	-	+	-	+	++
+	+	+	?	++	+	-	-	-	+	-	+	++
+	+	++	--	+	+	-	--	-	+	-	+	+
+	+	++	--	+	+	-	--	-	+	-	+	+
++	++	+	--	+	+	?	-	-	+	-	+	+
--	--	--	+	?	+	-	?	?	?	?	?	?
+	+	+	?	+	?	-	?	++	+	?	++	+
+	+	+	+	?	+	-	?	?	?	?	?	++
-	-	?	-	-	-	+	-	-	++	?	++	?
--	--	-	?	?	?	-	+	+	-	+	-	?
-	-	-	?	++	?	-	+	+	+	+	++	+
+	+	+	?	+	?	++	-	+	+	?	+	+
-	-	-	?	?	?	?	+	+	?	+	?	+
+	+	+	?	++	?	++	-	++	+	?	+	+
+	+	+	?	+	++	?	?	+	+	+	+	+



случае совместимых полимеров. Например, блок-сополимер бутадиена со стиролом обладает хорошей адгезией к полистиролу и его сополимерам, однако у него плохая адгезия к полиэтилену. Смесь же сополимеров бутадиена со стиролом и этилена с винилацетатом может быть очень эффективным склеивающим полимерным слоем для полистирола и полиэтилена [22]. Точно так же смесь сополимеров этилена с акриловой кислотой и этилена с винилацетатом — хороший адгезив для парайлон — поливинилхлорид и найлон — сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом [23].

Подобные смеси применяют также для улучшения соэкструдированности, особенно в тех случаях, когда для получения удовлетворительной однородности слоев вязкость должна быть снижена. Некоторые полимеры, используемые в качестве склеивающих слоев, при переработке подвергаются термической деструкции, и в этом случае полимерные смеси выполняют роль смазок для улучшения экструдированности.

Наконец, смеси двух несовместимых полимеров используют в качестве промежуточного склеивающего слоя между слоями тех же несовместимых полимеров [24]. В этом случае адгезия обычно хуже по сравнению с разнородными склеивающими слоями, однако такой подход хорош с точки зрения регенерации отходов. Расслаивание по межфазной границе обычно имеет фибриллярный характер, поскольку компоненты смеси оказываются механически перемешанными и связанными с одноименными полимерами-подложками и при расслаивании удлиняются. В некоторых случаях степень такой «механической» адгезии вполне удовлетворительна.

Совершенно очевидно, что использование смесей полимеров для улучшения адгезии в совместно экструдированных изделиях будет непрерывно расширяться.

## VI. СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК

### А. Проницаемость многослойных пленок

Проницаемость газов и водяных паров через гомогенную полимерную пленку зависит от проницаемости полимера и толщины пленки (том 1, гл. 10).

$$\text{Поток (стационарное состояние)} = P(p_1 - p_2)/l \quad (9)$$

или

$$\text{Проницаемость пленки} = P/l, \quad (10)$$

где  $P$  — проницаемость полимера,  $l$  — толщина и  $p_1$  и  $p_2$  — парциальные давления диффундирующего газа по обеим сторонам пленки. В свою очередь проницаемость полимера определяется произведением коэффициента растворимости  $S$  и коэффициента диффузии  $D$

$$P = SD. \quad (11)$$

В многослойной пленке каждый полимер характеризуется своими собственными значениями  $S$ ,  $D$  и  $P$ . Проницаемость такой композитной пленки может быть определена, если ее сопротивление рассматривать как сумму последовательных сопротивлений

$$1/\text{Проницаемость} = l_1/P_1 + l_2/P_2 + l_3/P_3 + \dots + l_n/P_n \quad (12)$$

В стационарном состоянии диффузный поток через пленку является однородным, однако на каждой из межфазных поверхностей существует скачок концентрации диффундирующего газа.

Проницаемость данного полимера зависит от его степени кристалличности и от морфологии. Можно ожидать, что проницаемость очень тонких пленок будет отличаться от проницаемости толстых образцов того же полимера вследствие различия в их морфологии. Тем не менее оказывается, что проницаемость многослойных пленок полистирол — полиэтилен и полистирол — полипропилен с толщиной слоев в несколько сотен ангстрем подчиняется уравнению (12) [25].

Многослойные пленки могут сохранять проницаемость и после того, как будут подвергнуты многочисленным перегибам и сминанию. Образующиеся при этом статистически расположенные трещины значительно удлиняют путь диффундирующего через такую пленку газа. Так, например, многослойная пленка сарана\* сохраняет проницаемость после сминания при низких температурах [26a]. Проницаемость единичного слоя сарана эквивалентной толщины катастрофически изменяется после такой обработки из-за охрупчивания при низкой температуре.

Изучалась также скорость переноса водяных паров через 125-слойные пленки ПЭ — ПС и ПП — ПС до и после их сминания. Установлено, что сминание не сильно влияет на скорость этого процесса [25].

Во многих случаях многослойные полимерные пленки и листы, полученные совместной экструзией, должны обладать определенной газовой и влагонепроницаемостью. Проницаемость некоторых полимеров по отношению к кислороду приведена в табл. 15.2.

Саран, гидролизованные сополимеры этилена с винилацетатом, сополимеры с высоким содержанием нитрильных групп, жесткий ПВХ, найлон и полиэфиры характеризуются низкой проницаемостью через них кислорода по сравнению с полиэтиленом, полипропиленом, полистиролом. Слой сарана толщиной  $2,54 \cdot 10^{-2}$  мм эквивалентен по проницаемости 4—5 таким же слоям нитрильного полимера, 10 слоям найлона, 40 слоям жесткого ПВХ и более чем 1000 слоям (2,54 см) ПС, ПЭ и ПП. Часто на полиэтилен или полистирол методом совместной экструзии наносятся тонкие слои полимеров с низкой газонепроницаемостью для получения пленок и листов с необходимой газонепроницаемостью.

\* Saran — торговая марка многослойной пленки фирмы Dow Chemical Company.



Проницаемость некоторых полимеров (слой толщиной  $2,54 \cdot 10^{-2}$  мм) по отношению к водяному пару приведена в табл. 15.3. За исключением сарана, проницаемость всех остальных полимеров по сравнению с проницаемостью по отношению к кислороду резко изменилась.

Таблица 15.2

## Проницаемость кислорода через некоторые полимеры

Полимер	Проницаемость (23°C), $10^{-11}$ см <sup>2</sup> /с·атм
Гидролизованный сополимер этилена с винилацетатом	0,09 (сухой газ) 0,365 (влажный газ)
Саран	0,9
Нитрильный полимер	2,73
Найлон	11,8
Полиэфир	32,0
ПВХ жесткий	63,0
Полипропилен	682,0
ПЭВП	682,0
Полистирол	1180,0
ПЭНП	1910,0

Таблица 15.3

## Проницаемость водяных паров через некоторые полимеры

Полимер	Проницаемость (38°C, влажность 90%), $10^{-11}$ см <sup>2</sup> /с·атм
Саран	0,23
Найлон	2,7
Полипропилен	3,2
ПЭВП	3,2
ПЭНП	5,5
Полиэфир	8,2
ПВХ жесткий	13,7
Нитрильный полимер	22,7
Полистирол	32,0
Гидролизованный сополимер этилена с винилацетатом	205,0

Гигроскопические полимеры, такие, как нитрильные, гидролизованные сополимеры этилена с винилацетатом и найлон являются плохими барьерами для водяных паров, в то время как ПЭ и ПП оказываются хорошими барьерами. Саран — единственный коммерческий полимер, доступный для переработки экструзией, который обладает одновременно низкой проницаемостью для газов и водяных паров.

## Б. Механические свойства многослойных пленок

Механические свойства тонких полимерных слоев в многослойных пленках и листах отличаются от механических свойств того же полимера в виде обычной пленки или листа. Особенно разительные эффекты наблюдаются в слоевых композитах, содержащих «твердый» и «мягкий» (или «хрупкий» и «вязкий») компоненты. Оружейники старых времен ковали сабли из слоевых заготовок, содержащих слои мягкой

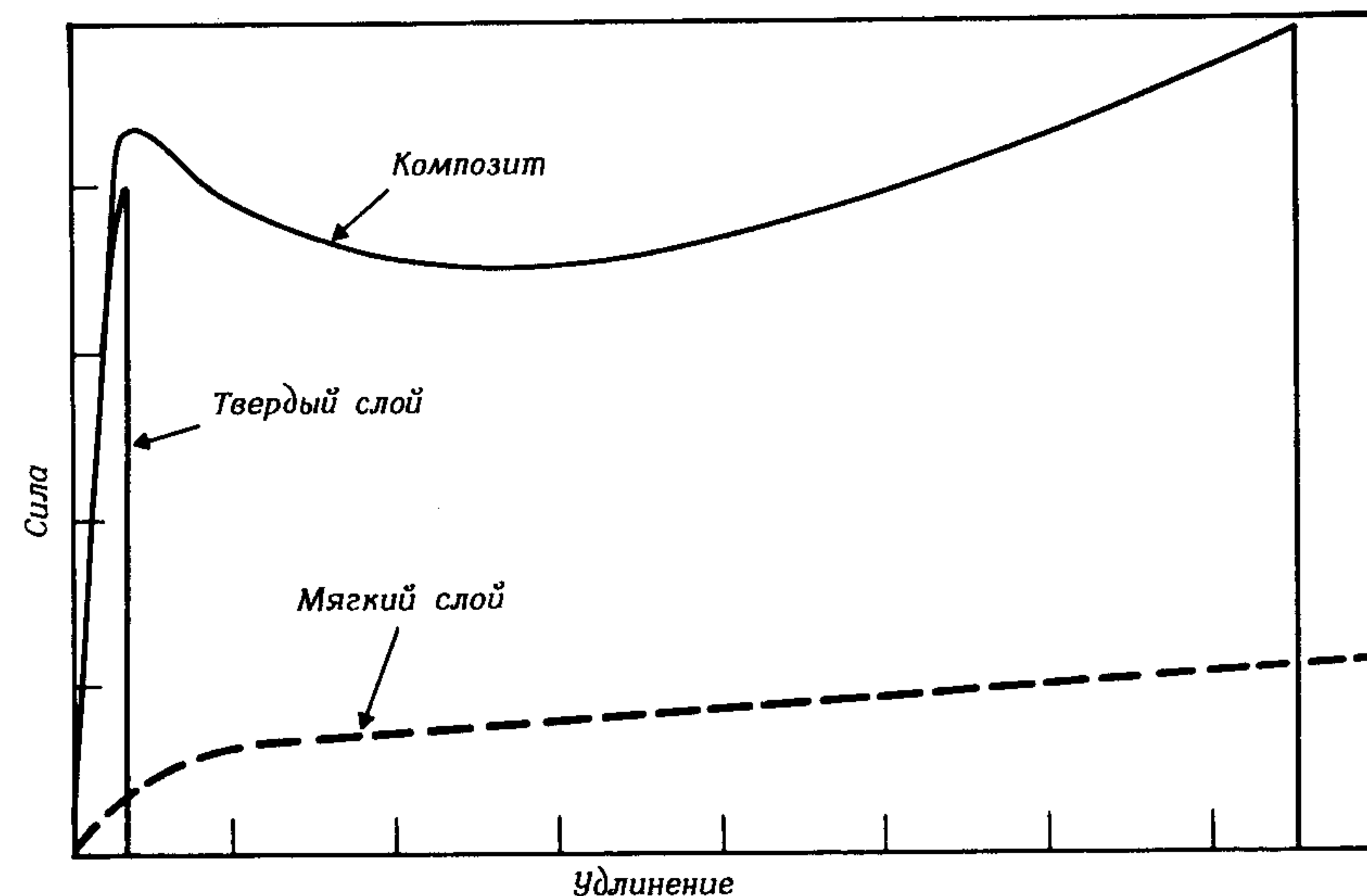


Рис. 15.18. Схема, иллюстрирующая эффект «взаимного межслоевого усиления», когда «мягкие» наружные слои блокируют распространение трещин в «твердом» слое.

и твердой стали, и получали лезвия, которые обладали прекрасными режущими кромками и были одновременно прочными и ударопрочными. Аналогичные эффекты обнаруживаются в многослойных полимерных системах, полученных совместной экструзией.

Рассмотрим слоевой композит, состоящий из слоя высокомодульного, способного лишь к малым удлинениям полимера, расположенного между слоями материала, способного к большим удлинениям (адгезия между слоями хорошая). При испытаниях такого композита на прочность при растяжении слой материала, способного к большим деформациям, могут препятствовать образованию поперечных трещин в высокомодульном материале. Если распространение трещин в жестком материале блокировать, этот жесткий слой достигает предела текучести и весь композит деформируется до значительных удлинений по типу вязких материалов. Этот эффект, схематически показанный на рис. 15.18, называют «взаимным межслоевым усилением».



Однако в таких композитах может наблюдаться и противоположный эффект: вязкий в обычных условиях полимер оказывается хрупким в слоевом композите\*. В этом случае материал, способный к большим удлинениям, уже не может блокировать распространение трещин

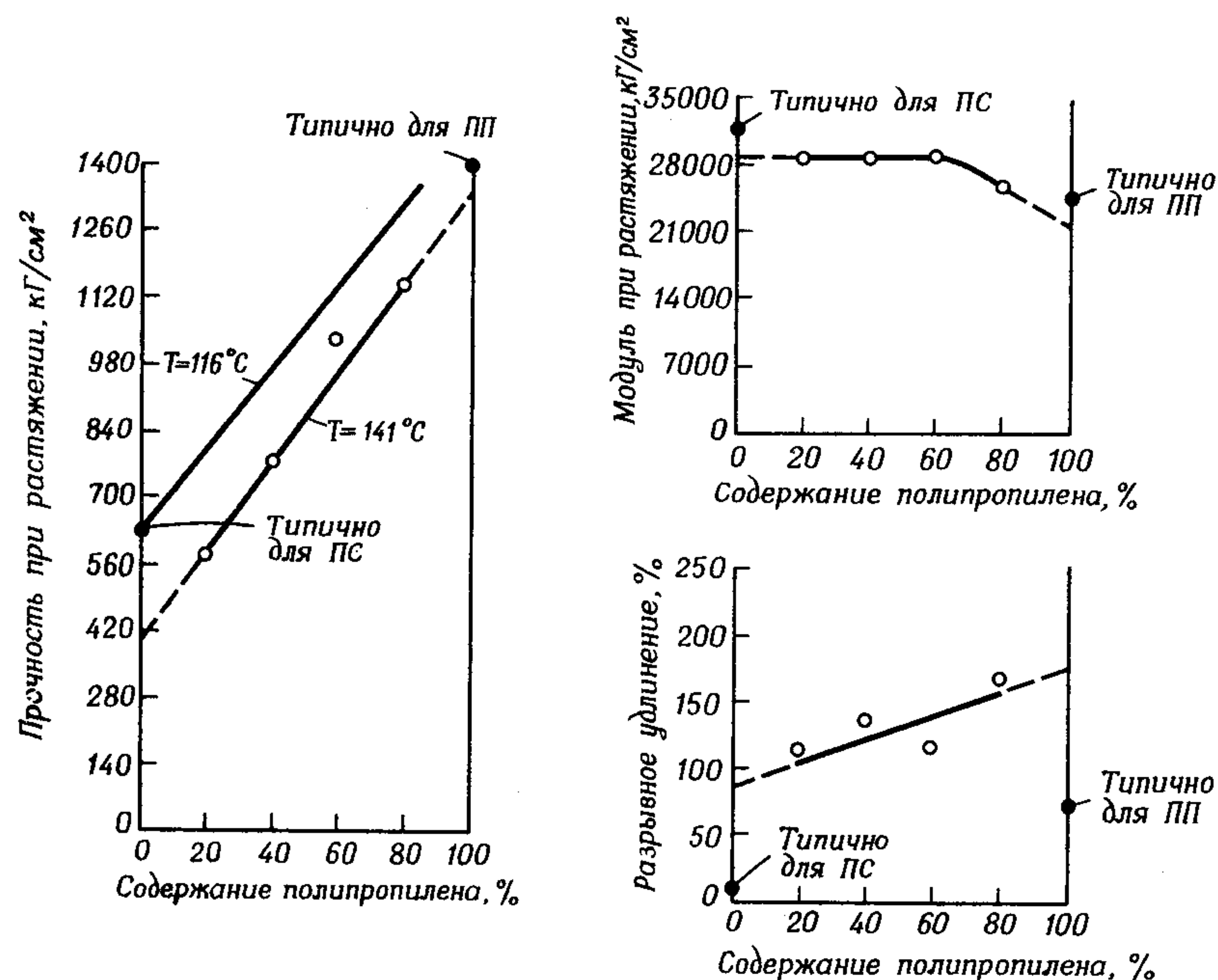


Рис. 15.19. Механические свойства двуслоориентированных 125-слойных пленок ПП и ПС различного состава [25]. Прочность при растяжении может зависеть от температуры ориентации (116 и 141°C).

в хрупком материале и эта возникшая в хрупком слое трещина распространяется через слой вязкого материала, приводя к разрушению композита при небольших удлинениях. Например, тонкий слой обычного полистирола, нанесенный на сердцевину из ударопрочного полистирола, приводит к тому, что этот композит при изгибе хрупко разрушается. Такой эффект был назван «взаимным межслоевым разрушением» [25].

Подобное межслоевое взаимодействие, вызывающее как положительные, так и отрицательные последствия, требует определенной степени адгезии на межфазной границе. Однако, чем тоньше слой, тем меньше должна быть адгезия между ними, для того чтобы один слой

\* В работе [266] детально описано аналогичное поведение эластомерных субстратов, покрытых тонкими пленками.—Прим. ред. американского издания.

оказывал влияние на поведение соседнего слоя. Таким образом, в пленке, содержащей сотни очень тонких слоев микроскопических размеров, взаимодействие между слоями наблюдается даже при очень плохой адгезии компонентов.

Механические свойства пленки или листа из однородного полимера сильно зависят от степени молекулярной ориентации. Прочность одноослоориентированных кристаллических полимеров вдоль оси ориентации может более чем на порядок превосходить прочность тех же полимеров в неориентированном состоянии. Прочность же в поперечном направлении оказывается меньше [27]. Полистирол, аморфный стеклообразный полимер, путем ориентации может быть переведен в упрочненное состояние с хорошими механическими показателями при деформации вдоль оси ориентации. Однако он оказывается исключительно непрочным и хрупким в поперечном направлении [28]. За счет двуслойной ориентации получают пленки и листы с хорошими механическими свойствами во всех направлениях; этот метод широко применяется для кристаллических и аморфных полимеров [29].

Механические свойства совместно экструдированных многослойных пленок и листов также зависят от степени молекулярной ориентации. Благодаря ориентации можно оптимизировать свойства отдельных слоев и степень межслоевого упрочнения. Например, свойства двуслоориентированных 125-слойных пленок полипропилена и полистирола оказываются хорошими в области составов от 80:20 до 20:80 [25]. Зависимость свойств при растяжении от состава для таких пленок показана на рис. 15.19.

## В. Оптические свойства многослойных пленок

В многослойных пленках, образованных чередующимися слоями двух прозрачных полимеров, обладающих различными показателями преломления, могут наблюдаться красочные оптические эффекты. Световые лучи с определенной длиной волны полностью отражаются такими пленками, в то время как другие проходят сквозь них [30a].

На рис. 15.20 приведена схема 125-слойной пленки, в которой нечетные слои имеют показатель преломления, равный 1,6, а четные слои — 1,5. Когда луч света с длиной волны  $\lambda$  падает на поверхность пленки, он частично отражается от многочисленных поверхностей раздела слоев. Отражение от поверхностей с более высоким показателем преломления обратно по фазе. Поскольку различие в показателях преломления слоев составляет всего 0,1, отдельные отражения слабы. Однако, если отражения от разных поверхностей раздела оказываются в фазе, интерференция приводит к появлению яркого отражения. Длина волны отражения первого порядка (для нормального падения) определяется соотношением

$$\lambda_1 = 2(n_{\text{нечет}} l_{\text{нечет}} + n_{\text{чет}} l_{\text{чет}}). \quad (13)$$



Например, если толщина нечетного и четного слоев равна соответственно 700 и 746,5 Å, то

$$n_{\text{нечет}} l_{\text{нечет}} = 1,6 \cdot 700 = 1120,$$

$$n_{\text{чет}} l_{\text{чет}} = 1,5 \cdot 746,5 = 1120,$$

$$\lambda_I = 2(1120 + 1120) = 4480 \text{ Å}$$

В дополнение к отражению первого порядка с длиной волны  $\lambda_I$  появляются также отражения более высоких порядков с длиной волн  $\lambda_{II}$ ,  $\lambda_{III}$  и т. д.

$$\lambda_{II} = (2/2) (n_{\text{нечет}} l_{\text{нечет}} + n_{\text{чет}} l_{\text{чет}}), \quad (14)$$

$$\lambda_{III} = (2/3) (n_{\text{нечет}} l_{\text{нечет}} + n_{\text{чет}} l_{\text{чет}}), \quad (15)$$

$$\lambda_M = (2/M) (n_{\text{нечет}} l_{\text{нечет}} + n_{\text{чет}} l_{\text{чет}}). \quad (16)$$

Относительная интенсивность этих отражений более высоких порядков зависит от отношения оптических толщин двух слоев. Например, если четный и нечетный слой имеют одинаковую оптическую толщину, то отражения второго и четвертого порядка оказываются запертыми. С другой стороны, если  $n_{\text{нечет}} l_{\text{нечет}} = n_{\text{чет}} l_{\text{чет}}$ , запертым оказывается отражение третьего порядка.

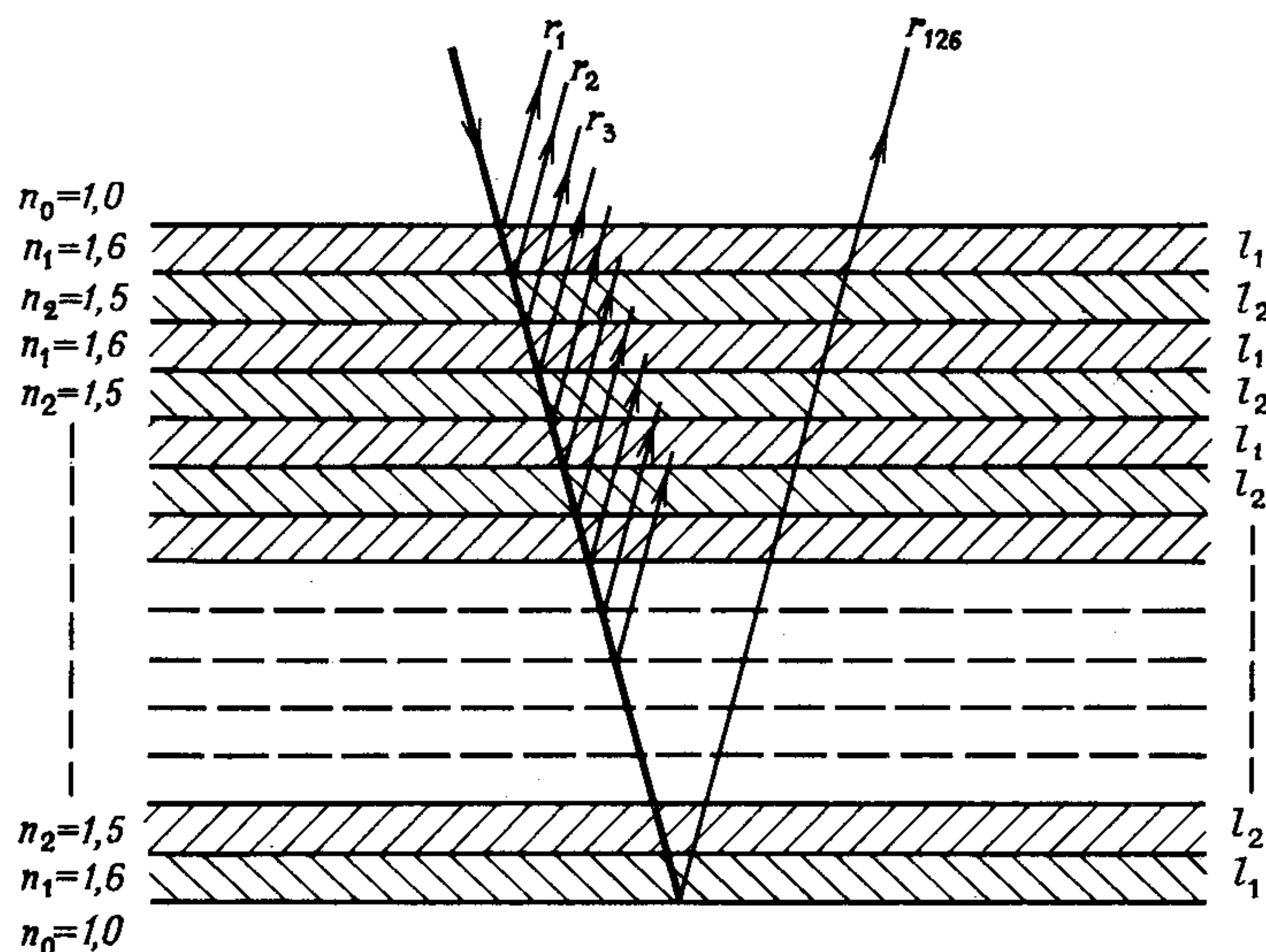


Рис. 15.20. Отражение света от поверхностей раздела в многослойной пленке, образованной полимерными слоями с различными показателями преломления, приводящее к появлению радужной окраски [30а].

Наконец, ширина отраженного спектра определяется градиентом толщины слоев в пленке. Однородные слои в пленке приводят к появлению узкой отраженной полосы, в то время как при наличии градиента по толщине отражается более широкая полоса.

Исследование радужной окраски совместно экструдированных многослойных пленок проводилось на примере пары полистирол—полиметилметакрилат [14]. Оптические характеристики исследованных пленок приведены в табл. 15.4. Наблюдаемый спектр отражения хорошо коррелирует с измеренным распределением слоев по толщинам.

Таблица 15.4

Типичные значения отраженных волн и значения толщин слоев 231-слойной пленки полистирола и полиметилметакрилата (толщина слоев одинакова)

Отраженный свет	Длина волны отраженного света, мкм	Толщина слоя, мкм	Общая толщина пленки, мкм
Ультрафиолетовый	< 0,38	< 0,062	< 14,3
Видимый «чисто»-голубой	0,473	0,077	17,7
Видимый «чисто»-зеленый	0,513	0,083	19,2
Видимый «чисто»-желтый	0,577	0,094	21,6
Инфракрасный	> 0,76	> 0,123	> 28,5

Кроме пленок, отражающих определенную часть спектра видимого света, что приводит к появлению у них радужной окраски, совместной экструзией могут быть получены многослойные пленки, способные отражать ультрафиолетовые лучи и излучение в ближней инфракрасной области. Были проведены исследования пленок, способных эффективно отражать большую долю солнечной инфракрасной радиации.

## VII. ПРИМЕНЕНИЕ

После изложения технологических аспектов совместной экструзии и ряда свойств полученных совместной экструзией пленок и листов ниже будут рассмотрены некоторые области применения таких изделий, с тем чтобы продемонстрировать, что совместная экструзия — более экономичный метод получения многослойных изделий с заданными свойствами по сравнению с другими методами формования слоевых изделий.

Одним из первых применений полученной совместной экструзией трехслойной пленки полиэтилен—полипропилен—полиэтилен было использование ее для упаковки хлеба. Полиэтилен придавал такой пленке необходимую при упаковке на высокоскоростных упаковочных машинах свариваемость при действии тепловых источников, а центральный полипропиленовый слой обеспечивал достаточную жесткость и стой-



кость к ударам. Кроме того, полипропилен из-за высокой температуры плавления ограничивал ширину сварного шва в такой пленке. Хотя обычно адгезия полиэтилена к полипропилену плохая, в тонких пленках для упаковки таких продуктов, как хлеб, она вполне достаточна. В тех случаях, где необходима лучшая адгезия между этими полимерами и большая прочность сварного шва, можно использовать сополимеры этилена с винилацетатом.

Еще одной областью раннего применения совместно экструдированных методом раздува пленок полиэтилена низкой плотности и сополимера этилена с винилацетатом (ПЭНП—ЭВА), хлорированного полиэтилена и полиэтилена низкой плотности (ХПЭ—ПЭНП) и ПЭНП—ПЭВП было изготовление из таких пленок мешков для упаковки удобрений, химикалий, солей и др. Такая комбинация полимеров обеспечивала изделиям хорошую свариваемость, стойкость к ударным нагрузкам и химическую стойкость. Кроме того, нескользящая наружная поверхность такой тары с высоким коэффициентом трения, как, например, у ХПЭ, облегчала укладку и штабелирование. Из двухцветной пленки ПЭНП изготавливают мешочки для молока, внутренний темный слой в которых предотвращает воздействие света на молоко. Полученные совместной экструзией пленки иономер—ПЭНП используют для стерильной упаковки медицинских изделий, а пленки ЭВА—ПЭВП применяют для упаковки продуктов.

Еще одним типом пленки, нашедшей широкое применение для упаковочных целей, является пятислойная пленка ПЭ—ЭВА—саран—ЭВА—ПЭ (саранекс\*), в которой центральный слой из сарана является прекрасной газовой мембраной, а наружные полиэтиленовые слои обеспечивают хорошую свариваемость такой пленки [31]. Прослойка из ЭВА соединяет слои ПЭ с сараном. Такая пленка применяется при упаковке пищи, когда требуются определенные качества по газопроницаемости (упаковка мяса, сыра, приправ, закусок, фруктовых напитков и т. д.), а также в определенных медицинских целях.

Недавно фирма Mearl Corporation начала выпускать в промышленных масштабах многослойную пленку, состоящую из более чем 100 слоев толщиной меньше 1000 Å каждый. Такая пленка получается совместной экструзией двух полимеров с отличающимися показателями преломления. Она обладает красочной световой гаммой, физические причины появления которой рассмотрены выше; используется в декоративных целях [32].

Расмуссен [33] разработал процесс получения бикомпонентных волокон методом совместной экструзии, в котором генерируются многослойные заготовки из трех полимеров, соединенных в последовательности ABCABC..., где полимер В обладает адгезией к полимеру А и С, а адгезия полимеров А и С между собой плохая. Из формирующего ин-

\* Saranex—торговая марка пятислойной пленки фирмы Dow Chemical Company.

струмента экструдера выходит большое число многослойных заготовок. Последние вытягиваются затем в тонкие ленточки, механически расщепляющиеся при последующей вытяжке с большой скоростью на очень тонкие, соединенные в единую массу двухкомпонентные волокна, каждое из которых состоит из компонентов А и С, склеенных между собой адгезивом В.

Широко разрабатывается технология покрытий бумаги, пластиковых вспененных изделий и целлофана методом нанесения многослойного покрытия, экструдированного через плоскую щелевую головку, непосредственно на эти субстраты. Недавно метод совместной экструзии был применен для получения толстых (толщиной более 0,25 мм) листов. Двух- и трехслойные листы, полученные таким способом, используют в качестве упаковочного материала. Тонкий слой обычного полистирола наносят при совместной экструзии на цветной слой ударопрочного полистирола, что придает пленке хороший товарный вид. Этот слой должен быть как можно более тонким, чтобы исключить возможность охрупчивания всего композита вследствие возникновения и прорастания трещин в ударопрочном полистироле (эффект «взаимного межслоевого разрушения»).

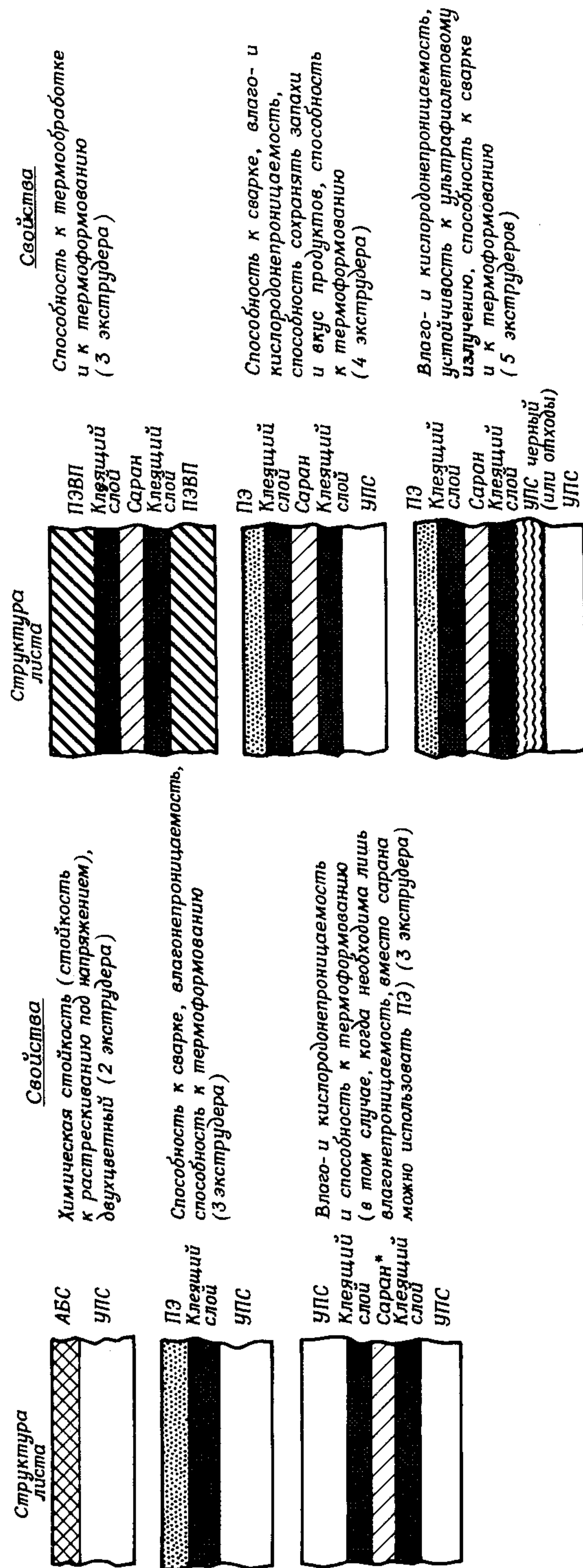
Двухцветные листы, обычно представляющие собой трехслойные системы с внутренним окрашенным слоем, также используют для улучшения товарного вида и для повышения экономичности процесса, поскольку внутренний окрашенный слой можно утилизировать, не принимая во внимание его окраску. Аналогичный подход используют и для придания хорошего интерьера автомобилям. Этот процесс имеет очевидное экономическое преимущество, поскольку позволяет утилизировать отработанные материалы.

Листы, полученные совместной экструзией, широко применяют для термоформованной упаковки. Для этой цели используют пяти- и шестислойные листы, что обеспечивает хорошие формовочные свойства, хорошую свариваемость, стойкость к растрескиванию под напряжением, газо- и водонепроницаемость, сохранение запаха и вкуса. Некоторые из такого рода многослойных конструкций показаны на рис. 15.21. Они используются для упаковки маргарина, фруктовых напитков, сыров, колбасных изделий, стерилизованного молока, маринадов, салатов, кексов и других изделий [22].

Были проведены работы, демонстрирующие возможность использования пластмассовых емкостей для консервирования, выдерживающих термообработку при 120°C в течение 90 мин [34]. Из полученного совместной экструзией пятислойного листа ПЭВП—ЭВА—саран—ЭВА—ПЭВП может быть сформована емкость, которую удастся герметизировать. Слой сарана является хорошей газонепроницаемой мембраной, а слои ПЭВП обеспечивают теплостойкость при автоклавной обработке.

Хотя основная область использования полученных совместной экструзией многослойных пленок и листов связана с применением их в ка-





15.21. Схемы структур совместно экструдированных листов, в которых каждый слой выполняет определенную функцию.

честве упаковочных материалов, в последнее время резко возросло их применение для производства товаров долговременного пользования. Таким образом стали производить двери холодильников и банки для продуктов, нанося тонкие слои АБС-пластика на УПС, что позволяет исключить изготовление этих деталей целиком из дорогостоящего АБС-пластика [35]. Слой модифицированного полиэтилена наносят на другую поверхность с целью предохранения АБС-пластика и УПС от воздействия фторуглеродных газов, приводящих к их растрескиванию.

Созэкструдированные изделия начали использовать для облицовки домов, изготовления оконных ставень и других изделий. В этом случае тонкий слой пигментированного акрилового полимера наносится путем совместной экструзии на поверхность АБС-пластика или УПС, придавая им атмосферостойкость в результате предохранения полистирола от ультрафиолетового излучения.

Из созэкструдированных листов изготавливают душевые подстилки, для чего поверхность листа покрывают слоем пластика с высоким коэффициентом трения. Совместно экструдированные листы используют также в декоративных целях, для изготовления корпусов лодок, багажников и различных предметов для ванных комнат.

Возможность получать методом совместной экструзии многослойные листы и пленки из большого числа полимеров, каждый из которых придает определенные свойства конечному изделию, обеспечила широкое развитие этого метода.

## VIII. УТИЛИЗАЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вопрос о повторном использовании отработанных созэкструдированных материалов важен с экономической точки зрения. Повторная переработка отработанных материалов из совместимых полимеров довольно проста, поскольку степень повторной переработки может контролироваться в зависимости от того, каких свойств необходимо при этом добиться. Например, при повторной переработке созэкструдированных листов обычного и ударопрочного ПС или сополимера стирола с акрилонитрилом и АБС-пластика получается модифицированный каучуком полистирол. Наличие в смеси обычного полистирола обуславливает некоторую потерю ударной прочности, однако полученный при повторной обработке материал обладает приемлемыми свойствами, если доля обычного полистирола не очень велика и если степень повторной обработки выбрана правильно.

Повторная переработка несовместимых полимеров — более сложная проблема, поскольку механические свойства смеси после повторной переработки могут сильно ухудшаться по сравнению со свойствами исходного созэкструдированного изделия. Эта проблема является предметом непрерывных исследований. Часто используемые при совместной экструзии полимеров с плохой адгезией склеивающие полимерные слои



при повторной переработке служат добавками, способствующими совместимости полимеров.

Оказалось, что некоторые композиции несовместимых полимеров удастся подвергнуть вторичной переработке. К таким композициям относятся следующие: АБС-пластик и УПС; ПС, ЭВА и ПЭ; ПС, сополимер стирола с бутадиеном и саран; ПЭВП, ЭВА и саран. Однако повторная переработка таких материалов является сложным процессом, и ее технология должна быть тщательно отработана. Ухудшение свойств из-за несовместимости полимеров в центральном слое уменьшается, если при повторной переработке на него наносятся тонкие ударопрочные слои новых полимеров (эффект «взаимного межслоевого усиления»).

Для улучшения совместимости полимеров при повторной переработке отработанных многослойных материалов были использованы следующие подходы:

1) модификация полимеров, включая использование сополимеров с небольшим содержанием сомономерных звеньев для достижения определенной степени связывания;

2) введение различных добавок, способствующих совместимости, таких, как ХПЭ, и других склеивающих полимеров в качестве промежуточных фаз;

3) смешение, поскольку имеются указания на то, что потеря свойств заметно снижается при интенсивном перемешивании отработанного материала.

Технологические процессы, разработанные для получения полимерных смесей, несомненно будут использованы и в методе совместной экструзии для решения важных экономических проблем повторной переработки отработанных материалов. Между тем метод совместной экструзии может обладать определенными экономическими преимуществами перед другими методами получения пленочных и листовых материалов, даже если считать, что все первично переработанные материалы оказываются непригодными для повторной переработки.

## IX. НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ

В заключение будут кратко рассмотрены новые разработки в области совместной экструзии.

При совместном экструдировании вспененных пластиков, покрытых одним или двумя слоями твердого тонкого полимера, можно получать облегченные жесткие листы. Использование существующей технологии совместной экструзии через плоскощелевую головку позволяет выпускать листы с плотностью  $0,5 \text{ г/см}^3$ . Дальнейшее уменьшение плотности лимитируется в используемой технологии сморщиванием листа и коллапсом ячеек в пеноматериале из-за недостаточно высокой скорости охлаждения. Разработана технология получения более облегченных тонких многослойных композитов типа «вспененный слой в твердой

оболочке» с использованием цилиндрических головок для совместной экструзии, что позволяет более равномерно охлаждать композит. Экономия материала при таких способах производства многослойных облегченных изделий благодаря использованию вспененных полимерных слоев служит хорошим стимулом для их применения в качестве упаковочных материалов и для производства изделий длительного пользования. Одной из проблем в этом случае является хрупкость некоторых вспененных композитов. Одно из возможных решений этой проблемы — введение в композит тонких слоев вязких полимеров, способных упрочнить вспененный центральный слой.

Продемонстрирована возможность создания многослойных изделий, полученных путем одновременного литьевого прессования двух полимеров [36, 37]. Сейчас разрабатываются области использования такой технологии производства многослойных изделий.

Начинает внедряться технология получения горячим раздувом емкостей (бутылок), а также многослойных прессованных тубиков. Эта технология основана на формовании цилиндрических заготовок при совместной экструзии через кольцевые головки.

Наконец, следует упомянуть о новом процессе твердофазного формования, позволяющем изготавливать многослойные контейнеры и другие подобные изделия без характерных для термоформования отходов [38]. Возможность такого безотходного формования несомненно повысит производство многослойных листовых материалов, полученных совместной экструзией.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3008696.
2. Пат. США 3127152.
3. Schrenk W. J., Cleereman K. J., Alfrey T., Jr., SPE Trans., 3, 192 (1963).
4. Schrenk W. J., Chisholm D. S., Alfrey T., Jr., Mod. Plast., 46, 152 (January 1969).
5. Пат. США 3223761.
6. Johnson J. E., Plast. Technol., 22, 45 (February 1976).
7. Пат. США 3308508.
8. Schrenk W. J., Alfrey T., Jr., SPE J., 29, 38 (June 1973).
9. Schrenk W. J., Alfrey T., Jr., SPE J., 29, 43 (July 1973).
10. Пат. США 3677873.
11. Thomka L. M., Schrenk W. J., Mod. Plast., 49 (4), 62 (1972).
12. Пат. США 3557265.
13. Schrenk W. J., Plast. Eng., 30 (3), 65 (1974).
14. Radford J. A., Alfrey T., Jr., Schrenk W. J., Polym. Eng. Sci., 13, 216 (1973).
15. Пат. США 3565985.
16. Southern J. H., Ballman R. L., in: U.S. Jpn. Seminar Polym. Process. Rheol., D.C. Bogue, M. Yamamoto, J.L. White, eds., Appl. Polym. Symp., 20, (1976).
17. White J. L., Ufford R. C., Dharwad K. R., Price R. L., J. Appl. Polym. Sci., 16, 1313 (1972).



18. Han C. D., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1289 (1973).
19. Everage A. E., Jr., Trans. Soc. Rheol., **17**, 629 (1973).
20. Yamakawa S., Polym. Eng. Sci., **16**, 411 (1976).
21. Hobbs S. Y., Polym. Eng. Sci., **14**, 621 (1974).
22. Maack H., Markets and structures for coextruded sheeting (Europe), TAPPI 1975 Int. Coextrusion Seminar, Copenhagen, Denmark (September 1975).
23. Пат. США 3908070.
24. Франц. пат. 1401443.
25. Schrenk W. J., Alfrey T., Jr., Polym. Eng. Sci., **9**, 393 (1969).
- 26a. Пат. США 3579416.
- 26b. Djiauw L. K., Fesko D. G., Rubber Chem. Technol., **49**, 1111 (1976).
27. Samuels R. J., Structured Polymer Properties, Wiley, New York, 1974.
28. Broutman L. J., McGarry F. J., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 609 (1965).
29. Thomas L. S., Cleereman K. J., SPE J., **28** (4), 2 (1972); **28** (6), 9 (1972).
- 30a. Alfrey T., Jr., Gurnee E. F., Schrenk W. J., Polym. Sci., **9**, 400 (1969).
- 30b. Burnham R. W., Hanes R. M., Bartleson C. J., Color: A Guide to Basic Facts and Concepts, Section 3.1.2a 2. Wiley, New York, 1963.
31. Eichhorn J., Proc. Annu. Nat. Packaging Forum, 28th, **4**, 242 (1966).
32. Schrenk W. J., Pinsky J., Coextruded iridescent film, TAPPI Paper Synthetics Conf., Atlanta, Georgia (September 1976).
33. Rasmussen O. B., Amer. Chem. Soc. Div. Organ. Coatings Plast. Chem., **32** (1), 264 (1972).
34. Thomka L. M., Package Eng. **18**, 60 II 1973.
35. Finch C. R., Plastics in appliances, SPE Nat. Tech. Conf., Louisville, Kentucky (November 1975).
36. Англ. пат. 1156217.
37. Mod. Plast., **53** (7), 40 (1976).
38. Пат. США 3739052.

## ГЛАВА 16

### ВОЛОКНА ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Д. Пол

D. R. Paul, Department of Chemical Engineering,  
The University of Texas, Austin, Texas

#### I. ВВЕДЕНИЕ

В технологии волокон известно два пути смешения полимеров, благодаря которым можно создать продукт, состоящий из одного или более полимерных компонентов и обладающий либо комбинацией их характеристик, либо новыми, присущими только смеси свойствами. Первый давно известный и достаточно хорошо разработанный подход состоит в смешении обычных синтетических или природных волокон (получение *смеси волокон*) [1, 2]. Смешение волокон может быть осуществлено несколькими способами. Например, ткань получают из нитей, состоящих из волокон разного типа. В свою очередь нити могут включать как индивидуальные волокна, так и волокна из двух или более полимеров. Смешение часто используют для получения пряжи и из штапельного, и непрерывного волокна. Смеси волокон позволяют изготовить пряжу, изделия из которой удобны, имеют хороший внешний вид, практичны (долговечны), не требуют сложного ухода (легко поддаются чистке), т.е. обладают теми свойствами, которых нельзя достичь, используя пряжу из волокна одного типа. Хорошо известными примерами служат смеси полиэфирных и хлопковых, а также нейлоновых и шерстяных волокон. Однако в этой главе обсуждается только второй подход, при котором индивидуальные волокна получают из смеси полимеров. Такие волокна мы будем называть *смесевыми волокнами* или *волокнами из смесей полимеров*. Этот подход является новым, быстро развивающимся путем получения волокон. Он используется почти исключительно для создания новых синтетических волокон, поскольку смешение полимеров осуществляется до стадии формирования волокна, а не на последующих стадиях производства тканей. Именно поэтому основные технологические проблемы в этом подходе относятся к процессам переработки смесей полимеров, которые в корне меняют требования, связанные с превращением исходных веществ в конечный продукт. Иногда ткань с заданными свойствами может быть получена при ис-



пользовании любого из методов смещения; однако обычно эти методы оказываются не взаимозаменяемыми, а используются для решения разного типа проблем. В большинстве случаев волокна из смесей полимеров целесообразно применять, если необходимо, чтобы каждое индивидуальное волокно обладало определенным комплексом свойств, в то время как смеси волокон более подходят, если желательно, чтобы определенным комплексом свойств обладало все изделие как целое.

В волокнах, приготовленных из двух или более полимеров, возможны любые конфигурации фаз, при этом многие из них характеризуются высокой степенью упорядоченности. В этой главе сделана попытка по возможности шире осветить вопросы использования смесей полимеров для производства волокон, в том числе и рассмотрение возможных типов морфологии, которая возникает при выделении обоих полимеров смеси в две четко сформированные области. Характер фазового разделения позволяет представить волокна как композиты. Однако из-за малого диаметра самих волокон размеры фазовых образований в них очень малы по абсолютной величине, поэтому их можно рассматривать как пример высокодисперсных смесевых систем. Аналогичная ситуация характерна для пленок, имеющих слоистую структуру (гл. 15).

Фундаментальные исследования, а также практическое использование полимерных смесей в производстве волокон в последние годы приобретают все большее развитие. Поэтому обзор работ неизбежно отстает от уровня ее фактического развития. Поскольку исчерпывающего обзора сделать принципиально невозможно, то вместо этого предпринята попытка обобщить основные типы смесевых волокон, а также основные принципы их получения и свойства и затем привести примеры решения ряда проблем путем использования волокон, полученных из смесей полимеров. В большинстве случаев смещение не является единственным подходом, позволяющим решить проблему. Однако описание возможных альтернативных решений выходит за рамки этой главы, поэтому в изложенном ниже материале более полно отражен лишь один подход решения проблемы. Многие фундаментальные принципы, касающиеся смесевых волокон, изложены достаточно полно в других главах этой книги, и там, где это возможно, даны ссылки на литературные источники, относящиеся в той или иной мере к волокнам.

Несмотря на значительное развитие промышленности, производящей волокна, научные исследования таких систем пока еще немногочисленны. Многие имеющие важное значение идеи и технические пути их реализации составляют частную собственность и поэтому доступны только в виде патентной литературы. Большое число таких патентов зарегистрировано в последние годы вне США, и американские читатели могут познакомиться с ними только по литературным источникам. Для того чтобы по возможности полнее отразить современное состояние рассматриваемой области, был проведен исчерпывающий анализ литературы по Chemical Abstracts (текстильный раздел) за 1974 и 1975 гг. и обнаружено более 350 патентов, относящихся к этой про-

блеме. Многие идеи из них использованы при написании настоящей главы, хотя из-за ограниченного ее объема ссылки даны не на все патенты.

## II. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПО ФАЗОВОЙ МОРФОЛОГИИ

В этом разделе обсуждается классификация индивидуальных волокон на основе двух или более полимеров на основные категории, различающиеся фазовой морфологией. Методы получения структур различных типов и их свойства описаны более подробно в последующих разделах. Обычно эти структуры и их особенности вполне доступны для наблюдения традиционными микроскопическими методами, используемыми для исследования поперечных и продольных срезов волокон.

Терминами «бикомпонентные» (bicomponent) и «сопряженные» (conjugate) волокна, используемыми в литературе, часто обозначают волокна на основе смеси полимеров структурированного, гетерогенного типа, описанные в разд. II,Б; однако, по-видимому, нет формальных причин, препятствующих использовать термин «бикомпонентные» по отношению к гомогенным смесевым волокнам, хотя на практике это не встречается. Словари по текстильным терминам [3] и U.S. Code of Federal Regulations определяют волокна, состоящие из физически соединенных вместе двух полимеров различного класса, как «бисоставные» (biconstituent), а термин «бикомпонентные» (bicomponent) сохраняют за волокнами, в состав которых входят два полимера одного класса, но различающиеся по химическому строению или физическому состоянию. В литературе не всегда проводят такую четкую разницу между этими двумя терминами.

### А. Гомогенные смеси

В идеальном смысле для этой категории смесей характерна однофазная структура, возникающая в результате смещения совместимых полимеров. Как описано в гл. 2 тома 1, большинство полимерных пар представляют собой несовместимые системы, однако существуют важные исключения, особенно среди близких по химическому составу сополимеров. Реально же большинство волокон, полученных даже из одного полимера, в строгом смысле слова не являются гомогенными вследствие наличия кристалличности, пористости, добавок и т.д. Следовательно, волокна, состоящие из гомогенных полимерных смесей, хотя однородны по композиционному составу, тем не менее могут обладать гетерогенностью другого типа. Такие волокна обычно не обнаруживают морфологических особенностей, описанных в следующем разделе, но их отсутствие при исследовании микроскопическими методами не означает существования гомогенности на уровне полимерных сегментов, как следует из данного выше определения. Для доказательства существования



такой гомогенности необходимы другие методы, которые описаны в гл. 2, 4 и 5 тома 1. Следует ожидать, что совместимые смеси характеризуются такими же свойствами, как любой индивидуальный полимер; например, у них должна наблюдаться одна температура стеклования  $T_{ст}$ , как и у сополимеров, состоящих из тех же исходных полимеров. Гомогенность смесей придает волокнам из них важные оптические свойства (например, блеск), аналогичные свойствам волокон из чистых полимеров. Волокна на основе гомогенных смесей не получили широкого распространения, во-первых, в связи с ограниченным количеством надежно установленных совместимых пар полимеров, пригодных для формования волокна, и, во-вторых, в силу того что двухфазные системы, возникающие при смешении, представляют значительно большие возможности для достижения желаемых свойств.

Применение гомогенных смесей при получении волокон, по-видимому, желательно для улучшения способности волокон окрашиваться; такой способ использован в промышленном производстве некоторых волокон [4]. Получение смесей с улучшенной способностью к окрашиванию рассмотрено более подробно в разд. VI,Д. Гомогенность смесей полимеров желательна и в том случае, если необходимо улучшать характеристики волокна, связанные с огнестойкостью, влагопоглощением, антистатическими свойствами. В обычных системах гомогенность маловероятна. Возможно, что не имеет смысла добиваться гомогенности, когда второй полимер добавляют с целью улучшения определенных механических свойств, как обсуждается в разд. VI,Б и VI,В. Гомогенные структуры не пригодны для получения самофрирующихся волокон, так как это свойство требует пространственного разделения двух компонентов. Это не исключает возможности использования совместимых пар для аналогичных целей, как будет ясно из последующего изложения.

## Б. Гетерогенные смеси

В этой более распространенной категории смесей два полимера разделены; области, занимаемые каждой фазой, состоят практически целиком из одного или другого чистого компонента. Обычно два полимера несовместимы в термодинамическом смысле, однако в принципе они могут быть совмещены (соединены) без смешивания. Образующуюся фазовую морфологию можно легко наблюдать, исследуя в оптическом микроскопе поперечные и продольные срезы волокна; для улучшения качества оптического изображения применяют известные способы контрастирования или прокрашивания срезов. Возможные морфологические образования по своему пространственному расположению разделяют на *структурированные (упорядоченные)* и *неупорядоченные*, однако четкой границы между этими двумя крайними типами морфологических структур нет. Число вариантов пространственного расположения элементов фазовой структуры практически неограниченно; ниже дается описание и классификация их основных типов [5–12].

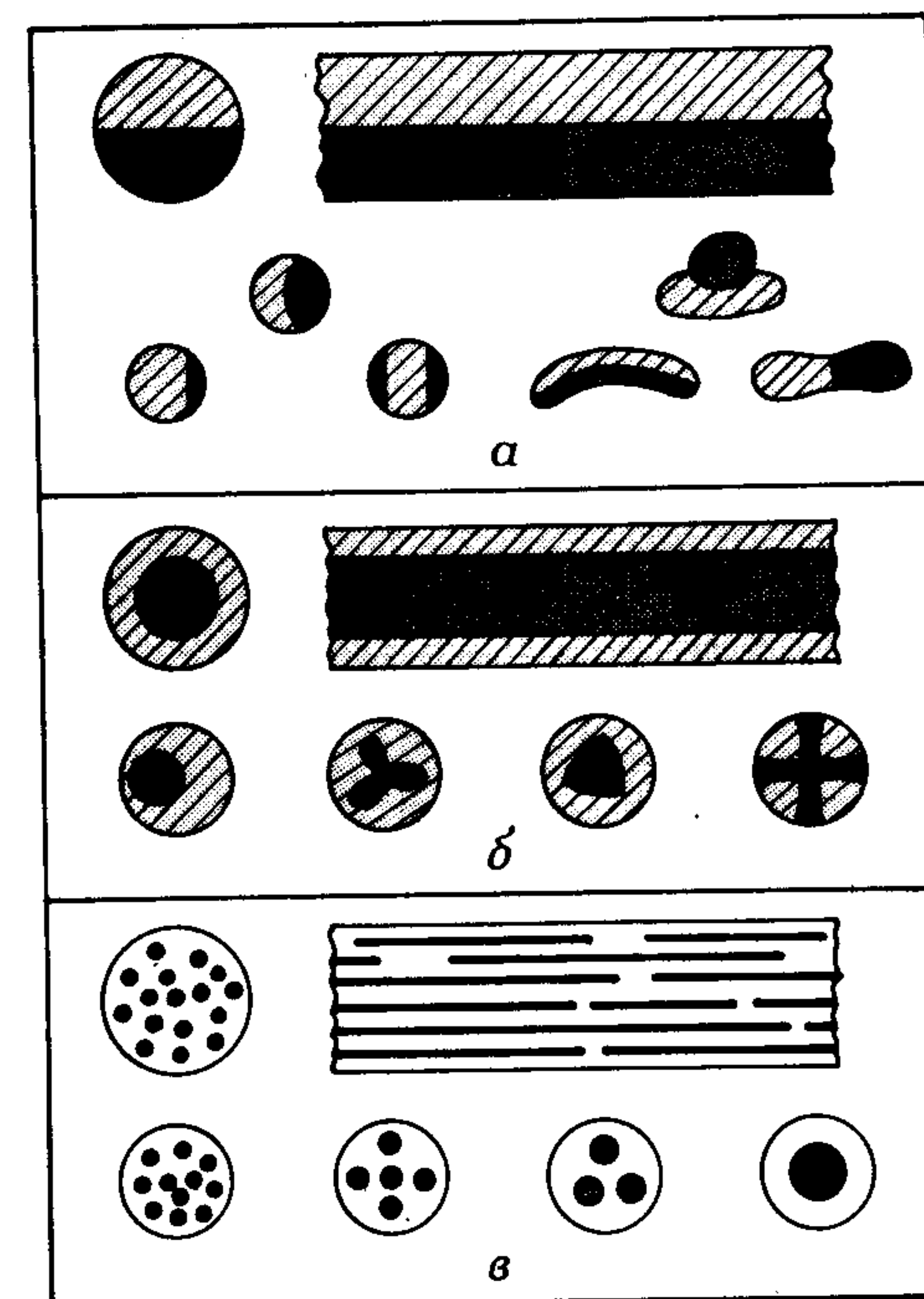
Наиболее существенную роль в гетерогенных системах играет адгезия между двумя фазами (том 1, гл. 6). Обычно необходима высокая адгезия между ними, которая обеспечивает получение волокон с заданными свойствами, однако для некоторых приложений (см. разд. VI,Е) требуется, наоборот, слабая адгезия.

### 1. Структура типа «бок к боку»

На рис. 16.1,а схематически показана структура типа «бок к боку». Как следует из названия структуры этого типа, два полимера, образующие ее, контактируют своими боковыми поверхностями по длине волокна. Компоненты должны обладать хорошей адгезией, в противном

Рис. 16.1. Типичное расположение фаз в волокнах, полученных из гетерогенных полимерных смесей. Вид поперек и вдоль волокна показан только для основных структур для всех трех типов морфологии; для возможных вариантов каждого типа структуры приведены только поперечные срезы волокна. Волокна с поперечным сечением в виде листа клевера и креста, показанные на части рисунка б, выпускаются в Японии в промышленном масштабе под названием «сидерея» и «белима» соответственно [6].

а — структура типа «бок к боку»; б — структура типа «оболочка — ядро»; в — структура типа «фибриллы в матрице».



случае при формовании будут образовываться два волокна из двух разных полимеров. Такая фазовая структура приводит к образованию самофрирующегося волокна, обладающего объемными свойствами и по аналогии с шерстью способного сильно растягиваться. Некоторые отклонения от идеального случая (верхняя часть рисунка) показаны на нижней части рис. 16.1,а. Эти отклонения проявляются в уменьшении количества одного из компонентов, искривлении межфазной границы, появлении двух областей одного полимера и в многочисленных формах поперечного сечения волокна, отличающихся от идеально круглого. Эти



отклонения наблюдаются в волокнах, полученных как по мокрому, так и по сухому методам формования. Форма поперечного сечения одного из первых промышленных бикомпонентных волокон семейства орлон [13–18] сильно отличалась от круглого. Ясно, что существует множество других возможных форм и что геометрия оказывает значительное влияние на конечные свойства волокна [13, 17, 18]. Все элементарные волокна (моноволокна) в жгуте могут быть морфологически одинаковыми, но могут и значительно различаться.

## 2. Структура типа «оболочка—ядро»

Структура такого типа схематически показана на рис. 16.1,б. Из него видно, что поверхность волокна образована только одним полимером, который выполняет роль оболочки, в то время как второй полимер служит ядром волокна. Для сохранения монолитности волокна высокая адгезия между компонентами в данном случае не является строго обязательной. Создать такую структуру волокна стремятся в том случае, когда желательно придать волокну поверхностные свойства (например, блеск, способность окрашиваться, стабильность), характерные для полимера, который образует оболочку. В то же время, подбирая соответствующий материал для ядра, можно повысить прочность волокна или снизить его стоимость и т. д. На нижней части рис. 16.1,б показаны разные варианты морфологии типа «оболочка—ядро». Среди них структура с эксцентрично расположенным ядром, что придает волокну способность к самогфрированию, а также структуры с ядром, имеющим разную форму поперечного сечения. При этом могут существовать структуры, ядра которых выходят в некоторых точках на поверхность волокна. Сильно извилистая межфазная граница между оболочкой и ядром при наличии поднутрений приводит к возникновению механического переплетения, которое играет положительную роль при отсутствии хорошей адгезии между компонентами. В некоторых случаях оболочку удастся использовать для защиты ядра от воздействия окружающей среды. Примеры использования морфологии этого типа обсуждаются в последующих разделах.

## 3. Структура типа «фибриллы в матрице»

Два класса волокон, описанных в предыдущих разделах, представляют собой высокоорганизованные структуры, для получения которых требуется специальное оборудование; однако структура «фибриллы в матрице», которая представляет собой менее упорядоченный тип морфологии, может быть сформована без какого-либо специального обеспечения. Идеальная структура такого типа показана на верхней части рис. 16.1,в, на котором видно множество тонких фибрилл одного полимера, диспергированных в матрице другого полимера. При изучении поперечного сечения волокна можно обнаружить, что фибриллы имеют

неодинаковые размеры и беспорядочно расположены в матрице; но в силу присущего всем способам получения волокон процесса ориентации эти фибриллярные образования имеют идеальную укладку в аксиальном направлении. Простота получения рассмотренной структуры позволяет использовать ее для решения многих практических задач. Адгезия в этом случае не играет большой роли для обеспечения монолитности волокна, а благодаря высокой степени дисперсности и большой площади межфазной поверхности плохая адгезия не оказывает такого существенного влияния на свойства волокна, как при морфологии «оболочка—ядро». Размеры и число фибрилл зависят от соотношения между компонентами и их реологическими свойствами при условиях формования. По-видимому, существует непрерывный набор структур между структурой с фибриллами предельно малых размеров и структурой типа «оболочка—ядро», как показано на нижней части рис. 16.1,в. Для получения морфологии, представляющей собой небольшое, но определенное число фибрилл с заданным расположением в матрице, необходимо использовать специальное оборудование, позволяющее осуществлять структурирование прядильного раствора. Такую морфологию называют структурой типа «острова в море» [5, 6, 19].

## 4. Другие типы структур

Хотя число возможных структур неограниченно, тем не менее представляет определенный интерес обратить внимание на некоторые из них, представляющие потенциальную ценность и позволяющие проиллюстрировать богатейшие возможности техники в области производства волокон. К этой категории относятся многие комбинации трех типов структур, описанных выше. Несколько из возможных сочетаний

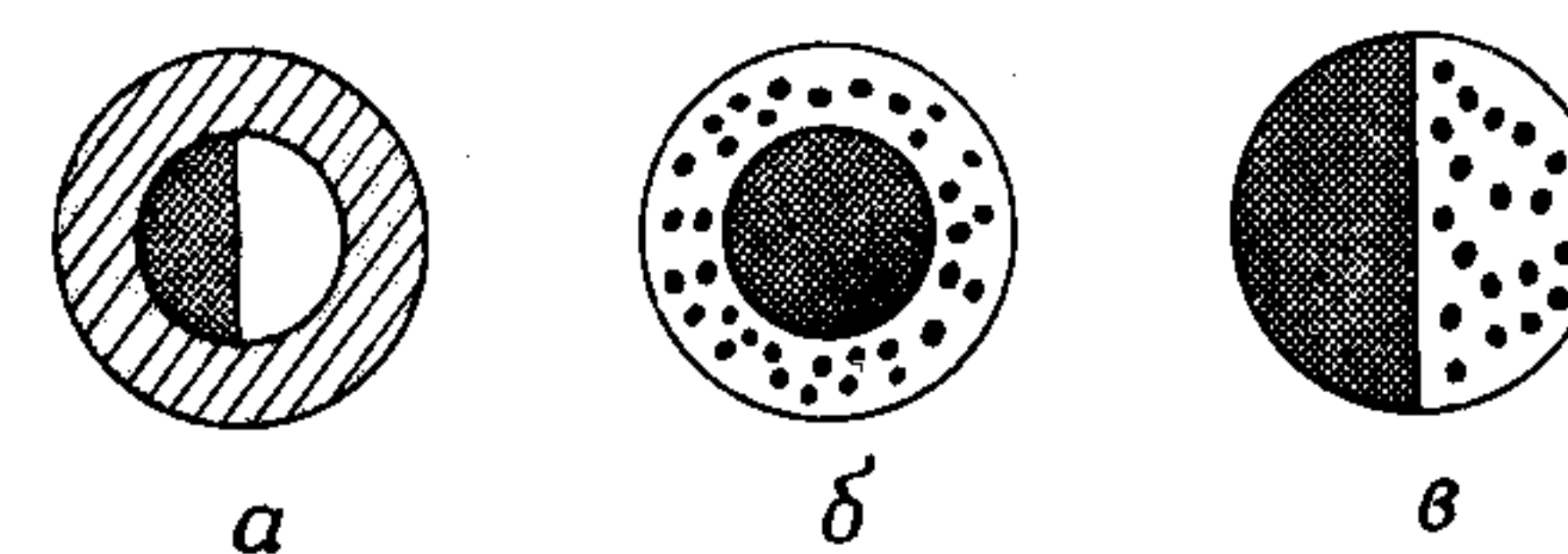


Рис. 16.2. Примеры морфологии волокна, возникающей в результате комбинации трех типов структур, показанных на рис. 16.1.

известных структур приведены на рис. 16.2. Структура типа «бок к боку», заключенная в оболочку, показана на рис. 16.2,а. В одном из патентов [20] утверждается, что такое волокно обладает характерными для шерсти свойствами после определенной термической и химической обработки, если ядро состоит из нейлона-6 и сополимера нейлона-6, а оболочка представляет собой полиэтилентерефталат. На рис. 16.2,б приведена схема структуры типа «оболочка—ядро», при этом оболочка сама имеет сложное строение: она является матрицей, в которой распреде-



лены фибриллы другого полимера. В одном из примеров патента [21] в качестве материала ядра и фибрилл использовали нейлон-6, а оболочкой-матрицей служил полиэтилен, который можно было удалить путем растворения, при этом оставалось волокно нейлона-6, окруженное рядом сильно переплетенных микроволокон нейлона-6. Аналогичная структура показана на рис. 16.2, в, в которой одна или обе половинки волокна, соединенные боковыми поверхностями (структура типа «бок к боку»), могут выполнять роль матрицы с распределенными в них фибриллами другого полимера. В одном из примеров патента [22] сообщается о том, что свойства самофирирующегося волокна, в котором «бок к боку» соединены сложные эфиры разного молекулярного веса, значительно улучшаются, если в одну из половинок волокна с более высокой вязкостью расплава ввести 5–20% нейлона-6.

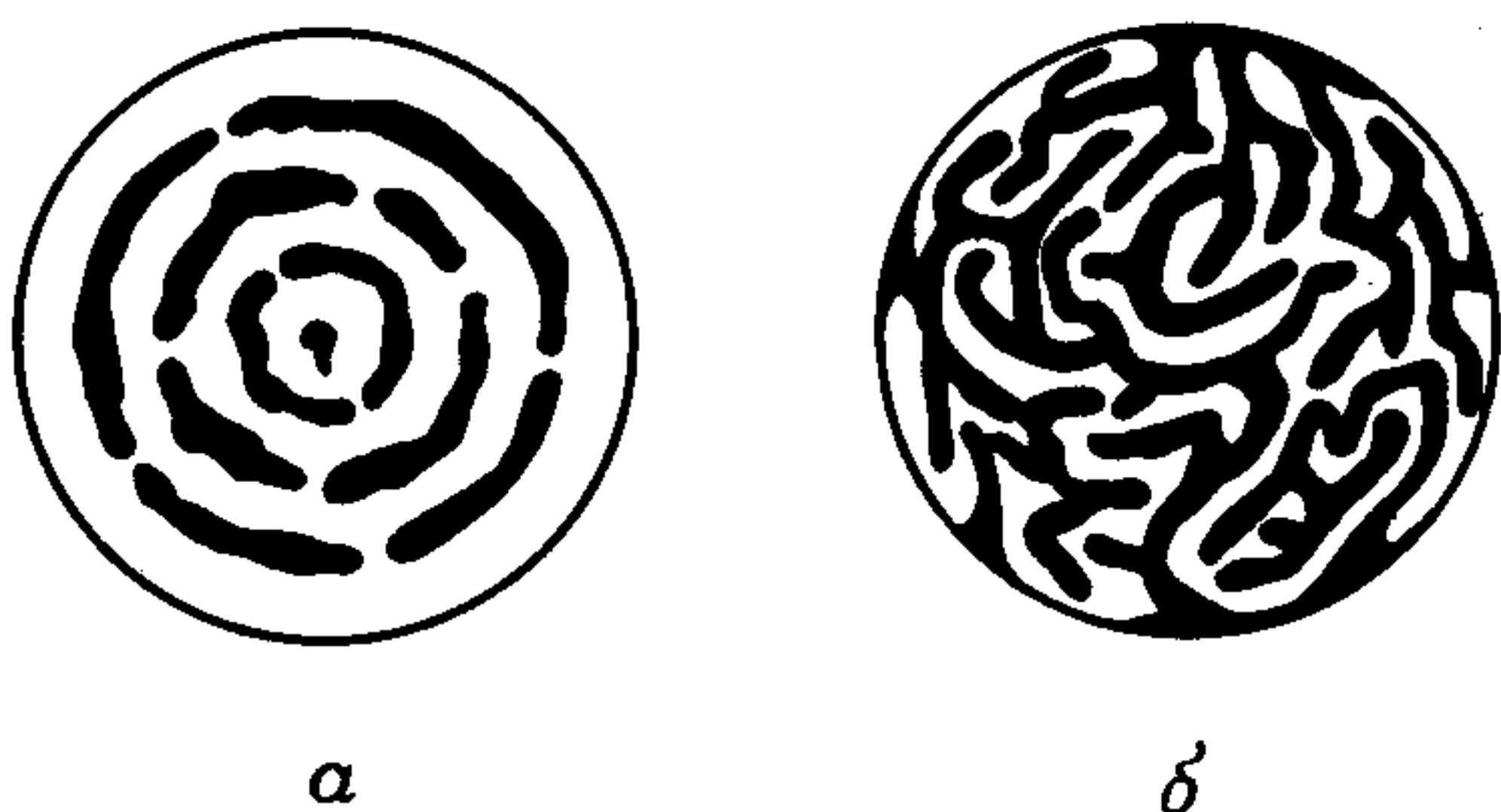


Рис. 16.3. Схематическое изображение двух возможных фазовых морфологий смесевых волокон.

а — полосатая структура; б — структура типа взаимопроникающих сеток.

На рис. 16.3 показаны две структуры, которые редко обсуждаются в литературе. Полосатая структура (рис. 16.3, а) может быть сформирована при определенных реологических условиях (том 1, гл. 7) как в экструзионном потоке сравнительно большого сечения, что показано многочисленными исследованиями экструзии методом фотографирования [23–28], так и при формовании волокон [29, 30]. Такая структура обнаруживает некоторые уникальные свойства, например в этой системе существенно облегчена диффузия красителя в обе фазы. Морфологию, приведенную на рис. 16.3, б, часто называют структурой типа взаимопроникающих сеток (см. гл. 11), так как обе фазы непрерывны одновременно. Как сообщают [23, 31–37], ряд смесей обладает такой структурой. По-видимому, морфология последнего типа возникает при определенных реологических условиях, когда смесь состоит примерно из равных количеств обоих компонентов; однако для совместимых полимеров, разделенных фазовой границей, подобная структура может образоваться при осуществлении процесса, известного как спиновдальный распад [38–41] (том 1, гл. 4). Этот процесс имеет многие важные возможности, одна из которых — снижение требований к адгезии между фазами.

Обычной фазовой морфологией в композитах является простая дисперсия сферических образований в матрице. Если обе фазы подвижны в процессе формования волокна, то такая структура может быть пре-

вращена в систему «фибриллы в матрице», обсужденную выше. Однако в подвижной матрице могут существовать и твердые сферические частички. Такая система возникает при смешении латекса ПВХ с водным прядильным раствором поливинилового спирта, которая обсуждается ниже в связи с огнестойкостью [42–44].

Все описанные до сих пор типы морфологии в той или иной мере связаны с распределением полимера в поперечном сечении волокна, которое в идеальном случае не меняется вдоль оси волокна. Однако известны примеры, когда состав или морфология волокна намеренно варьировались вдоль длины с целью придания ему уникальных свойств [45].

### III. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ МОРФОЛОГИИ

В предыдущем разделе были описаны многие типы фазовой морфологии смесевых волокон, полученных из одного или большего числа полимеров. Эти структуры возникают в процессе формования или вытяжки волокна, поэтому основной задачей этого раздела является попытка изложить, хотя бы поверхностно, общие принципы, лежащие в основе фазового разделения в волокнах. Естественно, что вначале дается обзор ряда стандартных методик и простых приспособлений, используемых в процессе прядения волокна. Затем обсуждаются основные характеристики специального оборудования, необходимого для изготовления волокон с высокоструктурированной морфологией. Далее обращено внимание на определенные реологические факторы, которые могут существенно влиять на формирование таких сложных систем. В заключение рассмотрен случай прядения волокон из дисперсных смесей полимеров без применения какого-либо специального оборудования. Такие волокна имеют неупорядоченную морфологическую структуру.

#### А. Основные особенности процесса прядения волокна

Для получения волокна из какого-либо полимера необходимо прежде всего придать последнему текучесть. Во многих случаях это можно осуществить простым нагреванием полимера до его плавления. Так поступают, например, с нейлоном или сложными полиэфирами. Однако некоторые полимеры нельзя легко «расплавить» из-за их высокой температуры плавления и/или низкой температуры разложения. Такие полимеры растворяют и затем прядут их растворы. К числу полимеров с подобными свойствами относятся акриловые полимеры, поливинилхлорид и большинство полимеров, имеющих высокие температуры плавления. Жидкий расплав или раствор, обычно предварительно профильтрованный, подают через распределительную систему к фильере с большим количеством отверстий. Жидкие элементарные волокна, выходящие из отверстий фильеры, необходимо отвердить. Для расплава



это осуществляют охлаждением. Формование волокна из раствора может быть «сухим», при котором растворитель удаляется испарением, либо «мокрым». В последнем случае элементарные волокна коагулируют в результате диффузного обмена растворителя и среды осадительной ванны. В обоих случаях происходит затвердевание волокна. Возможны различные варианты, например мокрое прядение с «сухой»

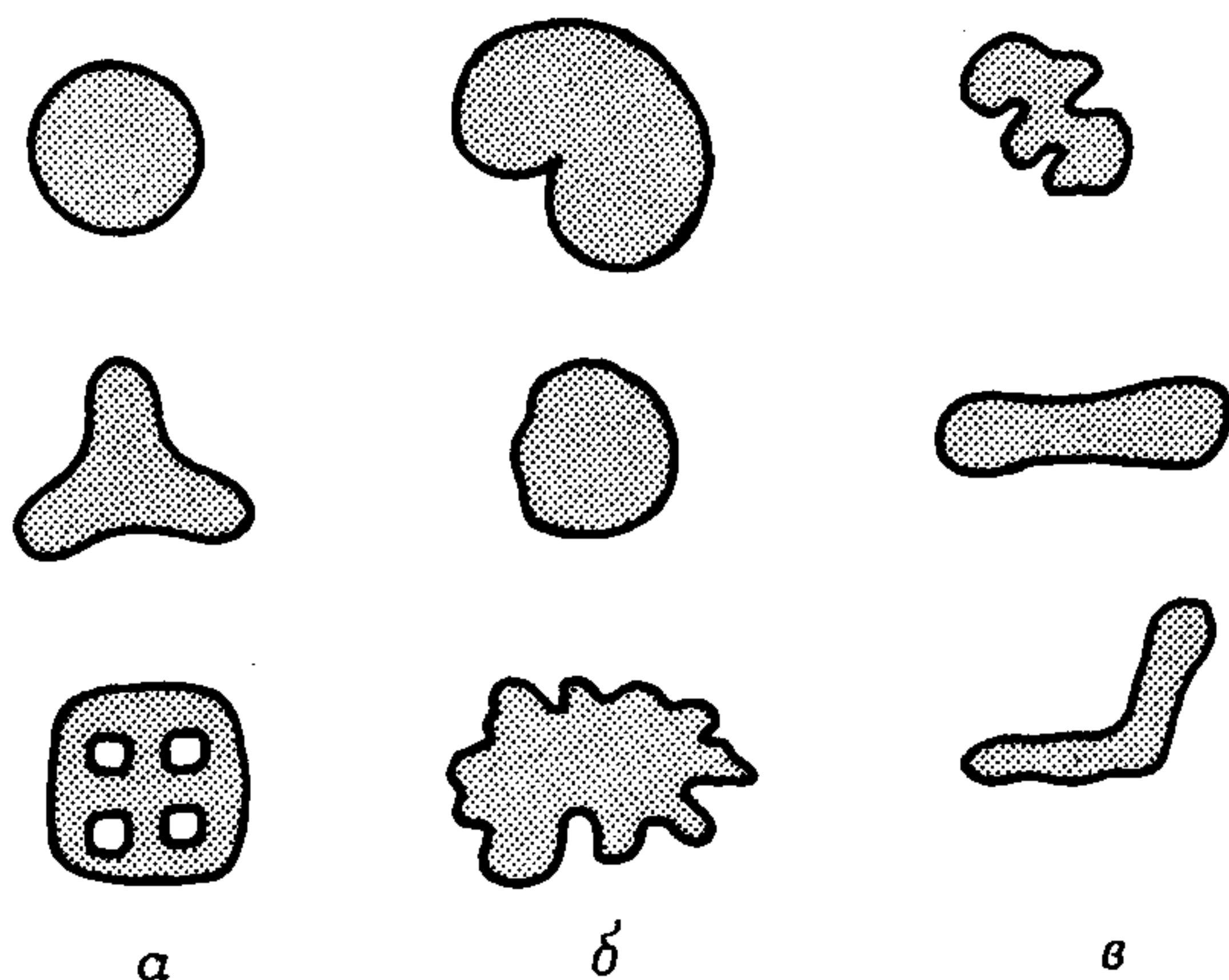


Рис. 16.4. Примеры возможной формы поперечного сечения волокна, полученного из расплава (а) и из раствора по мокрому (б) и по сухому (в) способу формования. Волокна из расплава, имеющие некруглые сечения, получены при формовании из фильер с профилированными отверстиями. Такая форма сечения характерна для нейлоновых волокон марки Antron [1, 10, 57].

фильерой, при котором фильера находится вне осадительной ванны, куда попадают сформованные волокна.

При мокром формовании отверстия фильеры имеют очень малые размеры (диаметр около 0,05–0,13 мм) по сравнению с фильерами при формовании из расплава (диаметр около 0,18–0,30 мм). При формовании расплава число отверстий не превышает десяти, в то время как при мокром прядении каждая фильера может иметь больше 50 000 отверстий. Линейные скорости при мокром формовании низки (около 0,5 м/с), в то время как при формовании из расплава они выше более чем на два порядка. Сухое формование по этим характеристикам занимает промежуточное положение между мокрым прядением и получением волокна из расплава. На процесс образования и конечные свойства волокна значительное влияние оказывают многие реологические, термические и физико-химические факторы, сопровождающие процесс формования [46–52].

После затвердевания элементарные волокна принимают на вальцы под напряжением, приводящим обычно к их удлинению в 3–10 раз. Вытягивание сопровождается появлением высокой степени аксиальной ориентации макромолекул до попадания волокна в натяжное приспособление. Во время этих стадий происходит дальнейшее удаление растворителя из волокна, получаемого из растворов. Для удаления остатков промывных вод волокна подвергают сушке. При мокром формовании механизм коагуляции таков, что волокна сохраняют высокую пори-

стость (иногда полимер составляет менее половины объема волокна) вплоть до стадии сушки, в результате которой большинство пор обычно исчезает [53–56]. Волокна имеют разнообразную форму поперечного сечения, как показано на рис. 16.4 [11, 13, 46, 55]. Большинство волокон, формируемых из расплава, имеют круглое сечение, если отверстия фильеры не имеют другой формы для придания специальных эффектов [1]. Способ сухого прядения осуществляется в большинстве случаев с помощью фильер с круглыми отверстиями, однако волокна обычно имеют лентообразную форму с утолщенными краями. Такие волокна часто описывают термином «собачья кость». Такая форма возникает в результате фиксации периметра волокна, когда основная масса растворителя еще не удалена. При мокром формовании наблюдается разнообразная форма волокна от хорошо известной фасолеобразной до круглой. Форма волокна в значительной степени зависит от условий экструзии и коагуляции.

Часто волокна подвергают различной термической или механической обработке в процессе формования или после него. Очень важным для изложения в последующих разделах является значительная усадка, наблюдающаяся при нагреве вблизи или выше его  $T_{ст}$ , вследствие релаксации молекулярной ориентации, создаваемой при вытяжке.

## Б. Системы распределения и устройства фильер для смешения потоков прядильных жидкостей

Для получения волокон, обладающих морфологией с высокой степенью организации, такой, как структура типа «бок к боку» или «оболочка — ядро», необходимо специальное оборудование для распределения прядильной жидкости перед попаданием ее в фильеру, конструкция которой во многих случаях также имеет ряд особенностей. Стадии получения волокна после выхода из фильеры обычно не отличаются от процесса получения волокон из одного полимера. В нескольких публикациях [14, 58–60] описаны основные аспекты формования смешивающихся потоков, а в недавно появившемся обзоре [5] приводится сводка современных методов формования.

На рис. 16.5 схематически показано распределение смешивающихся потоков в фильере с одним отверстием. Одна из первых конструкций [13, 58, 59] сложной фильеры для получения волокна со структурой типа «бок к боку», позволяющая с помощью перегородки, или ножа, сохранять два смешивающихся потока полимера разделенными вплоть до входа в отверстие, где оба потока соединяются и проходят через отверстие, показана на рис. 16.5,а. На рис. 16.5,б представлена схема получения волокна со структурой типа «оболочка — ядро»; при этом перегородка заменена миниатюрной втулкой, через которую экструдируется материал ядра, в то время как полимер оболочки проходит по кольцевому зазору вплоть до самого выхода из отверстия. Ясно, что устройства для распределения двух потоков жидкостей описанными способами



для подвода их к большому числу отверстий, что необходимо для промышленного производства волокна, очень сложны. Сейчас разработаны более прогрессивные и простые способы формирования структур типа «бок к боку», приемлемые для крупномасштабного производства. Основная идея формирования структуры второго типа может быть в принципе использована для конструирования фильеры с большим числом

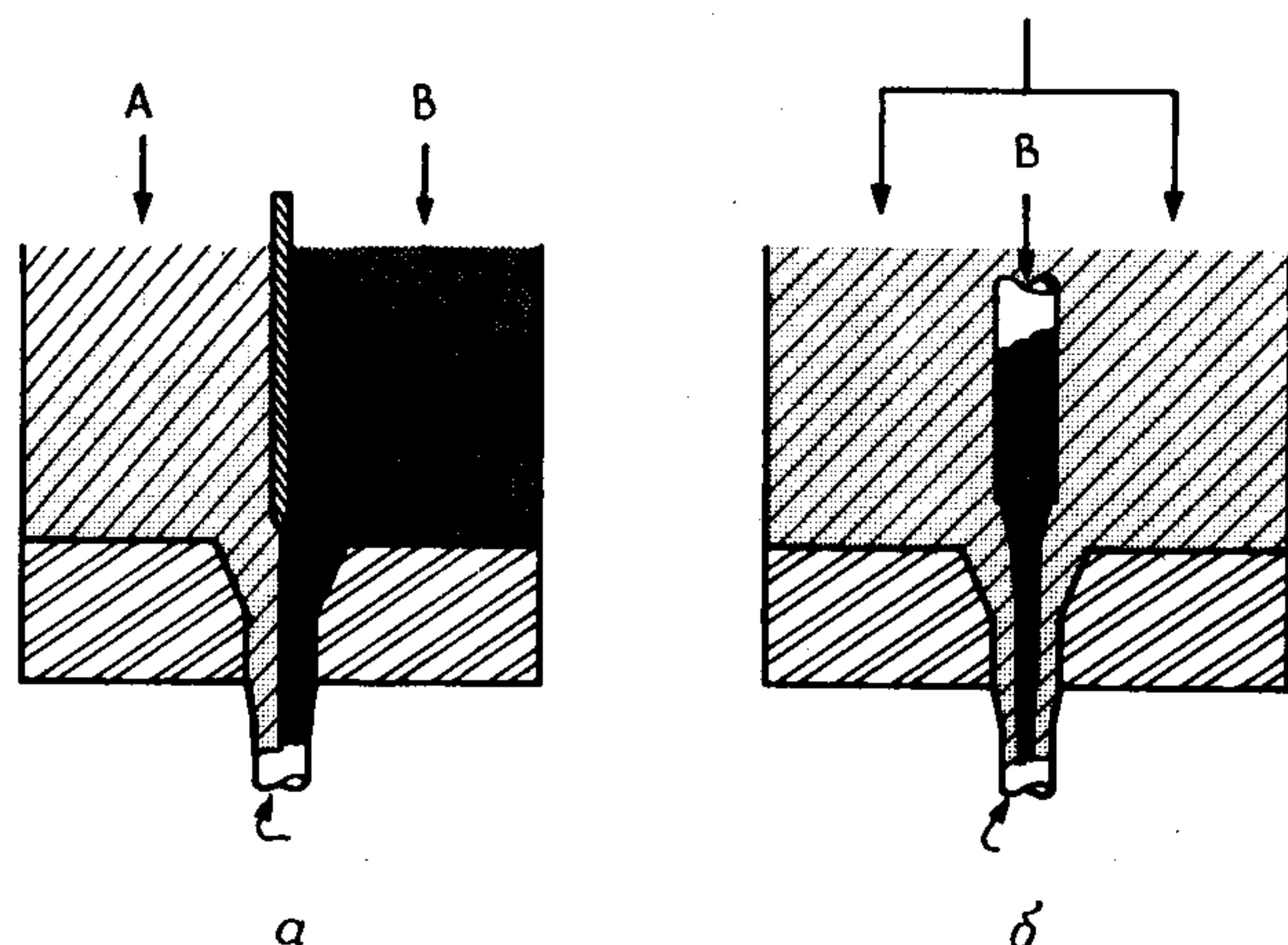


Рис. 16.5. Распределение потоков прядильных жидкостей перед входом в отверстие фильеры при формировании через фильеру с одним отверстием волокон со структурой типа «бок к боку» (а) и «оболочка — ядро» (б).

отверстий, однако существует и более остроумное решение этой проблемы [5]. В целом формирование волокна со структурой «оболочка — ядро» — более сложный и дорогой процесс по сравнению с получением структуры первого типа. Частично это связано с изготовлением и установкой крошечных втулок для экструзии материала ядра. Сложности несколько уменьшаются при формировании волокна из расплава, так как в этом случае отверстия имеют относительно большие размеры, в то время как для сравнительно маленьких отверстий фильер для мокрого формирования этот способ практически неосуществим. Структуру волокна с эксцентрично расположенным в оболочке ядром получают в результате смещения втулки относительно оси отверстия. Форму сечения ядра, отличающегося от круглого, можно задавать, меняя геометрию втулки. При наличии нескольких втулок, приходящихся на одно отверстие, можно формировать волокно с ядром, состоящим из нескольких частей (мультиплетное ядро). Такие изменения, естественно, усложняют и удорожают формирование волокна со структурой «оболочка — ядро» по сравнению с основным процессом.

Успехи процесса формирования волокна, состоящего из двух половинок, связаны главным образом с обнаружением того факта, что две по-

лимерные жидкости с высокой вязкостью при определенных условиях могут течь на большом расстоянии, сохраняя слоевую конфигурацию, не перемешиваясь и не меняя структуры. Это позволяет убрать перегородку из конструкции, схематически показанной на рис. 16.5,а. Даже изменение диаметра потока не приводит к изменению относительной конфигурации двух полимерных струй, если правильно подобраны условия

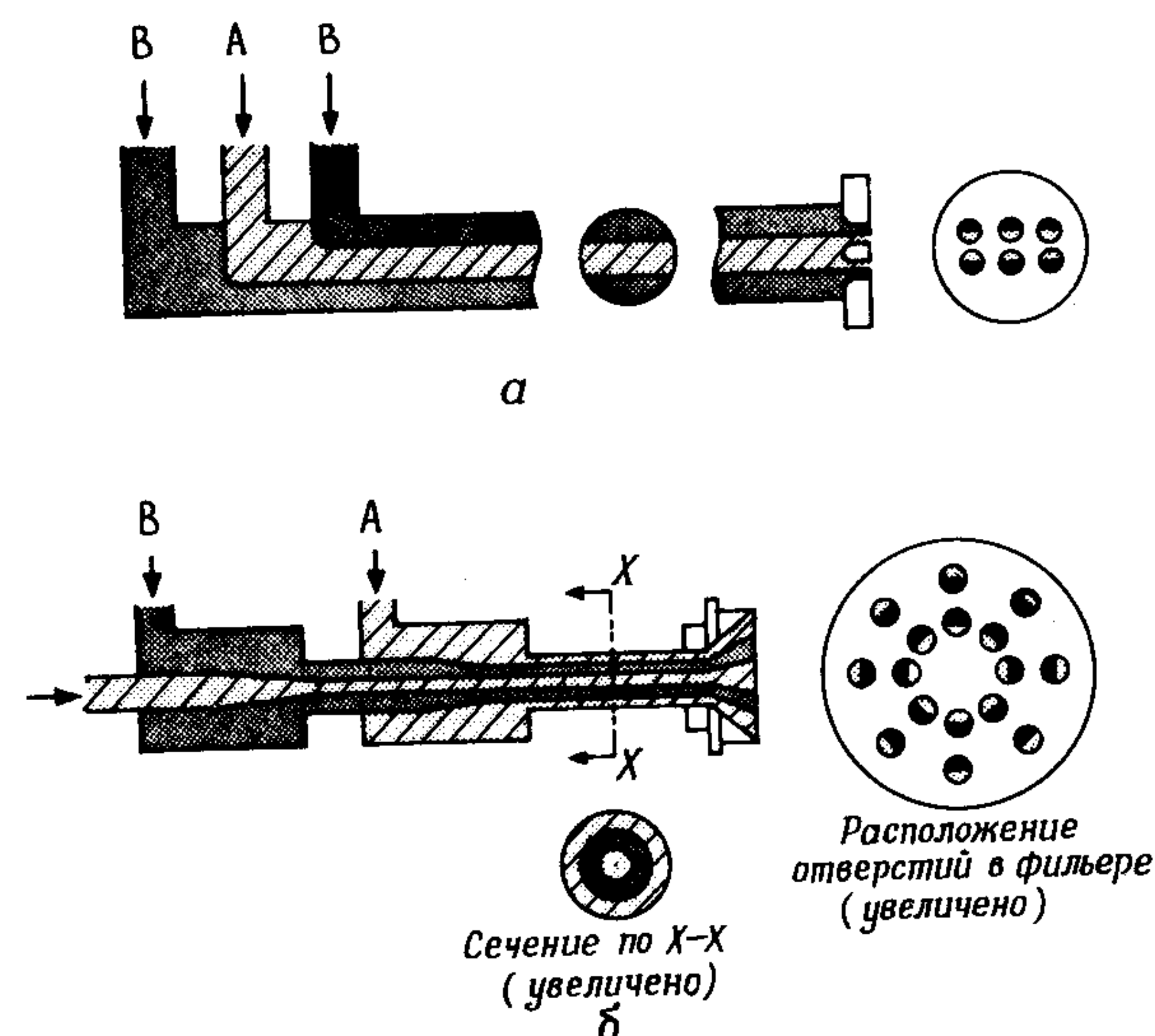


Рис. 16.6. Прогрессивные конструкции для одновременного формирования волокон со структурой типа «бок к боку» через большое количество отверстий.

а — плоские потоки прядильных растворов; б — потоки в виде концентрических цилиндров.

процесса [60]. Это позволяет использовать системы распределения, аналогичные приведенным на рис. 16.6, в которых два потока жидкостей образуют либо плоские слои, либо слои в виде концентрических цилиндров. Легко видеть, что устройство типа «трубка в трубке» (рис. 16.6,б) может быть использовано для получения любого числа чередующихся концентрических слоев. После того как слои сформируются, они проходят через систему фильтров к фильере. Если необходимо, чтобы все элементарные волокна обладали одинаковой конфигурацией двух половинок, соединенных боковыми поверхностями, необходимо иметь специально сконструированную фильеру с отверстиями, соответствующими форме потока, как показано на рис. 16.6. Например, система концентрических колец требует, чтобы отверстия фильеры располагались на окружностях, при этом число таких окружностей должно быть равно количеству поверхностей раздела между жидкостями. Смешанный поток саморегулируется, пока каждая поверхность раздела не совпадает с окружностью, на которой расположены отверстия; тем



самым создаются необходимые условия для течения потоков без перегородки (см. рис. 16.5,а). Этот процесс обладает удивительными свойствами саморегулирования, что уменьшает требования к прецизионной подгонке друг к другу фильеры и системы распределения. Однако существуют определенные проблемы стабильности смешиваемых потоков, которые будут обсуждены позднее. Рис. 16.6,б позволяет объяснить происхождение искривленной поверхности раздела между двумя полимерами, наблюдаемой часто при получении бикомпонентных волокон со структурой типа «бок к боку» (см. рис. 16.1,а). Соотношение между двумя полимерами регулируется простым изменением скорости подачи двух жидкостей.

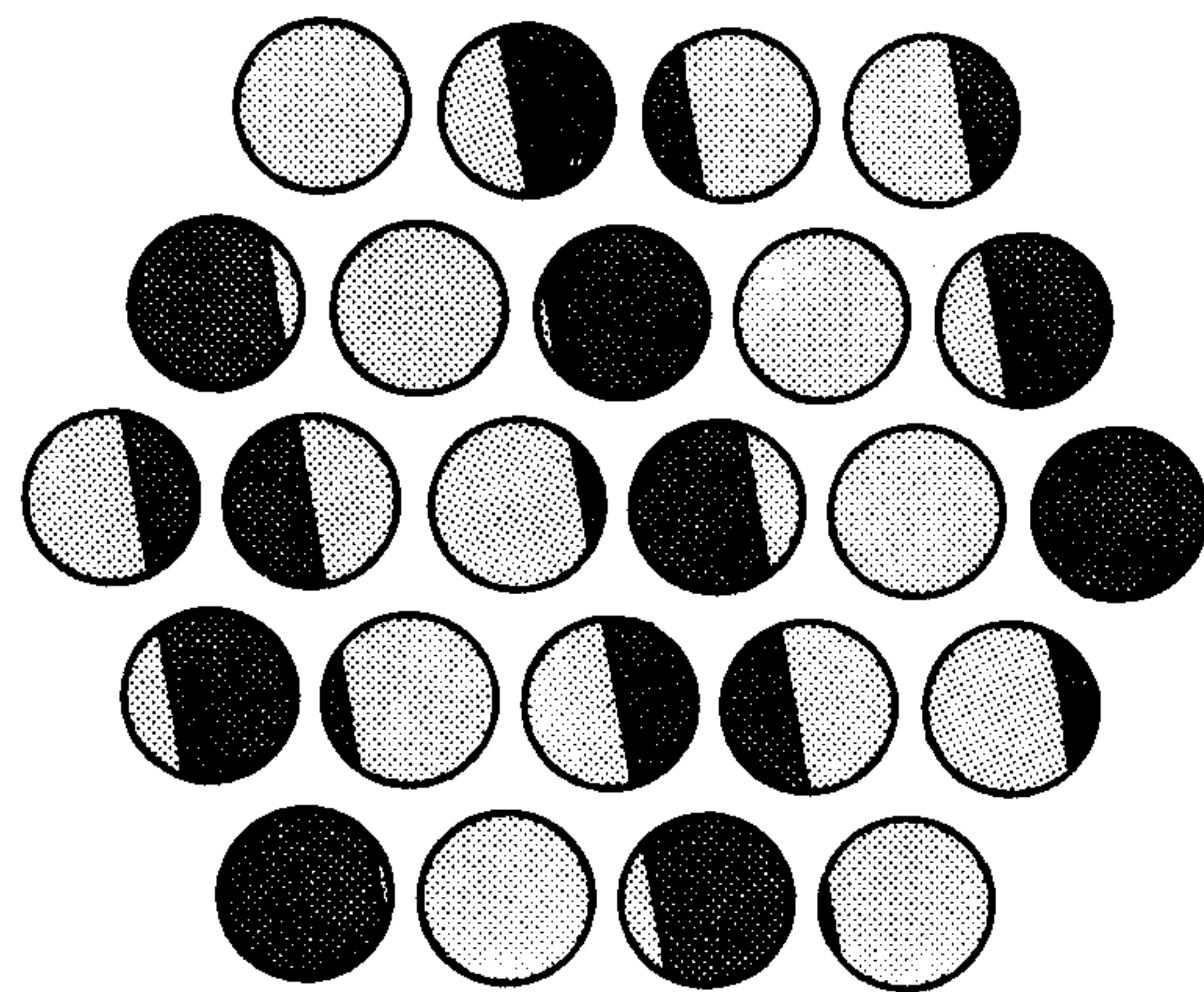


Рис. 16.7. Схематическое изображение «неоднородных» бикомпонентных волокон, полученных в результате несоответствия между отверстиями фильеры и конфигурацией смешиваемых потоков полимеров.

Если отверстия фильеры не соответствуют конфигурации смешиваемых потоков [60], как это схематически показано на рис. 16.7, то все волокна будут разными. Некоторые из отверстий не попадают на поверхность раздела, поэтому выходящие из них волокна состоят только из одного или другого полимера. Другие отверстия совпадают с поверхностью раздела, но скорости течения двух полимеров могут отличаться от средней. В результате с помощью одной фильеры получают волокна с широким распределением конфигураций двух компонентов. Такие волокна часто называют «смешанными» или «неоднородными» бикомпонентными волокнами в отличие от «чистых» бикомпонентных волокон. Во многих случаях такие отклонения от строгого порядка не являются абсолютно нежелательными и могут иметь преимущества (см. ниже). Для получения смешанных бикомпонентных волокон могут быть использованы еще более простые и дешевые методы формования. Описан целый ряд простых устройств, таких, как плоскостной смеситель для придания двум потокам ламелярной структуры [5, 60]. Требования к фильере в этом случае также значительно снижены. Необходимо толь-

ко обращать внимание на соответствие между фильерой и смешиваемыми потоками для достижения оптимального распределения получающихся структур.

## В. Реология смешиваемых потоков пряделных жидкостей

Изготовление высокоструктурированных смесевых волокон предполагает создание соответствующей конфигурации потока двух пряделных жидкостей, которая должна сохранять стабильность в процессе переноса до фильеры, а затем при прохождении через отверстие фильеры. Существуют реологические процессы, которые могут изменить образующуюся структуру (том. 1, гл. 7) и нарушить желаемую морфологию смесового волокна, если не соблюсти необходимых предосторожностей. Аналогичные процессы управляют получением слоистых пленочных материалов методами совместной экструзии разных полимеров (гл. 15). Эти процессы в основном заключаются в стремлении текущей системы перейти в состояние с минимальной энергией диссипации [60—67], что в случае двух несовместимых ньютоновских жидкостей достигается локализацией жидкости с меньшей вязкостью в области с наибольшей скоростью сдвига. При течении в трубке или капилляре жидкость с меньшей вязкостью обволакивает (капсулирует) компонент с большей вязкостью, в результате чего образуется конфигурация потока, сходная со структурой типа «оболочка—ядро». Для вязкоупругих жидкостей, как следует ожидать, определенную роль должны играть эластические свойства обоих компонентов [24]. Практически, однако, преобладающее влияние, по-видимому, оказывает разность вязкостей компонентов [62], но это частично следует из того факта, что эластичность и вязкость связаны с одними и теми же свойствами полимера. Смешанные потоки, состоящие из компонентов с идентичными реологическими характеристиками, по всей вероятности, будут сохранять стабильную конфигурацию. Однако нельзя исключать возможность перестройки структуры под действием только сил межфазного поверхностного натяжения, хотя для полимерных жидкостей с высокой вязкостью эти факторы, по-видимому, менее важны.

Смешанный поток, имеющий конфигурацию «оболочка—ядро», с более вязким компонентом в качестве ядра стабилен и не будет изменять форму при течении, в то время как поток с более вязким компонентом во внешнем слое характеризуется при течении отсутствием стабильности. Структура типа «бок к боку» всегда нестабильна, если два компонента имеют различные реологические характеристики, при этом наблюдается ее переход в структуру «оболочка—ядро» с менее вязким компонентом во внешнем слое [62]. Перестройка представляет собой кинетический процесс, движущей силой которого является разность вязкостей компонентов; перестройка происходит тем труднее, чем выше абсолютная величина вязкости [67]. Поскольку изменение конфигура-



ции потока происходит во времени, то можно ожидать, что конфигурация потока переходит в равновесную с осевой ориентацией вдоль капилляра [68]. Отверстия большинства фильер относительно короткие. При мокром формовании фильеры обычно имеют отверстия с отношением длины к диаметру  $L/D$ , равным единице или меньше, в то время как при формовании из расплава применяют фильеры с несколько большими значениями  $L/D$  отверстий. Следовательно, для большинства промышленных систем время прохождения прядильной жидкости через само отверстие мало, и соответственно вероятность перестройки структуры за это время весьма ограничена. При мокром формовании эта проблема не принимается seriously в расчет, хотя при формовании волокна из расплава двух полимеров с большой разницей вязкостей следует учитывать возможность изменения конфигурации потока при прохождении через отверстие фильеры [62, 63].

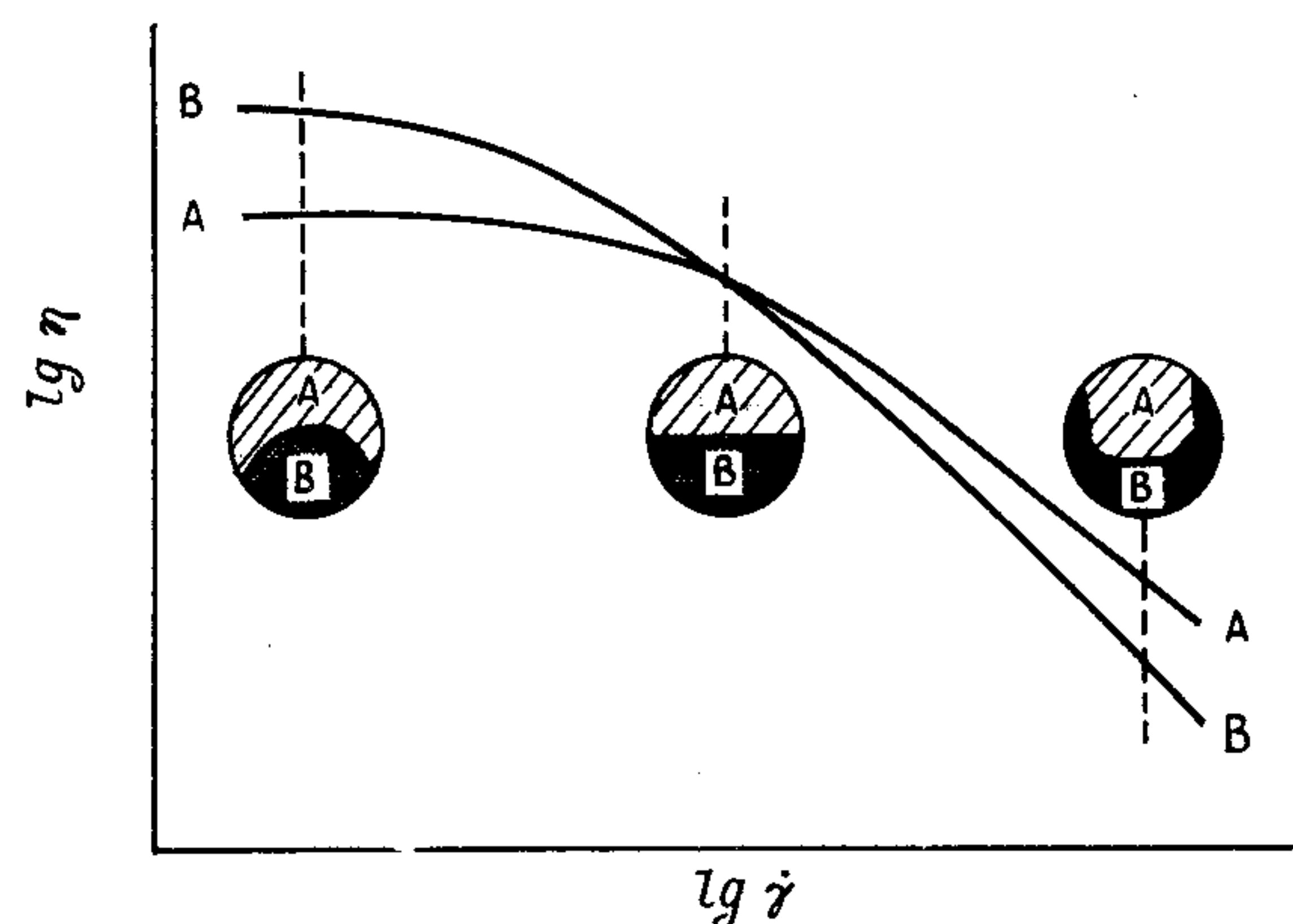


Рис. 16.8. Схематическое изображение условий, вызывающих нестабильное течение потока с конфигурацией типа «бок к боку» вследствие различия вязкостей  $\eta$  двух компонентов. Для неньютоновских жидкостей степень нестабильности зависит от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  [62, 63].

Наиболее часто эта проблема возникает в структурированном потоке, который втекает в фильеру с большим количеством отверстий при формовании волокон со структурой типа «бок к боку». В этом случае расстояние, которое проходит поток, велико, поэтому его структура может успеть перестроиться. Эти проблемы обычно решаются путем подбора вязкостей и сведения к минимуму времени формования. Важно также исключить различного рода возмущения потока, которые порождают еще дополнительные трудности.

Подбор вязкостей двух неньютоновских жидкостей является сложной задачей, так как вязкость зависит от скорости сдвига. Это приводит к тому, что вязкости двух компонентов могут совпадать только при одних условиях экструзии, а при других — будут различаться. Саузерн и Боллман [62, 63], а также Хан [69, 70] выполнили тонкие эксперименты, которые ясно продемонстрировали эти эффекты. Суть их экспериментов показана на рис. 16.8. При низких скоростях сдвига, при которых компонент B является более вязким, поверхность раздела между компонентами искривляется и становится выпуклой по отношению к B.

Это означает, что компонент A начинает обволакивать B. При более высоких скоростях сдвига, при которых компонент B становится менее вязким, поверхность раздела искривляется в противоположную сторону. В этой ситуации компонент B стремится капсулировать A. Поскольку длина капилляров невелика, эти перестроения конфигурации потока не успевают пройти полностью. В точке пересечения кривых течения поверхность раздела между компонентами не искривлялась вследствие стабильности такой сбалансированной системы. Конечно, естественно желание иметь одинаковую вязкость обоих компонентов во всей области скоростей сдвига, в противном случае формование будет иметь стабильный характер только при одной скорости экструзии. Скорости сдвига в фильере, как правило, намного выше, чем в распределительной системе, поэтому для ситуации, показанной на рис. 16.8, течение не может быть стабильным одновременно в обоих узлах устройства для формования волокна.

### Г. Смесевые волокна из неупорядоченных систем несовместимых полимеров

Смесевые волокна можно сформовать из прядильной жидкости, состоящей из двух полимеров в состоянии дисперсной смеси. Так как процесс получения волокна из дисперсной смеси полимеров может быть аналогичен обычному процессу формования волокна из одного полимера, то он выгодно отличается своей экономичностью от описанных выше способов. Образующаяся при этом структура обычно представляет собой фибриллы одного полимера в матрице другого, хотя возможны и другие типы морфологии, в том числе и показанные на рис. 16.3. Особый случай полностью совместимых полимерных смесей здесь не рассматривается. Фазовая структура волокон имеет неупорядоченный характер, и она подвержена влиянию большого числа условий на всех стадиях формования. Целью этого раздела является детальный разбор многих факторов, которые могут быть важными в процессе формования смесового волокна из дисперсных смесей, и обобщение литературных данных.

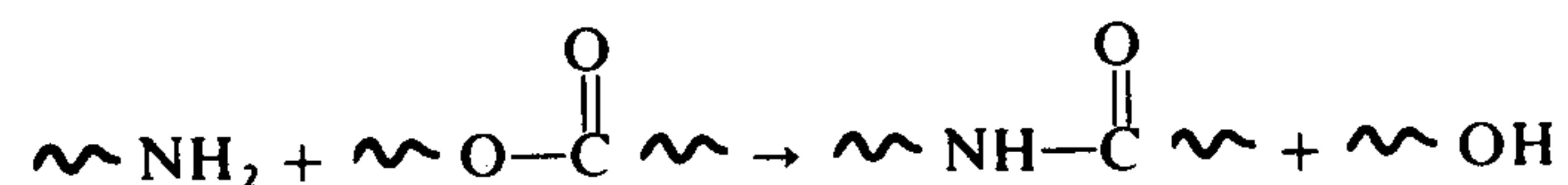
#### 1. Приготовление прядильной жидкости

Первой стадией получения таких смесевых волокон является приготовление прядильной жидкости из двух полимеров. В случае прядения из растворов известны по крайней мере три возможности перевода полимеров из твердого состояния в жидкое. Самый обычный путь состоит в смешении двух сухих твердых полимеров в необходимом соотношении и последующем растворении смеси в общем растворителе. Менее распространено растворение двух полимеров порознь и смешение их растворов для взаимного диспергирования обоих компонентов. Третья возможность заключается в том, что растворяют первый полимер и



в раствор вводят мономер второго полимера, который затем подвергают полимеризации в растворе в присутствии первого полимера. Такой подход существенно отличается от первых двух, так как позволяет получить наряду с гомополимером определенное число привитых цепей второго полимера к макромолекулам первого, как это наблюдается при получении ударопрочного полистирола (гл. 11—14). Прививка оказывает глубокое воздействие на последующую структуру и свойства готового волокна. Для процесса формования из расплава готовят обычно сухую смесь двух полимеров в виде гранул или таблеток, плавят ее и затем интенсивно смешивают. В некоторых случаях полимеры смешивают в экструдере и затем их гранулируют или таблетуют. Таблетки подвергают вторичной экструзии в устройстве для формования волокна из расплава для достижения более высокой степени дисперсности [71]. Во всех случаях основной целью смешения является получение тонкой дисперсии, поэтому на стадии приготовления прядильных жидкостей необходимо использовать оборудование, позволяющее осуществлять интенсивное смешение.

Стабильность смеси, находящейся в жидком состоянии,— чрезвычайно важное ее свойство. В растворных процессах времени выдерживания могут быть достаточно длинными как при непрерывном, так и при периодическом процессах. Для предупреждения возможной коалесценции, приводящей к фазовому разделению, во время выдерживания раствор полимеров необходимо непрерывно перемешивать. При формовании волокна из расплавов полимеров, полученных по реакции поликонденсации, могут происходить определенные химические реакции. Например, Хэйес [8] показал, что концевые аминогруппы в полиамидах реагируют со сложноэфирными связями следующим образом:



В реакции образуется побочный продукт — статистический блок-сополимер полиамида со сложным полиэфиром. Для подавления этой нежелательной реакции можно блокировать концевые аминогруппы путем реакции с монофункциональными карбоновыми кислотами. В то же время вполне возможно, что небольшие количества блок-сополимера, образующиеся в контролируемых условиях, благоприятно влияют на межфазную адгезию (гл. 12). В любом случае, по-видимому, желательно сокращение времени выдерживания в процессах прядения смесей жидкостей.

## 2. Термодинамическое рассмотрение

Даже если два полимера существенно несовместимы в твердом или расплавленном состоянии, то их совместимость возрастает в присутствии больших количеств общего растворителя, как это необходимо для

осуществления процесса формования волокна из растворов (том 1, гл. 2). Тройная фазовая диаграмма состояния, которую можно использовать в данной ситуации, приведена на рис. 16.9. На ней показаны два несовместимых друг с другом полимера, при этом каждый из них полностью совместим (растворим) с общим для них растворителем. Основным вопросом сводится к тому, находится ли прядильный раствор в зоне однофазной системы (точка X) или его состав соответствует области двухфазных систем (точка Y). При удалении растворителя в процессе формования система приходит к составу, соответствующему точке Z.

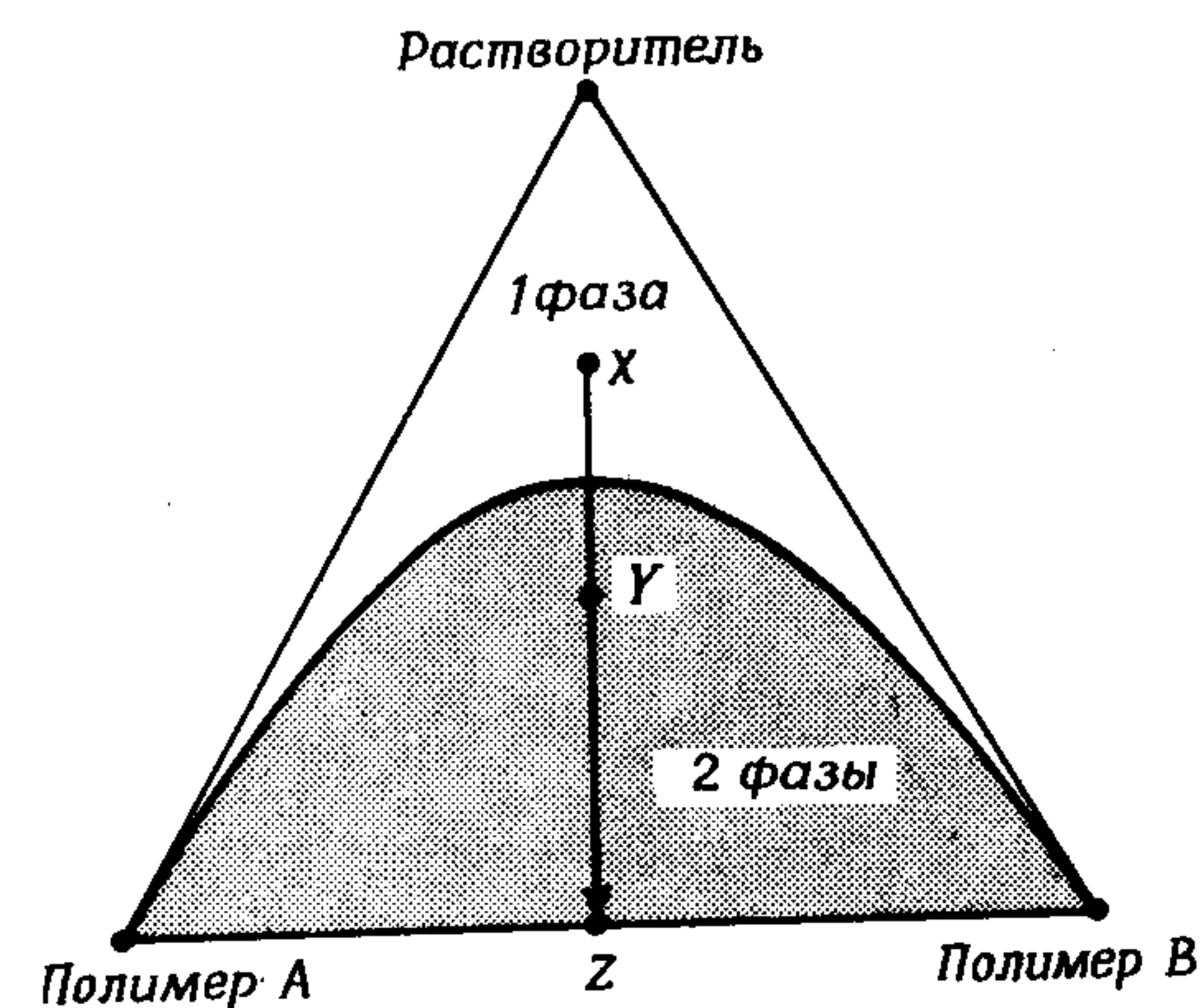


Рис. 16.9. Типичная изотермическая фазовая диаграмма тройной системы растворитель — полимер — полимер, на которой обозначены области однофазных и двухфазных составов.

На процесс, начинающийся в точке X, оказывает, вероятно, также влияние термодинамика фазового превращения при пересечении границы между двумя зонами (том 1, гл. 4). Возможно, что не во всех случаях в силу кинетических условий фазового превращения образуются равновесные структуры. Фазовый переход осуществляется путем нуклеации и роста зародышей структуры или по механизму спинодального распада в зависимости от природы и интенсивности движущей силы. Образование фаз сопровождается реологическими процессами, которые оказывают влияние на их морфологию. На этой стадии существует много интересных возможностей для регулирования структуры смесевых волокон; но отсутствие в настоящее время достаточного количества информации не позволяет более подробно остановиться на этом вопросе.

При формовании волокна из расплавов, когда в системе нет растворителей, также возникают фазовые границы. В принципе можно ожидать аналогичную описанной выше ситуацию, когда два полимера в расплаве совместимы при высоких температурах, а при более низких температурах они дают две аморфные фазы. Однако до сих пор, по-видимому, в литературе не описан ни один случай существования верхней критической температуры смешения для смесей полимеров. Тем не менее известны несколько систем (том 1, гл. 4), имеющих нижнюю критическую температуру смешения. Фазовое разделение в таких си-



стемах направленно регулируют при высоких температурах и фиксируют полученную морфологию закалкой. Такой прием интересен вследствие возможности образования, во-первых, диффузионной границы между фазами, которая способствует увеличению адгезии и создает благоприятные условия для передачи напряжений, и, во-вторых, возможности взаимодиффузии между двумя несовместимыми полимерами в расплаве, что подтверждается экспериментально [72, 73]. В литературе отсутствуют данные о том, что такие термодинамические факторы рассматривались бы или использовались применительно к смесевым волокнам. В то же время термодинамические факторы, по-видимому, являются действительно важными, позволяющими решить такие проблемы, как увеличение адгезии путем регулирования термодинамической предыстории в процессе формования.

### 3. Реология и образование волокна

Многие реологические характеристики не важны для обсуждения проблемы, сформулированной в этом разделе, хотя имеется огромное количество литературы, посвященной реологии смесей полимеров [69, 74—81] (см. также том 1, гл. 7 и 22). Наибольший интерес представляет микрореология двух индивидуальных фаз, которая определяет стабильность и морфологию потока прядильной жидкости. Можно ориентировочно выделить три стадии, в которых участвует прядильная жидкость: приготовление прядильной жидкости, как описано выше, течение до фильеры и образование волокна в пределах отверстий фильеры.

Степень дисперсности, достигаемая на стадии смешения, зависит от характера и интенсивности перемещения жидкости, возбуждаемого перемешивающим устройством, реологических характеристик двух фаз и поверхностного натяжения на границе раздела между двумя фазами (том 1, гл. 6). Напряжения, развиваемые при перемешивании, вызывают деформацию дисперсных доменов и их распад на более мелкие; конкурирующим процессом является коалесценция. Увеличение площади межфазной поверхности в результате дробления крупных частиц требует затрат механической энергии, при этом, чем выше вязкость жидкости, тем больше расход энергии. Поскольку дисперсное смешение представляет значительный интерес для целого ряда отраслей промышленности, оно было предметом как научных исследований [24, 31, 32], так и эмпирического поиска [82] (см. также том 1, гл. 7 и том 2, гл. 19 и 21). Общепринято, что если вязкость и эластичность компонента с меньшей концентрацией больше, чем вязкость матрицы, то при смешении образуется грубая дисперсия меньшего компонента в большем; при обратном соотношении вязкоупругих характеристик меньшая фаза диспергируется до мелкодисперсного состояния. Если обе фазы обладают примерно одинаковыми свойствами, то меньший компонент также дает тонкую дисперсию. Если смесь состоит примерно из равных частей обоих компонентов, то может возникнуть положение, когда в системе не

существует ни истинно дисперсной, ни истинно непрерывной фазы. Уменьшение поверхностного натяжения на границе раздела фаз обычно облегчает диспергирование и способствует уменьшению размеров дисперсных частиц. Одной из возможностей, позволяющих регулировать межфазное поверхностное натяжение, является разумное использование привитых или блок-сополимеров (гл. 12).

После стадии смешения прядильная полимерная смесь должна поступить под действием сравнительно малых напряжений сдвига, не нарушающих ламинарного характера течения, в фильеру. Во время переноса не исключено нежелательное изменение характеристик дисперсии. Маленькие частички, сливаясь, могут образовать более крупные; при этом обратного процесса измельчения частиц, компенсирующего процесс коалесценции, не происходит вследствие низкого напряжения сдвига. Как было показано в гл. 7 тома 1, если в результате сложного характера течения на стадии смешения и удастся диспергировать одну фазу в другой, то возникающая структура смесей, по крайней мере для определенных составов, не стабильна в условиях простого сдвигового течения, которое наблюдается в питающих фильеру линиях. Дисперсия может принимать полосатую или ламинарную структуру, аналогичную изображенной на рис. 16.3,а, в зависимости от реологических характеристик обеих фаз. Ван Оуэн [24] сформулировал простое правило для молекулярновесовых распределений компонентов, позволяющее либо избежать возникновения таких структур, либо, наоборот, облегчить их формирование. В целом такие изменения структуры потока нежелательны. Одним из путей их устранения является включение в конструкцию элементов, создающих дополнительное перемешивание прядильной жидкости; эту роль, возможно, выполняют элементы, аналогичные используемым в неподвижных смесителях [33, 83].

При входе в отверстие фильеры поток испытывает сильное ускорение, в результате чего происходит его значительное удлинение, при этом дисперсные частицы вытягиваются и превращаются в фибриллы, как это схематически показано на рис. 16.10. Хотя сдвиговая деформация также участвует в этом процессе, тем не менее наиболее важной оказывается деформация удлинения. Степень вытяжки частиц зависит от соотношения реологических характеристик обеих фаз, межфазного поверхностного натяжения и геометрии отверстия. Для сравнения можно представить себе однофазную прядильную жидкость с воображаемой частицей, обладающей теми же реологическими характеристиками. Эта воображаемая частица могла бы деформироваться на величину, определяемую свойствами жидкости и условиями течения. Найти количественное выражение для изменения формы частицы — сложная реологическая задача; однако легче предсказать качественно, каким изменениям будет подвергаться форма дисперсной частицы в потоке. Если вязкость или жесткость у дисперсной фазы выше, чем у матричной жидкости, то степень растяжения частиц меньше. Относительно жесткий элемент, каким является, например, латексная частица, совсем не под-



вергается деформации. Если межфазное поверхностное натяжение, будучи по своему характеру стягивающей силой, велико, то деформация также меньше, даже если реологические свойства обеих фаз одинаковы. В целом, чтобы получить фибриллу с большим отношением  $L/D$  подобным способом, важно, чтобы межфазное поверхностное натяжение (равно как и относительная вязкость или эластичность) дисперсной

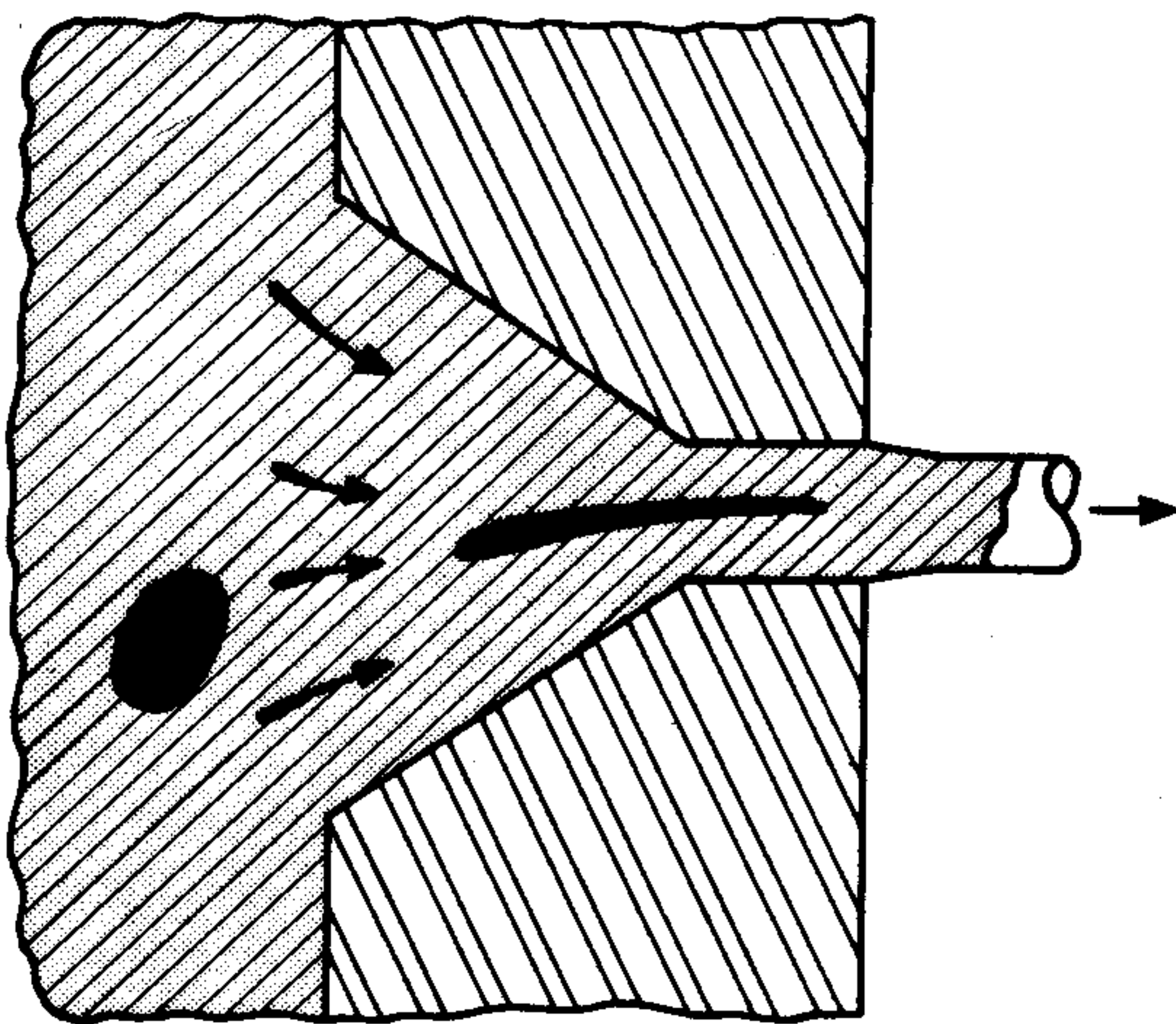


Рис. 16.10. Превращение частицы, имеющей практически сферическую форму, в фибриллярное образование при удлинении потока на входе в отверстие фильеры.

фазы по сравнению с этими показателями для матрицы было бы небольшим. Важно также отметить, что фибриллярные элементы жидкости нестабильны [84, 85] и могут распадаться на маленькие капельки. Этому благоприятствует низкая вязкость дисперсной фазы и высокое межфазное поверхностное натяжение. В некоторых случаях дисперсная фаза, имеющая повышенную эластичность, испытывает упругое разрушение [86—90]. Ясно, что все эти факторы, а также конструктивные особенности отверстия фильеры необходимо учитывать для получения желаемого результата.

После выхода из отверстия фильеры на стабильность сформированных фибриллярных образований оказывают влияние другие факторы. Если волокно свободно выходит из отверстия фильеры, не испытывая никакого натяжения со стороны приемного устройства, то вследствие упругого восстановления деформации, характерного для эластичных прядильных жидкостей и называемого также разбуханием экструдированного потока [47, 50], фибриллы стремятся возвратиться частично к исходной форме. Однако в реальных условиях волокно, поступая на приемное устройство, подвергается натяжению, что и препятствует его разбуханию [50]. Тем не менее, если процесс затвердевания происходит сравнительно медленно, то частичная релаксация напряжения, сопровождаемая упругим восстановлением деформации, все же может происходить. При мокром формовании с сухой фильерой получают более короткие фи-

бриллы, чем при мокром формовании. Если дисперсная фаза значительно эластичнее матричной фазы, то она легче релаксирует. Общим условием сохранения структуры, сформированной при прохождении через фильеру, является быстрое затвердевание полимера после выхода из отверстия фильеры. Фильерная вытяжка жидкого волокна до его затвердевания также может вызывать вытягивание дисперсной фазы в фибриллы [91]. При формовании волокна из расплава степень фильерной вытяжки в некоторых случаях настолько велика, что она оказывает гораздо большее воздействие на геометрию фибрилл, чем удлинение потока при прохождении через отверстие фильеры. Однако при мокром формовании степень фильерной вытяжки часто меньше единицы [92], и, следовательно, удлинение потока прядильной жидкости при прохождении через отверстие фильеры должно играть решающую роль при формировании фибрилл.

Дальнейшие изменения структуры волокна, происходящие при его вытяжке, обсуждаются в следующем разделе.

#### 4. Фазовая структура волокна

Фазовая структура волокна, полученного описанными выше способами, подробно исследована многими авторами для большого числа полимерных комбинаций. Одной из наиболее изученных систем [7, 8] является смесевое волокно из найлона-6 и полиэтилентерефталата, которое начали выпускать в промышленном масштабе с конца 60-х гг. под торговым названием сорс (Source) и которое нашло промышленное применение для изготовления шинного корда, а впоследствии и других промышленных изделий, в частности ковров. Это волокно представляет собой практически идеальную систему фибрилл в полимерной матрице, при этом в поперечном сечении моноволокна толщиной 36 текс насчитывается около 3500 фибрилл. В волокне, в котором один из компонентов существенно превышает содержание другого, длина фибрилл составляет около 100—200 мкм, а диаметр — около 0,1 мкм [8]. Морфология волокна, состоящего примерно из равных частей каждого компонента, довольно сложна и представляет собой более или менее бимодальное распределение фибрилл [7]. Поперечник более крупных фибрилл, диаметр которых составляет 1—2 мкм, отличается от круглого, в то время как более мелкие фибриллы имеют практически круглое сечение диаметром порядка 0,06 мкм. С помощью ИК-спектроскопического анализа на отражение было показано [93], что содержание найлона в поверхностных слоях волокна намного выше, чем во внутренних; это подтверждается также изучением микрофотографий поперечных срезов волокна [7, 94]. Неоднородность распределения компонентов по диаметру волокна имеет важное значение для процессов крашения и для адгезии при использовании волокна в шинном корде. Нет сомнения в том, что характер распределения компонентов в волокне можно регулировать, изменяя соотношение реологических свойств обоих поли-



меров. Данные других исследований [23, 26, 27, 94] дают возможность предполагать, что фибриллы неоднородны по диаметру волокна. Это является следствием неодинакового распределения напряжений в потоке, в котором происходит формирование фибриллярных образований. По-видимому, миграция компонентов смеси при наложении поля сдвиговых напряжений представляет собой обычное явление [95].

Китао и др. [35] описали волокно, полученное аналогичным методом формования из расплава смесей найлона-6 с другими полиамидами и сложным полиэфиром. Структура волокна сходна с описанной выше. В патентной литературе есть описание подобных структур [91, 96—100] для большого числа полимеров и различных условий формования смесевых волокон из них, при этом в некоторых патентах утверждается, что существуют фибриллы чрезвычайно малых размеров.

Одну из наиболее обстоятельных работ по смесевым волокнам, получаемым формованием из растворов, которую можно найти в открытой литературе, опубликовали Кейтс и Уайт [36]. Они показали, что структура волокон из смесей полиакрилонитрила и ацетата целлюлозы также аналогична описанной выше. Многие из последующих сообщений [101—103], посвященных этой и другим системам, были опубликованы в Советском Союзе. В выпусках переводов советского журнала «Химические волокна» (Fibre Chemistry) содержится много статей по смесевым волокнам, но, к сожалению, большинство из них имеет частный характер.

Во многих цитированных выше работах показано, что структура смесевых волокон, полученных из дисперсных смесей, обычно представляет собой систему фибрилл в матрице, идеальная схема которой представлена на рис. 16.1, в. В реальных волокнах, однако, наблюдаются некоторые отклонения от идеальной картины. В этих же, а также и других работах [32—34] указано на возможность существования структур, сходных с взаимопроникающими фазовыми сетками (см. рис. 16.3, б). Этот тип структуры, по-видимому, наиболее распространен в смесях с примерно равным соотношением обоих компонентов, в которых ни один из полимеров не может служить непрерывной фазой и в то же время не является дисперсной фазой. Никаких других очевидных факторов, оказывающих влияние на формирование такой структуры, неизвестно, хотя имеются доказательства того, что путем изменения реологических свойств системы можно управлять ее структурообразованием [33]. К сожалению, единственный метод, который позволяет судить о степени взаимопроникания фаз,—микроскопия с присущими ей серьезными ограничениями. Вместе с тем рассмотренные структуры типа взаимопроникающих фазовых сеток обладают целым рядом преимуществ по сравнению с другими структурами и являются желательными для многих важных в практическом отношении волокон.

#### IV. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕСЕВЫХ ВОЛОКОН ИЗ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

В предыдущих разделах рассмотрены (главным образом умозрительно) различные смесевые волокна и подробно описаны существующие методы их формования. Практическое использование волокон анализируется в последующих разделах. До сих пор мы не касались многих теоретических аспектов, связанных с процессами образования волокна, которые важны как для самих процессов формования, так и для их основных свойств. Некоторые из таких вопросов затронуты в этом разделе. К сожалению, в литературе отсутствуют глубокие исследования, могущие служить научным фундаментом для практики, в связи с этим они обсуждаются очень кратко.

##### А. Взаимодействие между двумя полимерами в различных процессах формования волокна

Вязкоупругий отклик прядильной жидкости при экструзии и последующей вытяжке волокна оказывает большое влияние на характеристики процесса переработки и свойства волокна [46—56, 92, 104—108]. Как отмечалось ранее, при производстве смесевых волокон можно сконструировать желаемую фазовую структуру волокна, комбинируя прядильные жидкости с различными реологическими свойствами. Поведение двухфазных вязкоупругих жидкостей, участвующих в процессе прядения, исследовано недостаточно, однако отмечается увеличение числа публикаций по этому вопросу [70]. Например, показано, что разбухание экструдированного потока — один из важных откликов системы на приложенное напряжение [47, 50, 92]. Некоторые результаты по разбуханию экструдата, полученные при исследовании дисперсных полимерных смесей [26], свидетельствуют о сложном неаддитивном характере отклика смесевой композиции. По-видимому, подобных исследований для других типов фазовых структур вообще нет. Наибольший интерес представляют факторы, вызывающие ограничение производительности, такие, как разрыв потока расплава или раствора [86—88] и максимальная скорость приема волокна [47]. На основании небольшого числа исследований [91, 109] можно предположить, что последнее ограничение иногда оказывается менее серьезным для дисперсных смесей, чем для чистых компонентов. Хан [90] опубликовал результаты исследования разрыва потока расплава дисперсных смесей, однако никаких обобщающих выводов он не предложил. Шоу [110] провел наблюдения, результаты которых могут быть приложимы к формованию волокна со структурой типа «оболочка—ядро». Он изучал совместную экструзию расплава полиэтилена в качестве ядра и низковязкой силиконовой смазки, использовавшейся как оболочка, и установил, что поток полиэтилена в этом случае разрывался при более низких скоростях, чем в отсутствие силиконовой смазки. Он пришел к выводу, что



низковязкая смазка уменьшала сдвиговую составляющую деформации в полиэтилене, обуславливая тем самым увеличение деформации растяжения, что и ускоряло разрыв [89].

Обнаружено также, что скорость затвердевания полимера (кристаллизация, коагуляция и так далее) при формовании волокна оказывает влияние как на характеристики процесса прядения, так и на свойства волокна [89]. На возможности, открывающиеся при формовании волокон из смеси двух полимеров, имеющих различные скорости затвердевания, практически не обращалось никакого внимания. Некоторые вопросы, связанные с влиянием различной скорости затвердевания на межфазные свойства, затронуты в следующем разделе. В нескольких работах по формованию смесей из расплава сделано предположение, что на кристаллизацию одного из компонентов оказывает влияние присутствие другого полимера [7, 35, 111]. Это подтверждается выполненными недавно фундаментальными исследованиями, которые показывают, что кристаллические полимеры могут служить зародышеобразующими субстратами, на которых происходит кристаллизация другого полимера; при этом зародышеобразующая способность подложки приводит к существенному изменению кинетики кристаллизации, морфологии и максимальной степени кристалличности [112]. Даже аморфные полимеры способны оказывать влияние на кристаллизацию второго полимера в смесях вследствие тех внутренних напряжений, которые они вызывают [113]. Частичная несовместимость двух полимеров также влияет на кристаллизацию [114—116], при этом, как правило, уменьшается скорость кристаллизации и максимальная степень кристалличности (том 1, гл. 5).

Каждая полимерная система в данных условиях обнаруживает максимальную степень вытяжки волокна (до которой его можно удлинить без разрушения), характерную именно для этой полимерной системы и связанную с  $T_{ст}$ , молекулярным весом и т.д. [51, 92, 112]. В отсутствие взаимодействия между двумя полимерами при удлинении волокна наблюдается разрушение одной из полимерных фаз смеси с параллельным расположением фаз, если степень вытяжки превышает предельное значение для одного из полимеров, но ниже, чем для другого. В действительности же взаимодействие, по-видимому, практически всегда существует, так как наблюдения показывают, что максимальная степень вытяжки смесового волокна может превосходить величину вытяжки каждого чистого полимера [35]. Необходимо отметить, что наблюдаются также и противоположные случаи. Например, при вытяжке систем со структурой типа «фибриллы в матрице» [7, 35, 36] в смесовом волокне часто происходит образование пустот в результате того, что один из компонентов растягивается легче, чем другой, а адгезия между фазами недостаточно высокая. Это имеет важные следствия для процесса крашения волокна и их оптических свойств.

## Б. Адгезия между фазами

Адгезия между фазами в смесевых волокнах оказывает существенное влияние на свойства конечного продукта, так же как и в любых композиционных материалах. Адгезия между фазами наиболее важна в системах со структурой типа «бок к боку», которые аналогичны слоистым пленкам (гл. 15). Некоторые фундаментальные вопросы, имеющие значение для адгезии между двумя полимерами, рассмотрены в гл. 6 тома 1. Если два полимера совместимы или частично совместимы, то необходимая адгезия между фазами достигается благодаря взаимодиффузии обоих полимеров на межфазной границе. В теории, однако, единственным необходимым условием для хорошей адгезии между двумя материалами является их взаимное смачивание. Во многих волокнах со структурой типа «бок к боку» оба полимера обычно имеют большое сходство, различаясь лишь содержанием сомомера, что благоприятствует проявлению адгезии как в результате смачивания компонентов, так и их взаимодиффузии. В некоторых случаях полимеры с совершенно различным химическим составом могут проявлять достаточно сильное адгезионное взаимодействие вследствие хорошей смачиваемости, обеспечиваемой соответствующей полярностью компонентов. Однако слабая адгезия между двумя полимерами не является чем-то необычным, что может препятствовать или ограничивать использование таких полимерных пар для изготовления смесей. Адгезию, если она находится на грани требований, можно улучшить соответствующим подбором молекулярных весов и условий переработки. Правда, для многих систем найти такие условия практически невозможно. В подобных случаях проблеме повышения адгезии можно решить путем введения в смесь привитых или блок-сополимеров (гл. 12). Именно этот способ использован в смесевых волокнах [102, 118]. Имеются указания на то, что структура типа, показанного на рис. 16.2, в, способствует решению проблемы, но доказательств пока недостаточно. Механическое переплетение фаз, подобное наблюдаемому в структуре взаимопроникающих сеток (см. рис. 16.3), или сильная искривленность межфазной границы позволяют уменьшить требования к адгезии между полимерами.

На образование дефектов на границе между полимерными компонентами оказывает влияние разница объемных изменений или неодинаковое изменение формы двух фаз. Интересным примером, иллюстрирующим это положение, является волокно со структурой типа «оболочка — ядро» на основе нейлона и сложного полиэфира. В свежем волокне нейлон, по-видимому, кристаллический, а сложный полиэфир находится в аморфном состоянии в силу большой разницы в скоростях их кристаллизации. При последующей термообработке происходит кристаллизация сложного полиэфира, что, естественно, сопровождается ощутимым уменьшением его объема. Если сложный полиэфир служит ядром, то такое изменение объема приводит к исчезновению контакта между нейлоном и сложным полиэфиром на границе



их раздела. В том случае, когда сложный полиэфир выполняет роль оболочки волокна, эффективная адгезия значительно возрастает благодаря появлению вследствие усадки сложного полиэфира нормальной к поверхности ядра силы. Обычное термическое расширение вызывает подобные, но значительно более слабые эффекты. При мокром формировании аналогичное влияние на межфазные явления оказывают различия в плотностях геля двух полимеров при коагуляции [48, 53—56] и последующем уменьшении их объемов в результате сушки волокна. Релаксация после формирования вызывает усадку волокна. Различия в усадке, которые существуют между двумя полимерными компонентами, обуславливают закручивание (образование пространственной спирали) волокон со структурой типа «бок к боку»; однако в большинстве систем типа «оболочка—ядро» или «фибриллы в матрице» этот механизм релаксации напряжений не реализуется, а в экстремальных случаях происходит перемещение фаз относительно друг друга. К сожалению, информация, которая позволила бы оценить влияние этих эффектов на свойства волокна, очень скудна.

## В. Механические свойства смесевых волокон

Механические свойства волокон определяют возможность изготовления из них различных изделий и их последующего использования. Индивидуальное волокно подвержено различного рода деформациям — растяжению, кручению, изгибу и т. д. Для простоты обсуждения в этом разделе будет касаться только основных типов деформаций, имеющих наибольшее значение в реальных ситуациях. Часть огромного количества экспериментальных и теоретических исследований, посвященных анализу композиционных материалов [12], можно использовать при рассмотрении механических свойств двухфазных смесевых волокон. Теория композиционных материалов предполагает, что поведение двухфазных систем, подвергнутых малым обратимым деформациям, является функцией: а) механических свойств индивидуальных компонентов, б) структуры фаз, или морфологии, и в) адгезии на границе раздела фаз, как показано в гл. 8 тома 1. В то же время предельные механические свойства чувствительны и к другим факторам, таким, как различного рода дефекты, поэтому их труднее анализировать. С помощью простых моделей Нильсену [119] удалось достичь определенных успехов в исследовании этой трудной проблемы. В гл. 13 и 14 наряду с тремя перечисленными выше параметрами рассматривались и некоторые другие факторы, оказывающие влияние на разрушение пластиков. Существует определенное сходство между механическими свойствами смесевых волокон и смесевых (слоистых) пленок (гл. 15 и 21).

Делая попытку дать рациональное объяснение любому отклику смесового волокна на механическое воздействие, важно помнить, что свойства фаз в смесовом волокне, как правило, отличаются от свойств волокон, изготовленных из индивидуальных полимерных компонентов.

Фазы в смесовом волокне могут отличаться от соответствующих волокон, сформированных из чистых полимеров, по химическому составу, степени кристалличности, молекулярной ориентации и т. д. [35, 72, 73, 111]. Этот факт сводит на нет все попытки использования представлений теории композиционных материалов к смесевым волокнам.

### 1. Свойства волокна в осевом направлении

Наиболее простым и широко распространенным методом механических испытаний волокон является испытание на растяжение. Именно этим методом получено подавляющее большинство результатов, относящихся к анализу механических характеристик волокна. Смесевые волокна типа «бок к боку» и «оболочка—ядро» образуют весьма совершенные «параллельные» системы. В первом приближении можно не учитывать межфазную адгезию, тогда свойства неизвитого смесового волокна совпадают с поведением смеси волокон из компонентов А и В. В этом приближении связь между напряжением и деформацией для смесового волокна выражается суммой средневзвешенных соотношений для обоих компонентов. Если деформационно-прочностные свойства компонентов А и В подчиняются соответственно соотношениям  $\sigma_A(\epsilon)$  и  $\sigma_B(\epsilon)$  вплоть до предельных значений  $\epsilon_A$  и  $\epsilon_B$ , при этом  $\epsilon_A < \epsilon_B$ , то свойства смеси можно описать следующими выражениями:

$$\begin{aligned}\sigma(\epsilon) &= \sigma_A(\epsilon)\phi_A + \sigma_B(\epsilon)\phi_B \quad \text{при } \epsilon < \epsilon_A, \\ \sigma(\epsilon) &= \sigma_B(\epsilon)\phi_B \quad \text{при } \epsilon_A < \epsilon < \epsilon_B.\end{aligned}\quad (1)$$

Полное разрушение происходит при  $\epsilon_B$ . Связь между двумя компонентами в результате определенной адгезии оказывает влияние на свойства смеси при переходе через предел текучести и выше него вследствие неомогенности деформаций, или изменения механизма текучести, или разрушения одного из компонентов под воздействием другого. Хотя данных о механических свойствах промышленных продуктов опубликовано достаточно много, тем не менее необходимы интенсивные исследования, направленные на выяснение степени влияния различных факторов на поведение волокон при механических нагрузках. Можно ожидать, что во всех случаях модуль при малых деформациях описывается простой параллельной моделью (том 1, гл. 8)

$$E = E_A\phi_A + E_B\phi_B. \quad (2)$$

Волокна со структурой типа «фибриллы в матрице» — более сложные системы, и их свойства зависят от длины фибрилл. Для бесконечно длинных фибрилл справедлива данная выше картина. В другом крайнем случае, когда матрица содержит сферические включения, система обладает свойствами, аналогичными свойствам наполненных систем, достаточно подробно описанных в литературе, посвященной композиционным материалам (том 1, гл. 8). В реальных условиях фибриллы в волокне характеризуются соотношением  $(L/D) = 100 - 1000$ , что при-



ближает их к бесконечно длинным включениям. Однако при слабой адгезии между компонентами не исключена вероятность скольжения фаз относительно их границ, при этом концы фибрилл следует рассматривать в качестве концентраторов напряжения, или дефектов. Свойства таких систем при малых деформациях удовлетворительно описываются уравнением (2). Поскольку нет надежной количественной основы для расчета предельных свойств таких систем, то для приблизительной их оценки используют свойства индивидуальных полимеров. Заслуживают внимания некоторые данные, относящиеся к реальным системам рассмотренного типа. Механические свойства смесевых волокон, полученных формованием из раствора [36], как и следует ожидать, более или менее удовлетворительно располагаются в пределах между свойствами чистых компонентов, однако такое сравнение не представляет большой ценности из-за отсутствия достаточно надежных способов контроля в определенных случаях. Единственное промышленное волокно сорс по своим свойствам, по-видимому, сходно с системой, рассмотренной в работе [7]. Серия смесевых волокон, сформованных из расплавов, описана Китао и др. [35]. Эти системы в общем аналогичны по свойствам волокнам из растворов, однако одна из них обладает интересным отличием: волокна из смеси найлон-6 — найлон-6,10 прочнее, чем волокна из чистых компонентов. Волокно с максимальной степенью вытяжки, полученное из смеси с соотношением компонентов 50:50, имеет прочность около 110 г/текс, что приблизительно вдвое превышает прочность волокна, сформованного из любого из исходных компонентов. Это, безусловно, имеет важное практическое значение, но в то же время возникает теоретический вопрос: с чем связано такое увеличение прочности смеси? Не вызывает сомнений то, что этому в немалой степени способствует взаимодействие между компонентами, придающее фазам в смеси такие свойства, которые недостижимы в чистых компонентах. Китао [35] установил многочисленные отличия этой смеси от изученных им других систем. На двух наиболее важных отличиях необходимо остановиться более подробно. Во-первых, смеси найлона-6 и найлона-6,10 имеют меньший удельный объем по сравнению с рассчитанным по правилу аддитивности (другие системы такого свойства не обнаруживали). Это позволяет предположить, что кристалличность смеси выше, чем чистых компонентов. Во-вторых, смесевое волокно с соотношением компонентов 50:50 имело такую же прочность, что и невытянутые волокна из чистых компонентов. Прочность увеличивалась только после вытяжки волокна. Возможно, что сверхпрочность волокна является результатом более совершенной молекулярной ориентации, связанной с повышенной кристалличностью смеси.

## 2. Свойства волокна в поперечном направлении

Механические свойства волокна в направлении, перпендикулярном его оси, почти не измерялись прямыми методами вследствие трудно-

стей их осуществления. Однако эти свойства очень важны для практики, так как при эксплуатации волокна испытывают нагрузки и в поперечном направлении. При недостаточно хороших свойствах в этом направлении происходит фибриллирование и расщепление волокна вдоль оси; волокно проявляет низкую прочность с узелком, невысокое сохранение прочности при кручении, что важно для шинного корда, и другие типы разрушений, которые ухудшают как рабочие характеристики волокна, так и внешний вид. Следует ожидать, что все волокна обладают более низкой прочностью в поперечном направлении, чем в осевом, вследствие предпочтительной молекулярной ориентации в осевом направлении, характерной для волокна. Граница раздела между двумя полимерами представляет собой еще один источник низких свойств волокна в поперечном направлении.

При деформации большинства смесевых волокон в осевом направлении не возникает таких значительных напряжений на границе раздела фаз, как это наблюдается при деформации в поперечном направлении. Выше отмечалось, что свойства смесевых волокон при деформации в осевом направлении удовлетворительно описываются моделью с «параллельным» расположением фаз; можно убедиться, что аналогичные свойства системы в поперечном направлении хорошо укладываются в рамки модели с «последовательным» расположением фаз. В соответствии с этой моделью при отсутствии адгезии система не должна сохранять целостность. Если это справедливо для волокна со структурой типа «бок к боку», то свойства других структур такой моделью не описываются. Общий вывод о том, что свойства в осевом направлении относительно нечувствительны к адгезии по сравнению с характеристиками в поперечном направлении, при этом, конечно, остается в силе.

## Г. Оптические свойства

Внешний вид изделий из волокна зависит от большого числа сложных оптических характеристик. В некоторых практических случаях требуются непрозрачные волокна, которые сравнительно легко изготовить, вводя в них пигменты, но в ряде приложений необходимы прозрачные волокна. Более трудно характеризуемым объективными методами свойством волокна является «блеск». Эта характеристика определяется соотношением между зеркально отраженным и диффузно рассеянным падающим светом, которое зависит как от шероховатости поверхности, так и объемной гомогенности. Наиболее общие закономерности, лежащие в основе оптических свойств смесей, которые обсуждаются в гл. 9 тома 1, имеют непосредственное отношение и к изделиям из смесевых волокон.

Полимерные смеси обычно имеют низкую оптическую прозрачность, обусловленную рассеянием света; исключения бывают в том случае, если: а) оба полимера совместимы, б) размеры доменов намного меньше длины волны падающего света или в) коэффициенты преломления



обеих фаз одинаковы. Если необходимо придать смесевым волокнам со структурой типа «фибриллы в матрице» оптическую прозрачность, то обычно пользуются двумя последними возможностями. Во многих системах удастся получить достаточно тонкие фибриллы, удовлетворяющие второму условию. Однако требуемые размеры фибрилл определяются также разницей в коэффициентах преломления обеих фаз (том 1, гл. 9). Альтернативной возможностью является подбор компонентов с одинаковой преломляющей способностью, при этом коэффициент преломления одного или обоих полимеров можно варьировать путем химической модификации. Этот подход общепринят в производстве пластических масс, он позволяет получать прозрачные ударопрочные полимерные смеси на основе поливинилхлорида, акриловые полимеры и АБС-пластики [120]. Одновременное использование двух методов (уменьшение размеров доменов и подбор компонентов с одинаковыми коэффициентами преломления) открывает богатые возможности для изготовления волокон с заданными оптическими свойствами.

Пустоты, или поры, на границе раздела фаз, нарушающие монолитность смесового волокна, вызывают значительную потерю прозрачности, так как коэффициент преломления в области пор составляет единицу, в то время как для полимеров он обычно колеблется от 1,45 до 1,65. Сравнительно небольшое количество пор может придать непрозрачность смесовому волокну, которое при прочих равных условиях вполне прозрачно. В связи с этим решающим условием получения смесового волокна, обеспечивающего производство изделий из него с необходимым внешним видом, является правильный выбор режимов формования, особенно на таких стадиях, как ориентационная вытяжка.

## V. МЕХАНИКА САМОГОФРИРУЮЩИХСЯ СОПРЯЖЕННЫХ ВОЛОКОН

Для изготовления пряжи волокнам необходима извитость, которая позволяет придать волокнистой массе структурную монолитность, уменьшить возможность скольжения волокна относительно друг друга и тем самым повысить прочность пряжи. Фактура волокон обуславливает необходимую эстетическую привлекательность готового изделия и такие свойства, как растяжимость и объемность (способность занимать большой объем или покрывать большую поверхность). Были разработаны многочисленные термомеханические способы текстурирования волокон [121, 122], однако они пригодны не для всех волокон и не для всех случаев их использования. Значительно больший интерес представляет для этих целей использование принципа самоффрирования сопряженных волокон. Этот подход базируется на работе Хорио и Кондо [123], которые показали, что шерсть имеет сложную двухслойную структуру, вызывающую извитость ее волокон. Извитость шерсти имеет обратимый характер, изменяясь в зависимости от влажности. Эти ав-

торы показали, что определенные самоффрирующиеся вискозные волокна также имеют двухслойную структуру, обусловленную несимметричными условиями коагуляции в процессе формования [124]. Позднее Сиссон и Морхед [58] показали, что из различных вискозных растворов путем совместной экструзии через одно и то же отверстие фильеры могут быть получены сопряженные волокна. Эта идея была затем использована при совместной экструзии двух полимеров акрилового типа, что послужило основой для производства нового волокна типа орлон (Sayelle) [15]. При нагревании одна боковая половина этого волокна подвергается большей усадке, чем другая; это приводит к возникновению четко выраженной трехмерной спиральной извитости. При погружении в воду эта часть волокна набухает больше, чем другая, и это уменьшает степень извитости. Величина извитости обратимо восстанавливается при сушке волокна. В связи с этим значительно возрос практический интерес к производству структур типа «бок к боку» и «ядро—оболочка» с эксцентрично расположенным ядром. В течение 1974—1975 гг. в Chemical Abstracts было освещено более 125 патентов, связанных с этой проблемой. Полиамиды легко текстурируются термомеханическими методами; тем не менее обзор показывает, что в период между 1962 и 1973 гг. по крайней мере в 183 патентах описаны способы получения бикомпонентных волокон на основе полиамидов. Большинство производителей волокна предлагают в настоящее время бикомпонентные волокна, поскольку такой способ позволяет придать необходимую извитость волокну в тех случаях, когда этого невозможно достичь другими методами, или добиться текстурирования особого типа [5, 6, 125]. Сущность и использование этого подхода более подробно рассматриваются в следующих разделах.

### A. Закономерности образования извитости

Спиральная извитость в сопряженных волокнах возникает по той же причине, которая вызывает боковое изгибание в биметаллических пластинках. На рис. 16.11,а схематически показан такой двухслойный элемент, который может, изгибаясь, принимать форму дуги с кривизной радиусом  $\rho_0$  при различном изменении длины обоих компонентов, вызванных любым механизмом. Длинная пластинка будет завиваться в спираль. Теория этого явления была впервые развита Тимошенко [126] для описания сворачивания биметаллических полосок, состоящих из материалов с различными коэффициентами термического расширения при нагревании или охлаждении. Эта основная теория была дополнена и успешно использована применительно к сопряженным волокнам [5, 13, 17, 18, 60, 121, 122, 127—130]. Радиус кривизны зависит от размера и формы волокна, распределения компонентов и их модулей и возникающей разности изменения длины [121, 122]. В самом общем виде теория может быть выражена следующим образом [5, 121, 122]:

$$1/\rho_0 = (K/d)C_p\Delta S, \quad (3)$$



где  $K$  — константа, слабо зависящая от отношения модулей компонентов и общей формы волокна,  $d$  — характеристическое измерение величины волокна (диаметр для круглого поперечного сечения),  $\Delta S$  — разница между изменением длины, или усадки, двух компонентов,  $C_p$  — потенциал извитости, который зависит от распределения компонентов [121, 122]. Наибольшим потенциалом извитости обладает

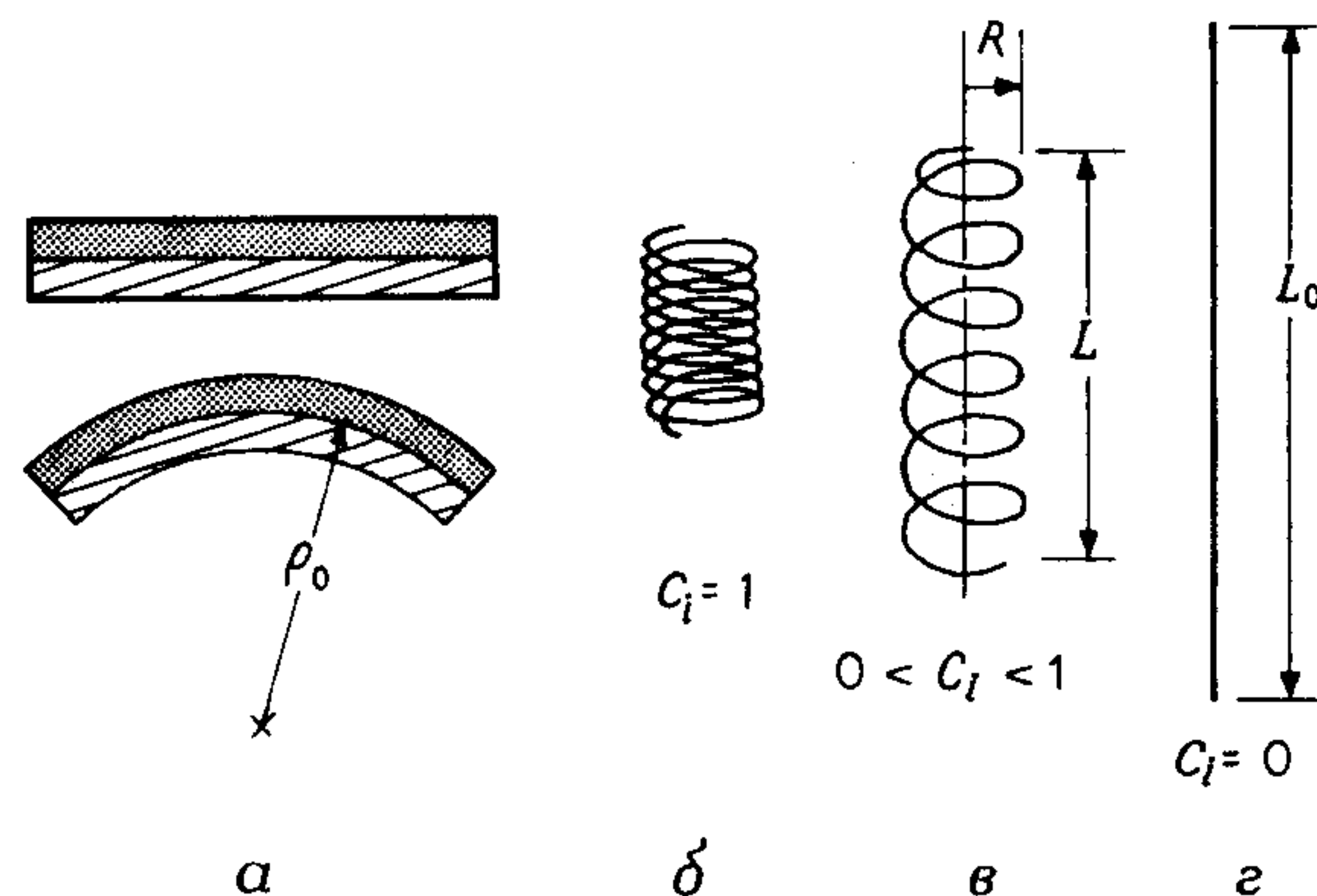


Рис. 16.11. Изгиб сопряженного материала (а), вызванный различным изменением длины двух компонентов, и типы спиралей (б—г), описанные в тексте.

наиболее простая структура типа «бок к боку» при равном соотношении обоих компонентов, а нулевым — аналогичные структуры с осевой симметрией, такие, как, например, структура в центре рис. 16.1,а. Для структуры типа «оболочка—ядро» потенциал извитости зависит от степени эксцентриситетности ядра.

Для описания степени извитости волокна были введены еще и другие параметры [13]. Их легко представить с помощью диаграммы на рис. 16.11,б. Выпрямленное волокно с длиной  $L_0$  (контурная длина) будет иметь  $C_n$  петель

$$C_n = L_0 / 2\pi\rho_0, \quad (4)$$

если в нем возникает извитость с радиусом кривизны  $\rho_0$ . Степень извитости  $C_f$  на единицу контурной длины составляет

$$C_f = C_n / L_0 = 1 / 2\pi\rho_0. \quad (5)$$

Образующиеся петли имеют различную плотность упаковки, которую характеризуют индексом извитости  $C_i$ , определяемым как

$$C_i = (L_0 - L) / L_0. \quad (6)$$

В свою очередь  $C_i$  связан с радиусом спирали  $R$  следующими соотношениями:

$$R/\rho_0 = C_i(2 - C_i) \quad (7)$$

или

$$R = C_i(2 - C_i) / 2\pi C_f, \quad (8)$$

которые легко получаются из простого геометрического рассмотрения. Период извитости дается выражением  $(1 - C_i)/C_f$ . Разработаны методы визуализации формы волокон со сложными характеристиками извитости с использованием ЭВМ [11, 131, 132].

Разница в изменении длины двух компонентов, необходимая для возникновения извитости, может быть как обратимой, так и необратимой [11]. Обратимость извитости связана с обратимым характером поглощения воды и набухания при изменениях влажности среды. Необратимая извитость обычно возникает в волокне вследствие различной

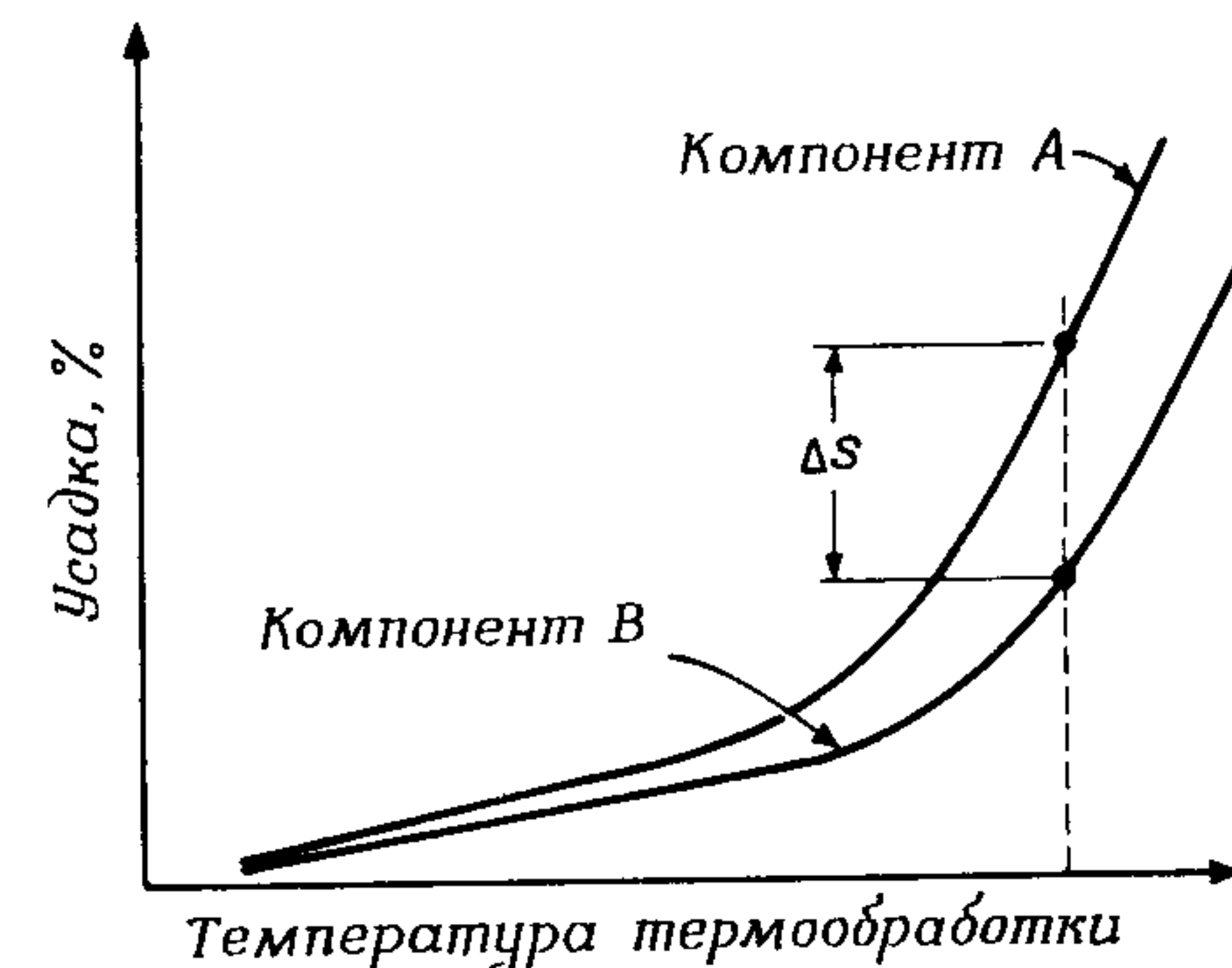


Рис. 16.12. Схематическая диаграмма, показывающая разницу в усадке двух компонентов двухфазного волокна в зависимости от температуры термообработки.

усадки обоих компонентов при термической обработке. В последнем случае извитость можно сделать до некоторой степени обратимой, если сначала волокно нагреть, а затем снять извитость путем дополнительной вытяжки. Тогда повторный нагрев приводит к восстановлению извитости. Для достижения различий в усадке используют разнообразные методы, один из которых проиллюстрирован на рис. 16.12. Очевидно, что подобная ситуация может сложиться при использовании комбинации двух полимеров различного класса [133, 134], таких, как полипропилен и нейлон-11 или полиэтилентерефталат и нейлон-6. Такой подход, однако, часто лишен смысла из-за плохой адгезии между сильно различающимися полимерами, поэтому общепринято использование более близких по химической природе полимеров. Такими являются статистические сополимеры различного состава, которые обычно и применяются для этих целей. Многие акриловые волокна представляют собой сополимеры акрилонитрила с винилацетатом или метилакрилатом. Для по-



лучения бикомпонентных продуктов берут два сополимера, которые слегка различаются по составу [135]. В случае сложных полиэфиров один из компонентов может содержать наряду с терефталевой кислотой небольшое число звеньев изофталевой кислоты [136]. Известны случаи использования сополимеров и в полиамидных системах [13, 137]. В одном из патентов описано совместное формование полипропилена с блок-сополимером полипропилена и этилена [138], а в другом [139] — применение в аналогичном процессе привитого сополимера акрилонитрила и простого эфира целлюлозы с полиакрилонитрилом. Описаны процессы разветвления [140] и сшивания [141] полимеров. Привлекает внимание способ совместного формования химически идентичных полимеров, которые различаются по молекулярному весу [142]. Вариантом такого процесса является формование только одного полимера, один из потоков которого подвергается при определенных условиях деструкции, приводящей к уменьшению молекулярного веса. После этой стадии потоки исходного и деструктированного полимера соединяются для совместной экструзии [143].

Самогфрирующиеся волокна можно получить и на основе одного полимера, вводя правильно подобранные добавки на одну сторону волокна. Двуокись кремния обычно уменьшает усадку волокна [144, 145], в то время как соединения, подобные *трис*-(2,3-дибромпропил)фосфату, способны увеличивать усадку [145]. Получило развитие также прядение волокон, одним из компонентов которых является смесь со структурой типа «фибриллы в матрице» [22, 146—148]. Любой из этих методов, позволяющий создать необходимую разницу в усадке двух компонентов, может быть использован для производства волокна, поскольку обеспечивает хорошую адгезию между фазами.

## Б. Высокообъемные бикомпонентные волокна

«Объемные» ткани или ковры делают из изогнутых волокон, занимающих большее пространство, чем прямые волокна. Благодаря своей форме они не могут укладываться плотно. В результате для «покрытия» одной и той же поверхности или заполнения одного и того же объема требуется меньшее количество волокна по сравнению с прямыми волокнами. Дополнительными преимуществами таких волокон являются хорошие изолирующие свойства, повышенная растяжимость и мягкость на ощупь. Шерсть обладает такими свойствами от природы. Бикомпонентные волокна со спиральной извитостью проявляют более высокую упругость формы при деформации и лучшую способность к восстановлению исходной формы по сравнению с большинством монокомпонентных волокон, которым придана извитость механическими методами. В силу этого промышленность производит в основном бикомпонентные объемные волокна. Например, в США [5] нашли широкое применение акриловые волокна (акрилан 71 и 94) для производства ковров; акриловые (акрилан 57, орлон 21 и 24) и полиолефиновые (герку-

лон 404) волокна для изготовления трикотажных изделий; нейлоновые волокна (кантрел) идут на изготовление чулочных изделий, в том числе колготок. Теоретически объем, который занимает волокно, имеющее



Рис. 16.13. Микрофотография обращения извитости в акриловом бикомпонентном волокне.

спиральную извитость, определяется радиусом спирали  $R$  (см. рис. 16.11,а) и уравнением (8). Идеальные идентичные спиральные волокна проявляют способность к взаимопрониканию, что значительно снижает их объемность. У реальных волокон, однако, наблюдается обращение извитости (периодическая смена направления закручивания спирали),

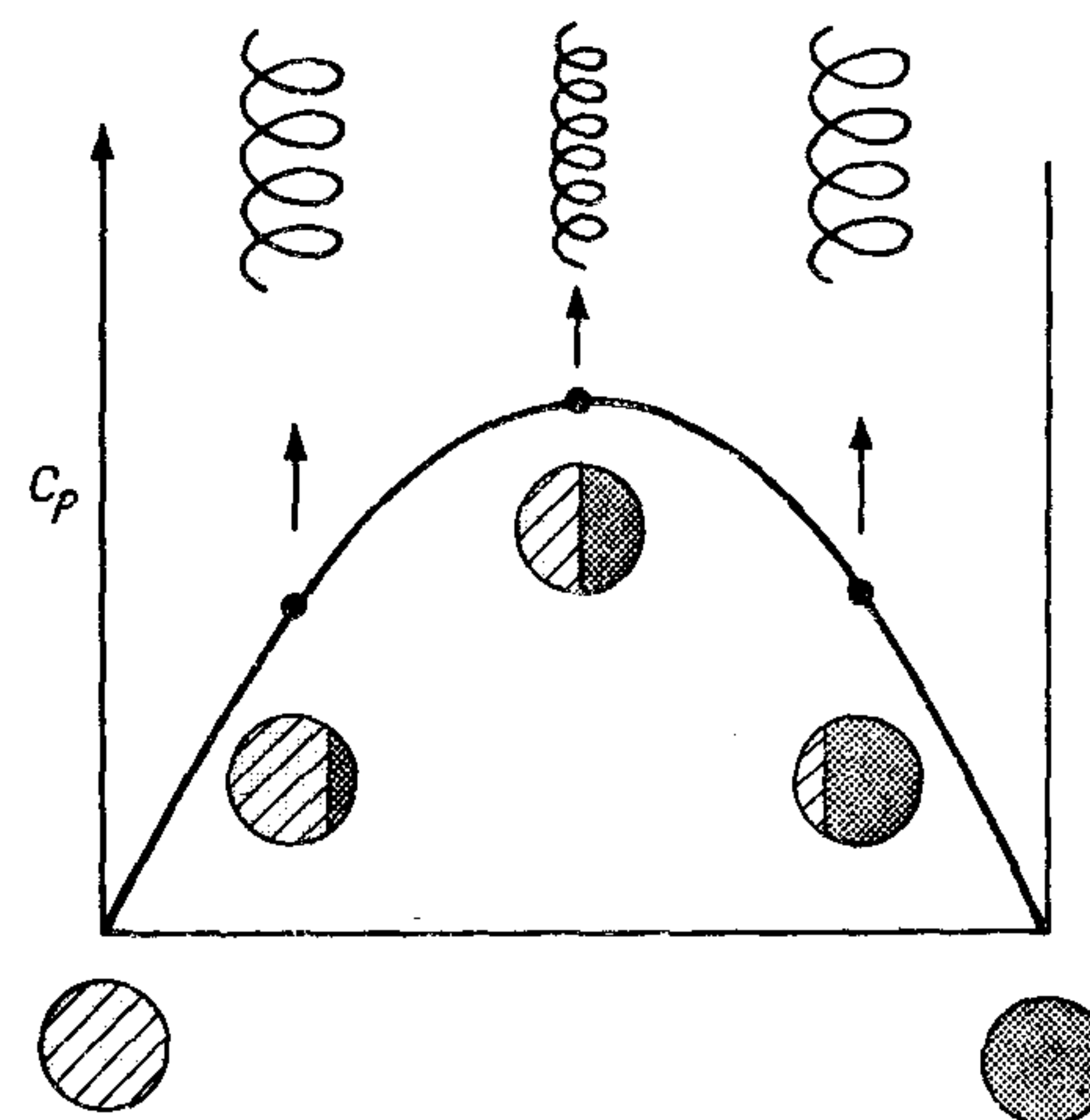


Рис. 16.14. Влияние соотношения компонентов на величину потенциала извитости и характер формы извитого волокна [60].

как показано на рис. 16.13 [5, 60], что до некоторой степени затрудняет их взаимопроникание. Идеальная спираль формируется только в том случае, если волокно может свободно вращаться и скручиваться. Если же большое число волокон, собранных в жгут, изгибаются одновремен-



но, то пространственные ограничения препятствуют этому движению, и направление спирали изменяется на противоположное, что компенсирует отсутствие свободы вращения. Условия, при которых появляется в волокне извитость, оказывают влияние на частоту смены направления закручивания спирали. Это явление может быть использовано для борьбы с взаимопрониканием волокон. Другим очень интересным путем решения этой проблемы является придание извитости определенной нерегулярности путем варьирования  $C_i$  от волокна к волокну. Как описано выше (см. рис. 16.7), используя специальный прием, при прядении смешиваемых потоков можно получать «неоднородные» бикомпонентные волокна, в которых наблюдается некоторое распределение соотношения обоих компонентов. Это приводит к распределению потенциала извитости  $C_p$  от волокна к волокну (рис. 16.14), что в свою очередь вызывает вариации параметров извитости (степени извитости, амплитуды и периода) волокна. Такое волокно состоит из спиралей различного типа, взаимопроникание которых сильно затруднено. Этот принцип нашел практическое применение [149, 150].

## В. Высокораствяжимые бисоставные волокна

Все известные волокна обнаруживают определенную степень растяжения, однако в некоторых случаях необходимы изделия с гораздо более высокой способностью к удлинению, чем та, которую обеспечивают текстурированные волокна. Эти потребности часто удовлетворяют сочетанием эластомерного полиуретанового волокна типа спандекс с волокнами другого типа. Такую комбинацию принято называть композитной пряжей [151, 152]. Сравнительно недавно возник интерес к проблеме получения высокорастяжимых нитей путем придания свойства спандекса каждому индивидуальному волокну. В настоящее время выпускается бисоставное волокно со структурой типа «бок к боку» из полиуретана и нейлона-6 под названием «монвел» [151—153], обладающее некоторыми уникальными свойствами. В многочисленных патентах [154—156] описаны аналогичные комбинации полиуретанов с акриловыми полимерами, сложными полиэфирами, полиолефинами и т. д.

Для всех перечисленных смесей характерна очень высокая усадка полиуретанового компонента, обуславливающая появление сильной извитости волокна и закручивание его в плотноупакованную спираль, как показано на рис. 16.15. Вид сбоку свернутого волокна монвел позволяет убедиться в том, что диаметр свернутой спирали, имеющей вид цилиндра, составляет лишь 3—4 диаметра волокна; у всех описанных ранее волокон радиус петель  $R$  (колец спирали) во много раз превышал диаметр волокна  $r$ . Конечный объем волокна не позволяет получить предельное значение индекса извитости, равное единице; показанное на рис. 16.15 волокно имеет  $C_i \approx 0,91$ . Такую структуру можно растянуть подобно спиральной пружине. На рис. 16.16 показан вид волокна в растянутом под действием умеренной нагрузки состоянии. При дальней-

Рис. 16.15. Микрофотография (вид сбоку) плотноупакованной спирали бисоставного волокна монвел из нейлона-6 и сегментированного полиуретана со структурой «бок к боку» [151—153]

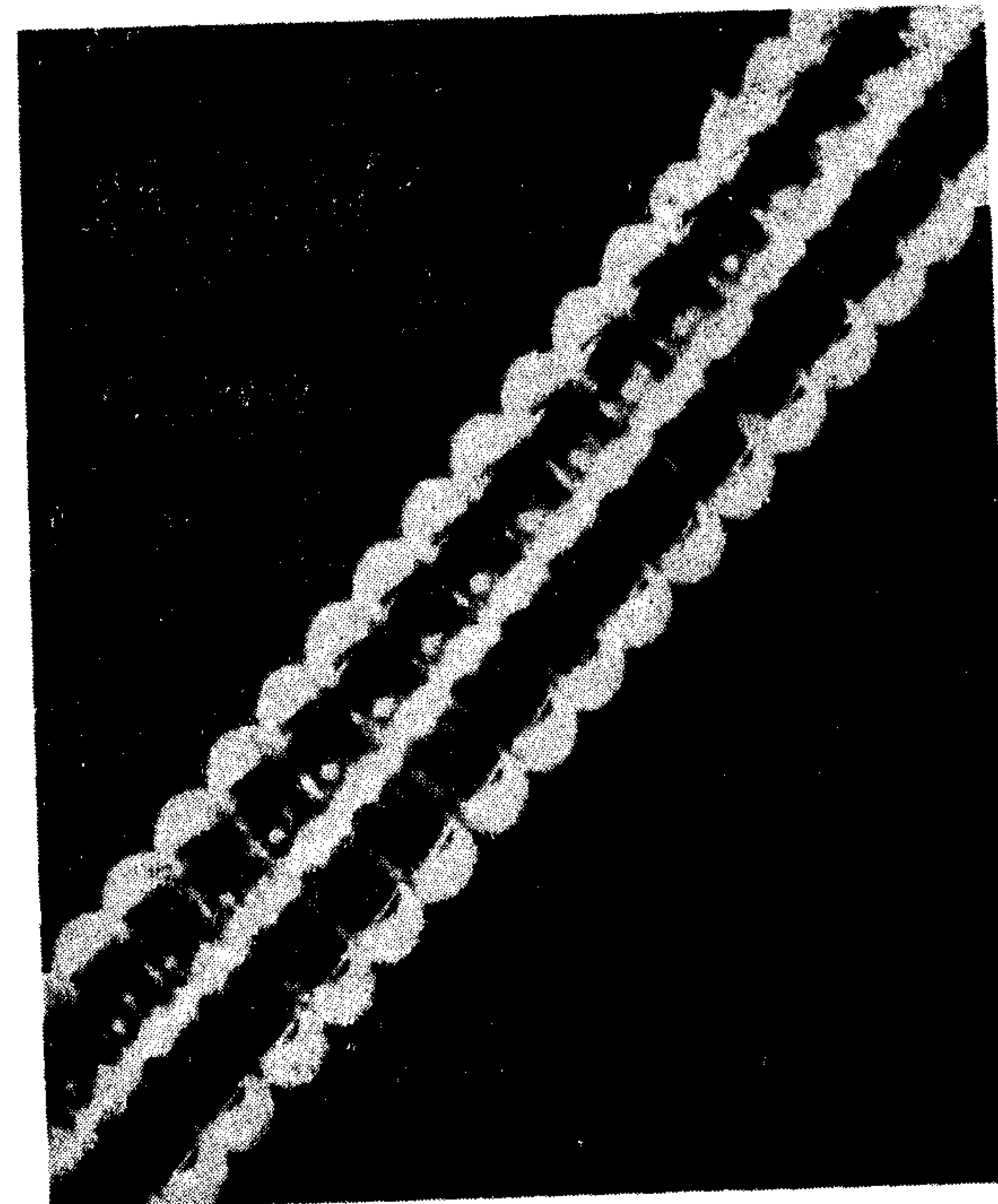


Рис. 16.16. Микрофотография развернутой под нагрузкой спирали волокна монвел, изображенного на рис. 16.15





шем растяжении волокно полностью выпрямляется, при этом его длина увеличивается более чем в 10 раз. После полного разворачивания спирали наклон кривой нагрузка—удлинение определяется модулем упругости материала волокна, в то время как наклон кривой на начальных стадиях растяжения (как показано на рис. 16.16) значительно меньше. Связь между нагрузкой  $F$  и деформацией  $\epsilon$  простой монокомпонентной пружины дается формулой [157]

$$F = (r^5 G / 2R) \epsilon. \quad (9)$$

При  $E = 3G$  из этого уравнения следует, что отношение наклонов кривой растяжения (полностью вытянутого волокна к исходному) должно составлять  $6\pi(R/r)^3$ . Для волокна, изображенного на рис. 16.15 и 16.16,  $(R/r) \approx 3,5$ , поэтому отношение наклонов должно составлять примерно 800. Кривая нагрузка—удлинение для волокна такой структуры имеет вогнутость, обращенную вверх, при этом (как показывает анализ более сложный, чем приведенный выше) вначале небольшой наклон кривой постепенно увеличивается и достигает довольно больших значений при высоких деформациях [13, 17, 158, 159]. Такой характер растяжения волокна рассмотренного типа оказался чрезвычайно ценным для технического применения и позволил наладить промышленное производство безразмерных чулочных изделий и других трикотажных изделий [152], в том числе медицинского назначения.

## VI. ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

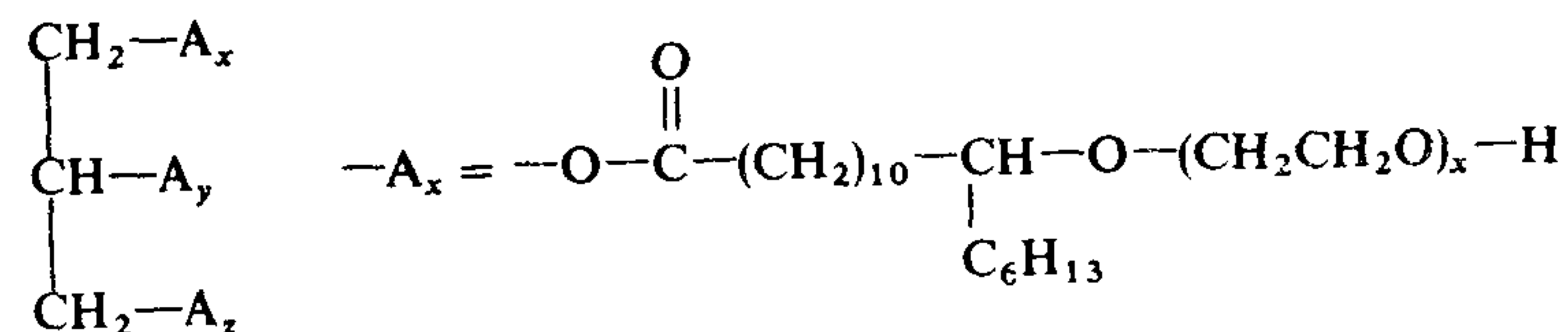
В этом разделе рассмотрены несколько чрезвычайно интересных в практическом отношении примеров, показывающих, каким образом с помощью волокон из полимерных смесей можно решать проблемы придания текстильным изделиям новых свойств. Приведенные примеры не представляют собой исчерпывающего списка, поскольку, как будет показано, в некоторых случаях смешение не является единственным способом достижения желаемых результатов. Часто один из полимеров выполняет роль удобной добавки, которая обладает преимуществами среди других потенциальных добавок благодаря высокому молекулярному весу, практически исключая возможность потерь в результате испарения или экстракции, что делает ее более эффективной и работоспособной в течение длительного времени.

### А. Синтетические волокна с долговечными антистатическими свойствами

Образование зарядов статического электричества—один из наиболее серьезных недостатков синтетических волокон, знакомый каждому, кто ходил по нейлоновому ковру, когда относительная влажность в по-

мещении низка. Известны многие теоретические подходы к исследованию статического электричества в полимерах [57, 160]. Хотя эта проблема является многофакторной [161], ясно, что основной причиной возникновения трибоэлектричества является низкая электропроводность большинства синтетических полимеров, которая препятствует быстрому стеканию зарядов. Общее решение проблемы следует искать на пути увеличения проводимости полимеров. Первые исследования в этой области заключались в нанесении на поверхность волокна проводящих покрытий [161], однако этот метод не позволял радикально решить задачу, так как покрытие довольно быстро разрушалось при использовании и чистке изделий. Сущность нового подхода, описанного в двух основных патентах [162, 163], заключается в использовании полимерных смесей. Свойства волокон, полученных по этому способу, более долговечны. При разработке нового метода использован тот факт, что электрическая проводимость, присущая простым полиэфирам, таким, как полиэтиленоксид, на несколько порядков величины превосходит проводимость других полимеров. Бинкс и Шарплес [164] показали, что причиной этого являются характерные ионные процессы, а не примеси, такие, как вода. Обычно удельная электропроводность полиэтиленоксида составляет  $10^{-10} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  по сравнению с величиной  $10^{-15} - 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для нейлона. Эти различия в свойствах двух полимеров использованы для изготовления волокон со структурой «фибриллы в матрице», при этом матрицей, в которой диспергирован полиэтиленоксид или родственные ему полимеры, служил нейлон или сложный полиэфир. Описанные волокна имеют повышенную электропроводность, уменьшающую способность полимера накапливать заряды статического электричества. Этот подход был реализован в многочисленных технических решениях, зарегистрированных более чем в 60 патентах в течение 1974/75 г. Поскольку полимеры олефиноксидов обычно растворимы в воде, то определенные усилия были направлены на изыскание возможностей снижения их экстракции при стирке текстильных изделий. К сожалению, теоретических исследований в этом направлении проведено мало [6, 165].

По крайней мере одно из описанных технических решений нашло практическое воплощение в виде промышленного продукта (антистатическое волокно 22N на основе нейлона-6,6, выпущенное фирмой Monsanto и названное позднее «кадон» и «ультрон») [166]. В соответствии с патентом [163] полимерная добавка представляет собой производное касторового масла общего строения





Микрофотографии поперечного и продольного срезов этого волокна показаны на рис. 16.17, где отчетливо видно, что структура волокна представляет собой фибриллы, диспергированные в матрице. Оценить антистатические свойства волокна можно путем измерения скорости уменьшения электрических зарядов, индуцированных на каком-либо текстильном изделии или ковре трением о вращающийся барабан.



Рис. 16.17. Совмещенная микрофотография поверхности поперечного и продольного срезов промышленного антистатического волокна 22N.

В упомянутом выше патенте [163] использованы измерения подобного типа, и результаты их приведены на рис. 16.18 в виде зависимости времени уменьшения в два раза числа статических зарядов (периода полураспада) от состава волокна. Из этих данных следует, что для снижения периода полураспада более чем на два порядка необходимо ввести не менее 10% добавки. Чтобы лучше понять полученные результаты, можно представить волокно в виде резистора в RC-цепочке, хотя это, конечно, слишком упрощенная модель. Штриховые кривые, представленные на рис. 16.18, рассчитаны с помощью компьютера исходя именно из такой модели [167] для двух предельных случаев — либо аксиальной (нижняя кривая), либо радиальной (верхняя кривая) — проводимости идеального волокна, имеющего структуру «фибриллы в матрице», причем фибриллы обладают примерно в  $10^4$  раз большей проводимостью, чем матрица. Экспериментальные результаты прекрасно лежат в области,

ограниченной этими двумя предельными случаями. Это свидетельствует о том, что в реальных условиях стекание накопленных на волокне зарядов происходит под действием движущей силы, являющейся комбинацией проводимости в аксиальном и радиальном направлениях. Необходимо учитывать также, что в реальных волокнах соотношение  $L/D$  не

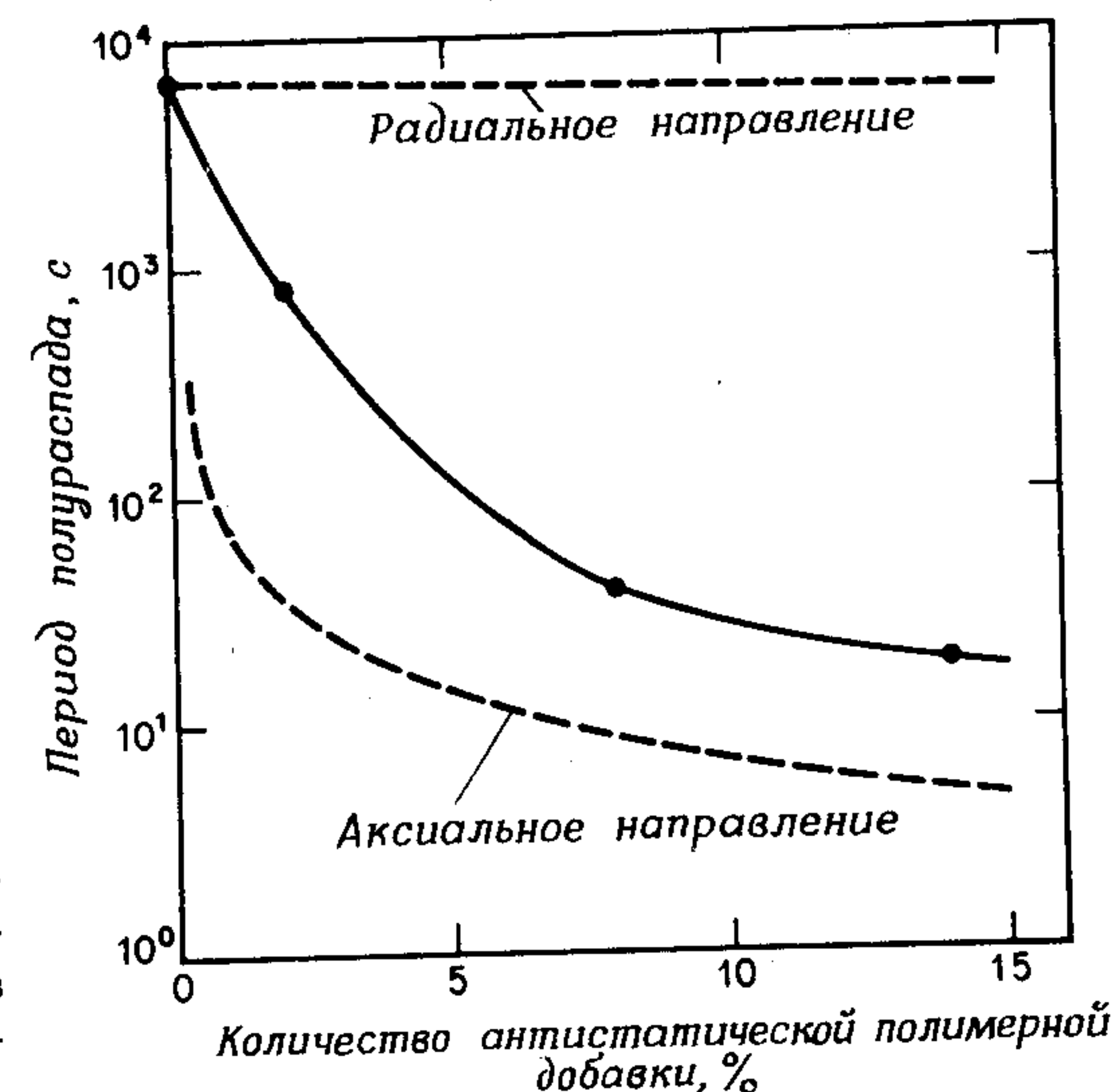


Рис. 16.18. Зависимость времени уменьшения в два раза числа статических зарядов (периода полураспада) от количества антистатической полимерной добавки. Зависимости, представленные штриховыми линиями, рассчитаны с помощью компьютера для двух предельных случаев — радиальной или аксиальной проводимости идеального волокна со структурой «фибриллы в матрице»; при этом проводимость фибрилл примерно в  $10^4$  раз выше, чем проводимость матрицы [163].

бесконечно (см. рис. 16.17), как это предполагает нижняя пунктирная кривая на рис. 16.18. Кроме того, нельзя, естественно, игнорировать ограниченность самой модели.

Другие способы получения антистатических волокон, основанные на смесях полимеров, описаны в работе [168].

### Б. Улучшение формоустойчивости нейлонового шинного корда

Использование высокопрочного шинного корда в начале 1950-х гг. дало значительный толчок развитию шинной индустрии и со временем привело к замене основной доли вискозного волокна при производстве шин на нейлоновое. Однако нейлоновый корд обладает существенным недостатком, проявляющимся в расплющивании шины при стоянке автомобиля. С этим нежелательным свойством шин, в которых использован нейлоновый корд, знакомы многие водители. В нескольких работах [169, 170] было показано, что причиной этого недостатка является низкая  $T_{ст}$  нейлона, что оказывает влияние на модуль упругости волокна. Обычные шины в процессе эксплуатации разогреваются до температуры  $70-80^\circ\text{C}$ , которая выше  $T_{ст}$  нейлона, вследствие чего модуль



упругости корда работающей шины значительно меньше, чем находящейся в покое при температуре окружающей среды. Это приводит к тому, что при остановке автомобиля разогретая шина, на которую действует его вес, деформируется (расплющивается) в месте контакта с дорожным покрытием. При охлаждении шины, когда корд становится жестким, эта деформация фиксируется и сохраняется до тех пор, пока шина снова не нагреется. Влага, адсорбированная нейлоном до сборки шины, также оказывает существенное влияние на  $T_{ст}$  корда [170]. Очевидно, что наилучшим решением проблемы уменьшения нежелательной деформации шины является выбор для корда волокон с более высокой  $T_{ст}$ , чем у нейлона. Таким волокном с более высокой и нечувствительной к влаге  $T_{ст}$  является волокно из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Однако использование волокна из ПЭТ на заре развития высокопрочного корда не представлялось возможным, поскольку не были известны методы увеличения прочности адгезионной связи такого волокна с резиной. В настоящее время методы повышения адгезии разработаны, и ПЭТ практически вытеснил нейлон при изготовлении легковых автомобильных шин.

До широкого внедрения в практику ПЭТ с улучшенными адгезионными свойствами были предложены различные способы модификации нейлона с целью преодоления отмеченного выше недостатка. Наряду с этим предлагалось использовать в качестве корда нейлоны с более высокой  $T_{ст}$  [170], а также блок-сополимеры нейлона [171]. Однако промышленное применение получили смеси нейлона с другими полимерами [7—9, 169, 171], сыгравшие основную роль в улучшении качества шинного корда. При формовании кордного волокна добивались параллельного расположения нейлона с полимером, модуль которого меньше зависел от температуры, чем у нейлона, при этом, согласно уравнению (2), модуль такой композитной системы также должен быть менее чувствителен к температуре. В том случае, когда вторым полимером служил ПЭТ, нейлон выступал в качестве наружной оболочки волокна для обеспечения хорошей адгезионной связи корда с резиной. Как описано выше, такому условию отвечает система со структурой типа «фибриллы в матрице», состоящая из нейлона и сложного полиэфира [7, 169]. Проведено [9] интересное сравнение большого числа разнообразных свойств композитов на основе нейлона и сложного полиэфира с различной конфигурацией фаз, имеющих важное значение для шинного корда. При прочих равных условиях волокна со структурой «оболочка — ядро» и подходящим образом полученная структура «фибриллы в матрице» аналогичны по своим свойствам. Как и следует ожидать, структура типа «бок к боку» обладает меньшей адгезией к резине, так как часть поверхности волокна представляет собой сложный полиэфир со слабой адгезионной способностью.

В связи с развитием и использованием в 60-х гг. способов, повышающих адгезию сложных полиэфиров к резинам, а также созданием шин радиального типа, которые сделали возможным использование

других материалов, например стеклянных и стальных волокон, была значительно снижена потребность в производстве сложных смесевых продуктов.

## **В. Улучшение механических свойств волокон, находящихся в условиях высокой влажности и нагрева**

При крашении некоторых волокон возникают проблемы, аналогичные описанным в предыдущем разделе. Крашение тканей или ковров обычно проводится в кипящей воде в течение времени, необходимого для проникания красителя в волокна. В условиях высокой влажности и нагрева волокно находится при температуре, превышающей его  $T_{ст}$  (что благоприятно сказывается на увеличении скорости диффузии красителя в волокно); модуль упругости полимеров с низкой или средней степенью кристалличности (таких, как акриловые полимеры) резко снижается выше  $T_{ст}$ . Размягченные во влажной и горячей среде полимеры становятся снова жесткими после удаления из красильной ванны, что приводит к нежелательному искажению формы текстильного изделия и ухудшению его внешнего вида. Полимеры с высокой степенью кристалличности более устойчивы к действию нагрева и влажности, так как наличие кристаллической фазы придает им механическую стабильность в условиях крашения (следует отметить, что диффузия красителя осуществляется через аморфную фазу полимера, которая находится выше ее  $T_{ст}$ ).

Решение проблемы заключается в изготовлении волокна со структурой типа «фибриллы в матрице» из смеси двух полимеров, один из которых обладает значительно меньшей чувствительностью к совместному воздействию воды и нагрева. Можно предполагать, что в этом случае резко улучшатся механические свойства волокна. Например, если исходный модуль упругости волокна в горячих и влажных условиях очень мал (4,5 г/текс), то в соответствии с уравнением (2) модуль упругости смеси с содержанием 25 об.% полимера, имеющего модуль упругости 162 г/текс, должен возрасти в тех же условиях на порядок величины. Конечно, необходимо, чтобы этот второй полимер так же, как и первый, обладал способностью к прядению, к ориентационной вытяжке и т. д.

## **Г. Огнестойкость**

Введение строгих законов, направленных на повышение пожарной безопасности при использовании органических волокон во многих производствах, стимулировало разработку волокон, которые не воспламеняются при воздействии на них высоких температур и пламени [6]. Некоторые полимеры, используемые в производстве волокон, например перхлорированные акриловые и виниловые полимеры, большинство вы-



сокостермостойких полимеров, имеют вполне приемлемую огнестойкость благодаря их химическому составу. Однако эти волокна ни в коей мере не могут полностью покрыть все потребности их использования, поэтому насущной задачей является разработка методов повышения огнестойкости существующих типов волокон. Для улучшения огнестойкости натуральных волокон в течение некоторого времени использовали огнестойкие покрытия, однако при такой обработке свойства не были долговечными.

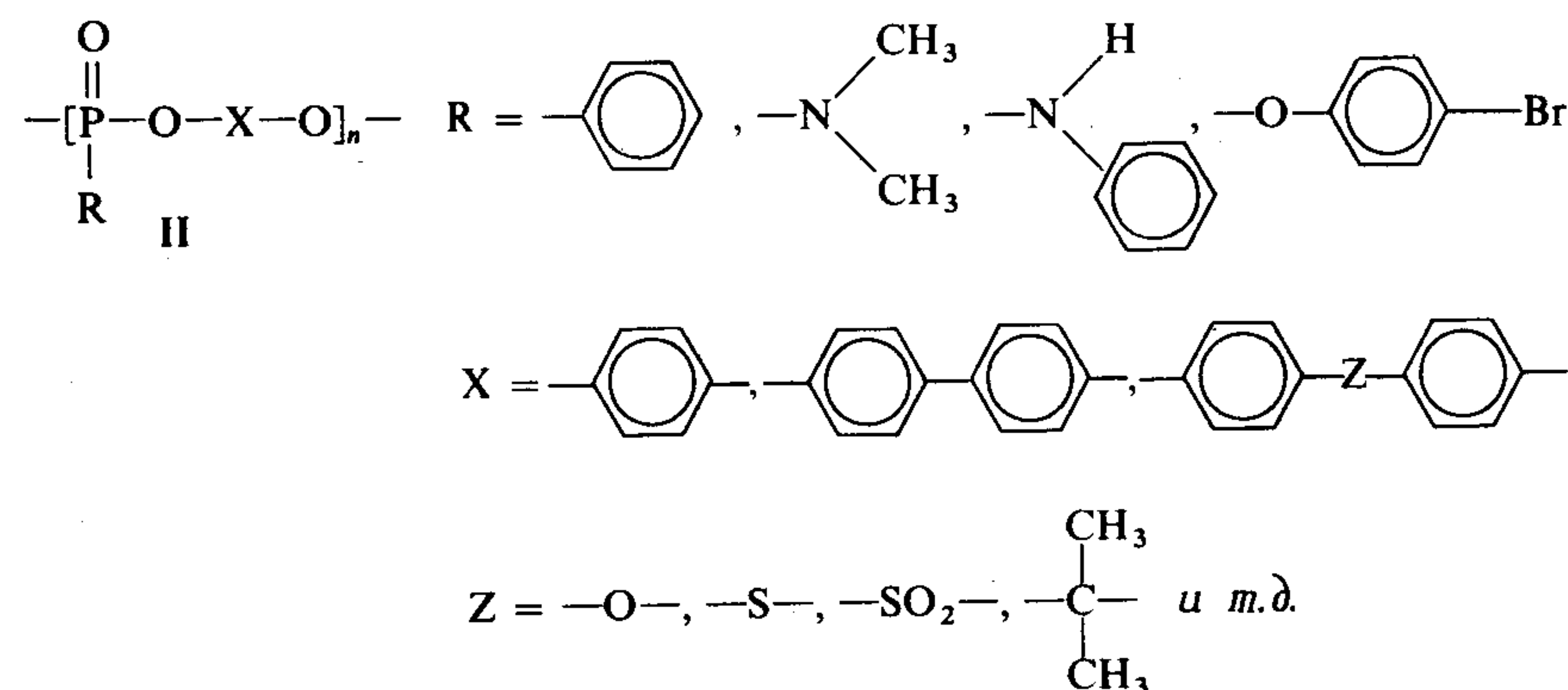
Очевидно, что гораздо большие возможности имеются для модификации синтетических волокон. В некоторых случаях огнестойкость повышают путем сополимеризации, однако введение соответствующих добавок представляется наиболее перспективным подходом [172]. Многие из используемых добавок имеют полимерную природу, и именно они представляют наибольший интерес для рассмотрения в данном разделе. Полимерные смеси находят широкое применение для указанных целей, о чем свидетельствуют 40 патентов в этой области, зарегистрированных в течение 1974/75 г. Горение волокна — сложный процесс, поэтому для пожарной безопасности при его эксплуатации важны многие свойства и среди них — тенденция к образованию капель или обугливанию, а также прекращение горения при удалении из пламени. Добавки изменяют характеристики горения химическим путем, т.е. выделением негорючих газов, охлаждением пламени в результате эндотермических процессов или в результате захвата свободных радикалов [173]. Добавки оказывают также физическое влияние на горение. Во многих случаях влияние степени дисперсности добавок на огнестойкость невелика, так как реакции, приводящие к увеличению защитного действия добавок, происходят в газовой фазе [173]. Однако многочисленные исследования деградации смесей [174—181] показывают, что радикальные фрагменты, на которые распадается добавка, не всегда взаимодействуют со смешиваемым полимером, чтобы изменить кинетику его деградации. В общем следует отметить, что имеется слишком мало информации теоретического характера, которая позволила бы делать обоснованный выбор добавок для достижения желаемых результатов.

Критерием возможности применения полимерных добавок, улучшающих огнестойкость волокон (полимерных антипиренов), служит их способность перерабатываться в том процессе, какой используется для получения волокна. При формировании волокна из водных растворов могут быть введены латексы полимерных антипиренов. Например, при формировании поливинилового спирта из водных растворов в них добавляют латексы перхлорированных полимеров, получаемых на основе винилхлорида и/или винилиденхлорида [42]. Описанный процесс является основой для промышленного производства некоторых волокон, которые, по-видимому, имеют прекрасные характеристики огнестойкости [6]. В процессе формирования акриловых полимеров, который осуществляют из водных растворов солей, также могут быть использованы латексы [182]. Латексы обычно несовместимы с прядильными рас-

творами, содержащими органические среды, так как либо вода из латексов высаживает основной полимер, либо органический растворитель растворяет полимерные латексные частицы.

Хотя акриловые полимеры приобретают огнестойкость при введении в их цепь галогенированных сомономеров, таких, как винилхлорид, винилбромид или винилиденхлорид, тем не менее во многих случаях это нежелательно. Другая возможность заключается в смешении перхлорированных полимеров с основным полимером в общем растворителе до формирования из раствора [183]. Этот путь дает некоторые преимущества в физических свойствах волокна по сравнению с сополимеризацией и в то же время является более простым для практической реализации, поскольку исключает сложный процесс полимеризации. Этот метод дает возможность, используя один и тот же основной полимер, получать разнообразные продукты. Естественно, что успешное использование модификаторов огнестойкости в данном случае предполагает их хорошую растворимость и перерабатываемость наравне с основным полимером.

Хотя галогенированные полимеры винилового типа представляют собой эффективные огнезащитные добавки, они не могут быть совмещены в одной прядильной массе с такими полимерами, как сложные полиэфиры, вследствие их недостаточно высокой термостабильности, необходимой для обеспечения прядения из расплава, которое обычно осуществляют при температуре 250—300°C. Поэтому для таких методов формирования должны быть использованы другие полимеры. Среди них были рассмотрены политрибромнеопентилакрилат [184], поливинилиденфторид [185] и сополимеры сложных эфиров, содержащие терефталатные звенья [186]. Однако большинство попыток модификации сложных полиэфиров было ограничено использованием огнестойких свойств фосфора [187]. Хотя было рассмотрено большое количество фосфорсодержащих соединений [172], тем не менее во многих патентах, связанных с полимерными смесями, основное внимание уделено веществам, имеющим общую формулу [188—195]





К сожалению, многие физико-механические свойства указанных полимеров, а также их эффективность как огнезащитных добавок, перерабатываемость и влияние на эксплуатационные характеристики волокна исследованы недостаточно.

Меньшее внимание было уделено модификации волокон из нейлона путем его смешения с другими полимерами с целью придания им огнестойкости, так как они нуждаются в этом в значительно меньшей степени, чем волокна из сложных полиэфиров или акриловых полимеров.

В большинстве рассмотренных примеров полимерные добавки, выполняющие функцию антипиренов, по-видимому, несовместимы с основным полимером. Фазовая морфология смесей, в которых один из полимеров находится в латексной форме, должна представлять собой дисперсию сферических частиц в матрице, в то время как в других случаях второй полимер диспергируется в матрице в виде фибрилл. Чрезвычайно мало внимания было уделено получению эффекта огнестойкости при формовании волокон с другими структурами, например со структурой типа «оболочка — ядро» [196]. Представляло бы интерес проведение детального сравнения влияния различных типов структур на весь комплекс эксплуатационных характеристик волокна.

#### Д. Окрашиваемость

Для того чтобы придать текстильным изделиям привлекательный и отвечающий требованиям эстетики вид, большинство волокон подвергается окрашиванию. Крашение было бы относительно простым процессом, если бы его осуществляли одновременно с производством волокна. Однако логика технического прогресса привела к тому, что часто окрашивают не волокна, а готовые текстильные изделия по усмотрению их производителей. Тем не менее в некоторых случаях крашению подвергают все-таки волокна при их производстве или переработке. При этом необходимо создать условия, чтобы крупные молекулы красителя легко диффундировали бы по всему объему волокна и обеспечивали равномерность прокрашивания. Многие современные синтетические волокна содержат в своем составе ионные центры, способные хемосорбировать противоположно заряженные молекулы красителей. Это обеспечивает поглощение волокном достаточных количеств красителя и получение насыщенных цветовых оттенков, а также увеличивает прочность связи молекул красителя с полимером. Другие механизмы крашения, используемые на практике, основаны на химических реакциях или на диспергировании красителей. Для связывания катионного, или основного, красителя в структуре волокна должны содержаться кислотные группы, в то время как анионные, или кислотные, красители требуют наличия основных групп. Полимеры, полученные по реакции поликонденсации, например нейлон, содержат функциональные концевые группы, которые могут служить этим целям. Полимеры, полученные по

реакции полиприсоединения (полимеризации), такие, как акриловые полимеры, могут иметь в своем составе концевые кислые сульфогруппы, если инициирование полимеризации проводится с помощью окислительно-восстановительной системы. Другая возможность заключается в сополимеризации ионных мономеров с мономерами неионного характера. Наряду с рассмотренными факторами качество крашения определяется также кинетикой диффузии молекул красителя, которая может быть лимитирующим фактором в промышленных процессах крашения. Представляют интерес два аспекта крашения для обсуждения в этой главе, посвященной полимерным смесям. Во-первых, необходимо рассмотреть те дополнительные возможности, которые открывает смешение для создания соответствующих центров для связывания красителя в волокне и достижения определенных специальных эффектов. Во-вторых, представляет интерес механизм переноса красителя в сложных композиционных материалах, какими являются смесевые волокна (см. также том 1, гл. 10).

Для выяснения особенностей крашения композиционных материалов рассматривается смесевое волокно со структурой «фибриллы в матрице», которое достаточно подробно обсуждалось выше. Вероятно, что фибриллярная фаза не может поглощать сколько-нибудь ощутимых количеств красителя, в то время как матричная фаза легко окрашивается. Это обычно справедливо для волокна, матрица которого представляет собой акриловый полимер с диспергированным в ней поливинилхлоридом в качестве полимерного антипирена, или для волокна, состоящего из нейлона с дисперсной фазой сложного полиэфира [8]. Равновесное поглощение красителя смесевым волокном ниже, чем чистого матричного полимера, на величину, определяемую множителем  $(1 - \phi)$ , где  $\phi$  — объемная доля фибрилл. Диспергированные в матрице непроницаемые цилиндры, расположенные нормально к диффузионному потоку и представляющие собой определенное препятствие для движения красителя, должны оказывать влияние на кинетику процесса. Баррер [167] рассмотрел эту проблему экспериментально. Полученные им результаты показывают, что смешение уменьшает эффективный коэффициент диффузии примерно в  $(1 - \phi)/(1 + \phi)$  раз. При  $\phi = 0,35$  начальная скорость сорбции красителя и величина равновесной сорбции составляют примерно 45 и 65% от соответствующих значений этих величин для волокна, не содержащего диспергированных в нем фибрилл. Однако на практике смесевые волокна содержат внутренние пустоты, расположенные, как отмечалось выше, преимущественно в области поверхности раздела фаз, в результате чего краситель проникает в волокно даже легче, чем в отсутствие фибрилл [7]. В нескольких работах [13, 197] обсуждаются вопросы крашения самофрирующихся сопряженных волокон.

Далее, представляет интерес рассмотрение различных способов смешения, которые могут быть использованы для улучшения окрашиваемости (в течение 1974/75 г. зарегистрировано более 45 патентов на эту



тому). Общепринятым вариантом является смешение основного полимера, не содержащего центров адсорбции красителя, со вторым полимером, имеющим такие центры.

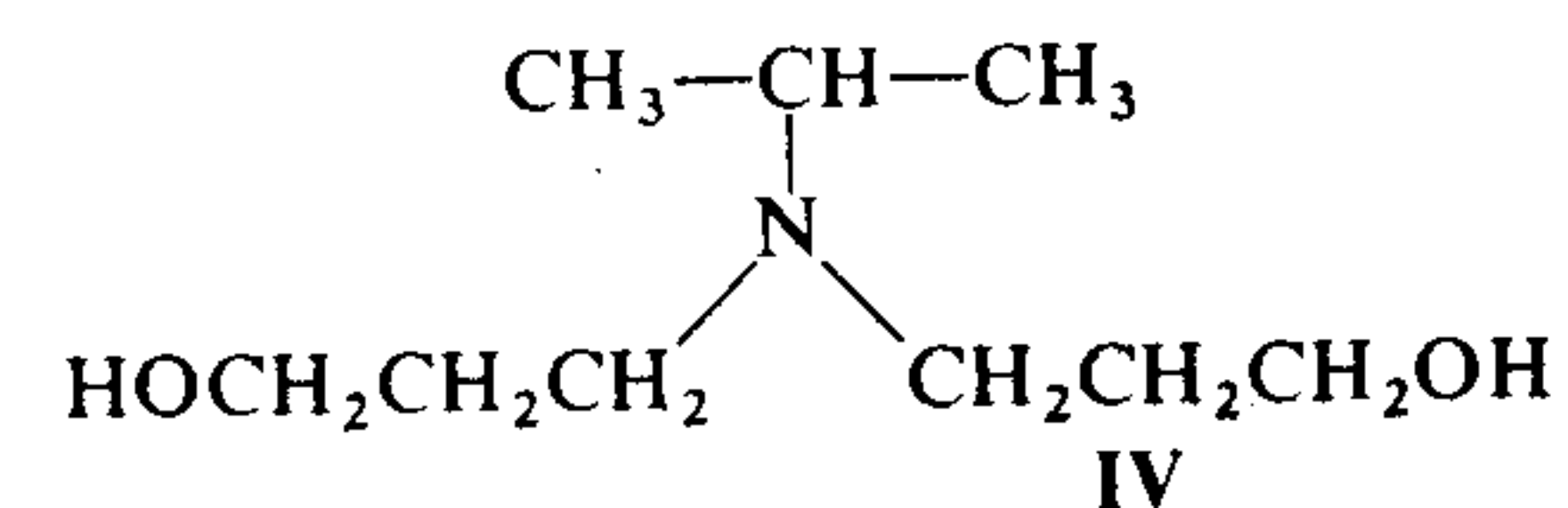
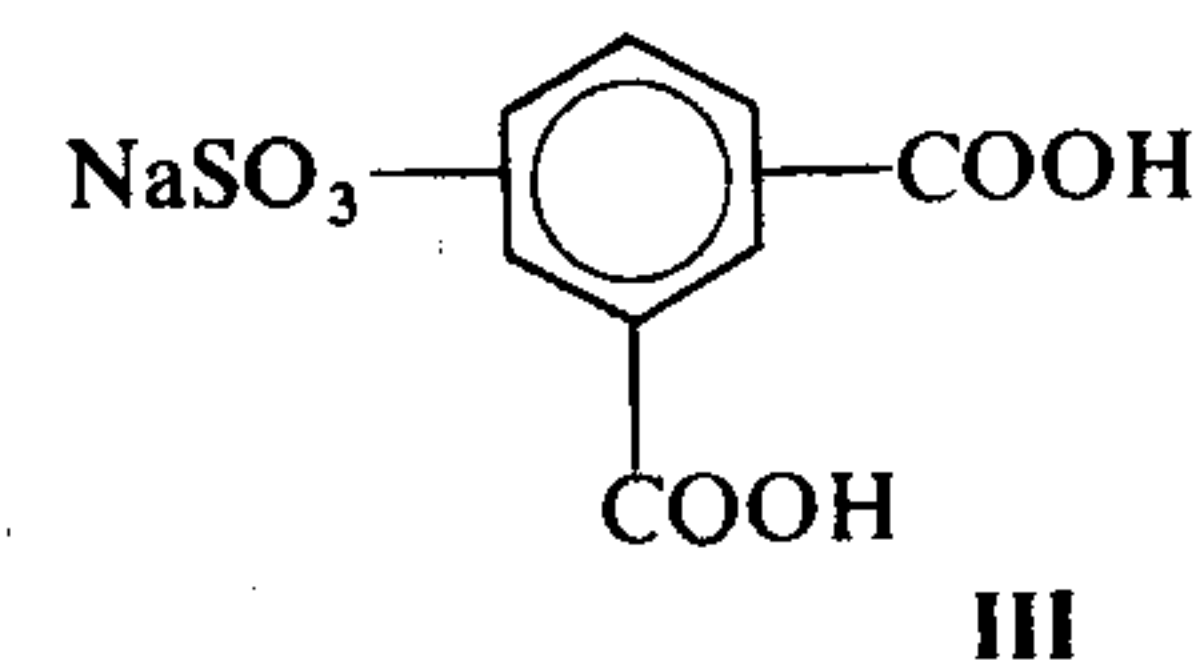
Прежде чем подробнее рассмотреть упомянутый способ, необходимо остановиться еще и на других новых подходах. Один из таких примеров относится к волокну с нейлоновой оболочкой и ядром из сложного полиэфира [118]. Сложные полиэфиры значительно труднее поддаются окраске, чем нейлон; в то же время сложные полиэфиры дешевле нейлона и имеют некоторые преимущества по физико-механическим свойствам по сравнению с ним. Комбинируя эти два полимера, можно изготовить волокно с улучшенными свойствами и низкой стоимостью, хотя способность окрашиваться остается на уровне, характерном для нейлона. Следует отметить, что для многих приложений окрашивание нейлоновой оболочки волокна достаточно для получения адекватного цвета. Волокно с обращенными фазами окрашивается так же слабо, как и сложный полиэфир, хотя остальные свойства и его стоимость практически не изменяются. При смешении полимеров, которые окрашиваются по-разному, можно получить интересные эффекты. Например, волокно со структурой типа «бок к боку», один из компонентов которого связывает только кислотные красители, а другой — только основные [198], можно красить или любым из двух красителей, или одновременно двумя. В последнем случае получается двухцветное волокно.

Создать центры, на которых происходит адсорбция красителя, в макромолекулах многих полимеров, например полипропилена, непосредственно при полимеризации очень трудно. В ряде случаев это нецелесообразно делать при полимеризации, так как иначе ухудшаются параметры самого процесса. Поэтому часто к основному полимеру добавляют небольшое количество второго полимера, способного удерживать высокие концентрации красителя в волокне. Однако одного введения в смесь полимера, увеличивающего способность волокна сорбировать краситель, недостаточно, так как крашение представляет собой кинетический процесс. Общими требованиями, предъявляемыми ко второму полимеру, являются легкость его совместной переработки с основным полимером, способность прочно удерживаться в смеси в различных условиях эксплуатации и способность образовывать тонкие дисперсии во втором полимере [199]. Наиболее предпочтительна смесь двух совместимых полимеров. Следует ожидать, что скорость крашения будет низкой, если полимер с большой концентрацией центров адсорбции красителя представляет собой четко сформированную дискретную фазу, диспергированную в матрице основного полимера, не способного окрашиваться. В такой системе молекулы красителя должны диффундировать через матрицу (в которой «растворимость» красителя низка) прежде, чем они достигнут центров адсорбции, что и объясняет понижение скорости крашения. В предельном случае скорость диффузии будет очень низкой. Диспергирование второго полимера в смеси на молеку-

лярном уровне эквивалентно образованию центров адсорбции красителя на макромолекулах основного полимера. Поэтому важна хотя бы частичная «совместимость» обоих полимеров [199]. Дополнительным преимуществом создания центров адсорбции путем смешения двух полимеров по сравнению с введением их в макромолекулу волокнообразующего полимера является возможность варьирования числа центров без изменения молекулярного веса основного полимера, как требуется в последнем случае. Далее следует остановиться на нескольких конкретных системах.

Было предложено много различных способов повышения окрашиваемости полипропиленовых волокон [200, 201]; известен по крайней мере один продукт, выпускаемый в промышленных масштабах, окрашиваемость которого была улучшена путем смешения двух полимеров [199]. В этой интересной работе описан метод подбора дополнительного полимера для этой цели. Анионные (кислотные) красители имеют не удовлетворительную светопрочность при окраске полипропилена, поэтому обычно желательно вводить в него катионные центры. Для этой цели рассмотрено много различных полимеров, однако наибольшее распространение получили сополимеры на основе винилпиридина [199].

Хорошо известно, что полиэтилентерефталат относится к числу трудноокрашиваемых полимеров из-за его гидрофобности и отсутствия активных центров для адсорбции молекул красителей [201]. Такие центры можно ввести в макромолекулу путем сополиконденсации с мономерами, такими, как [202, 203]

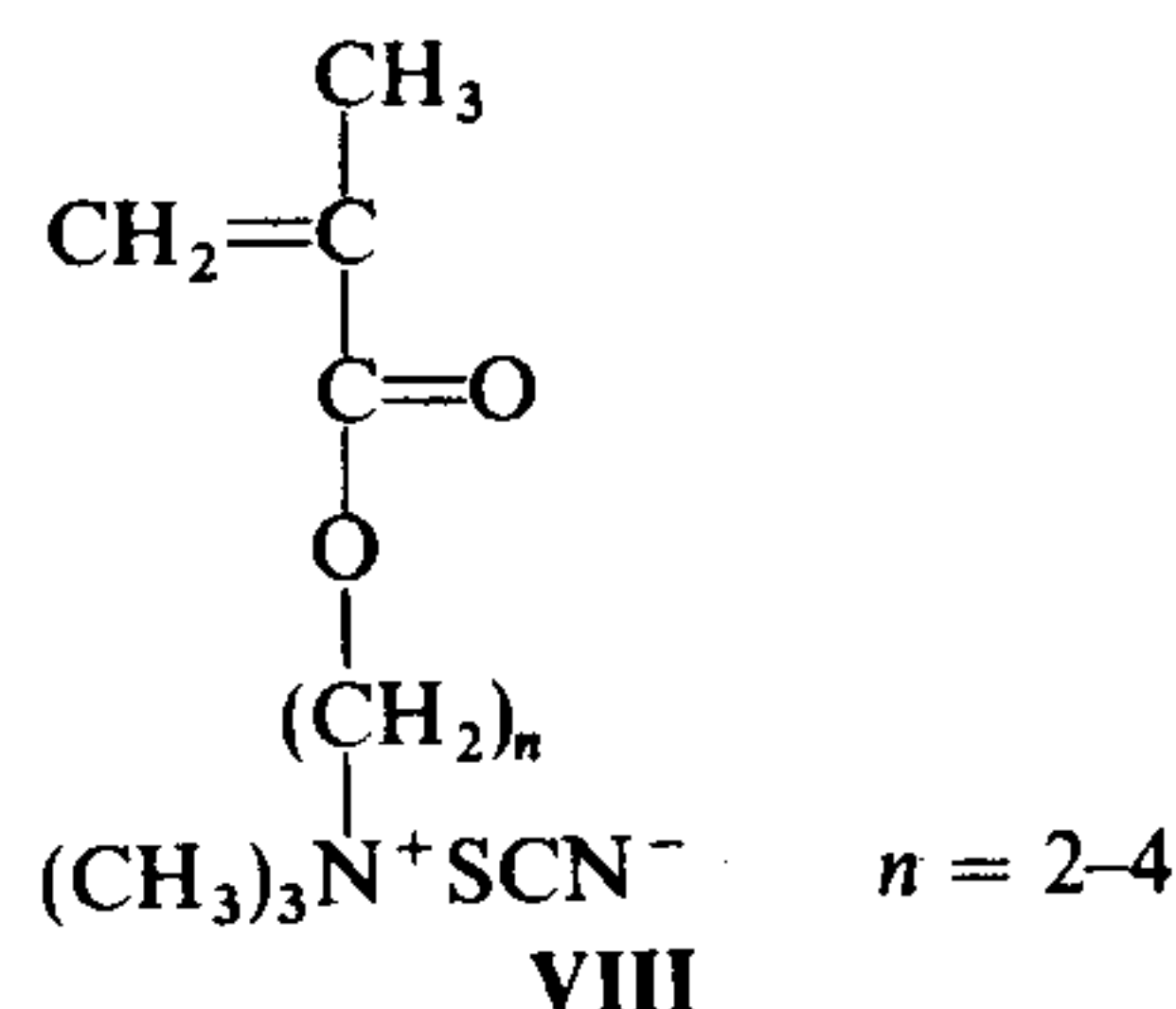
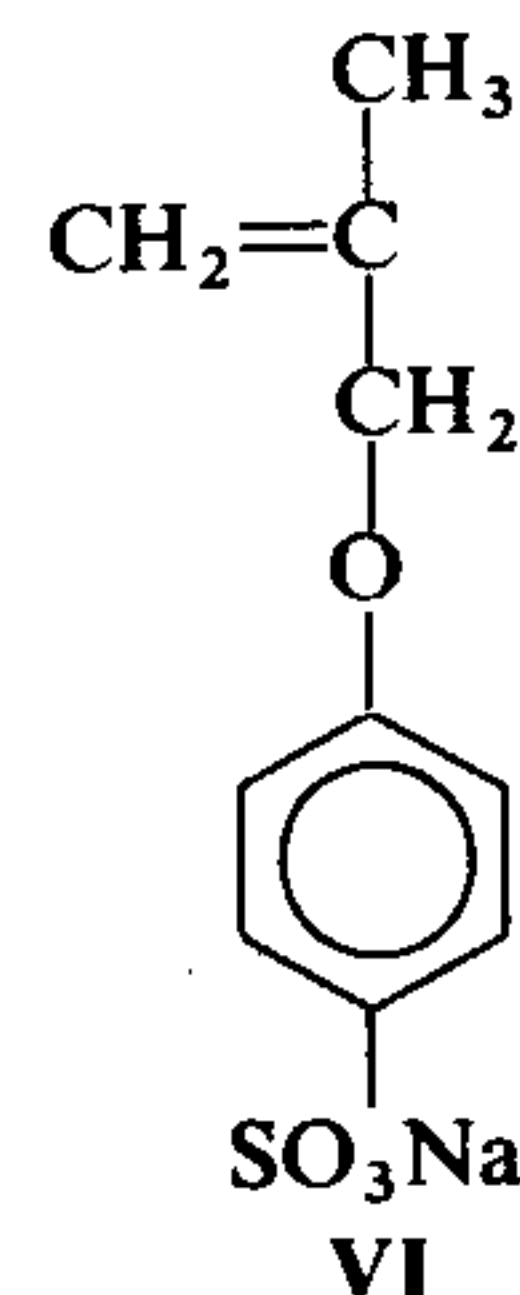
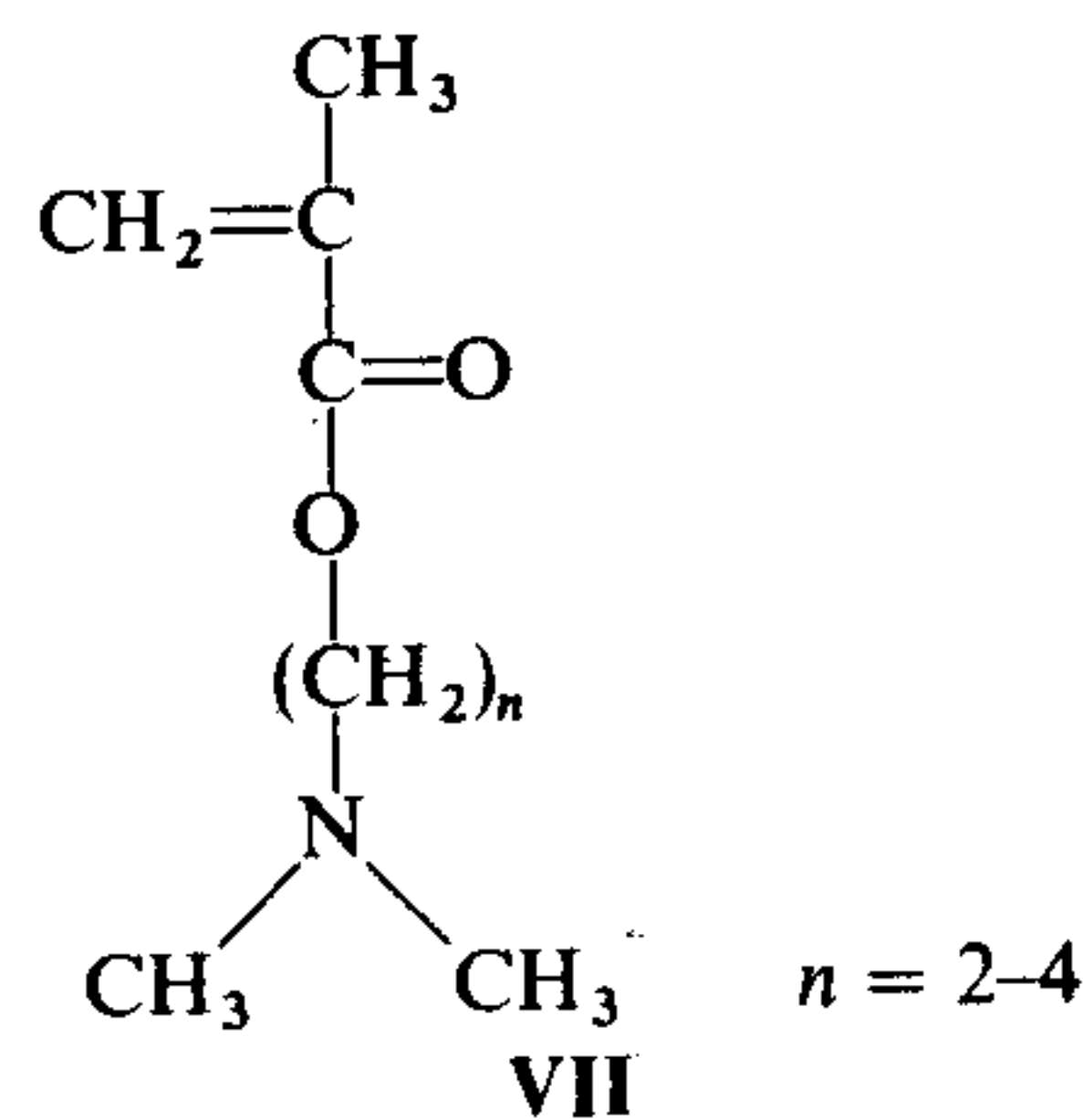
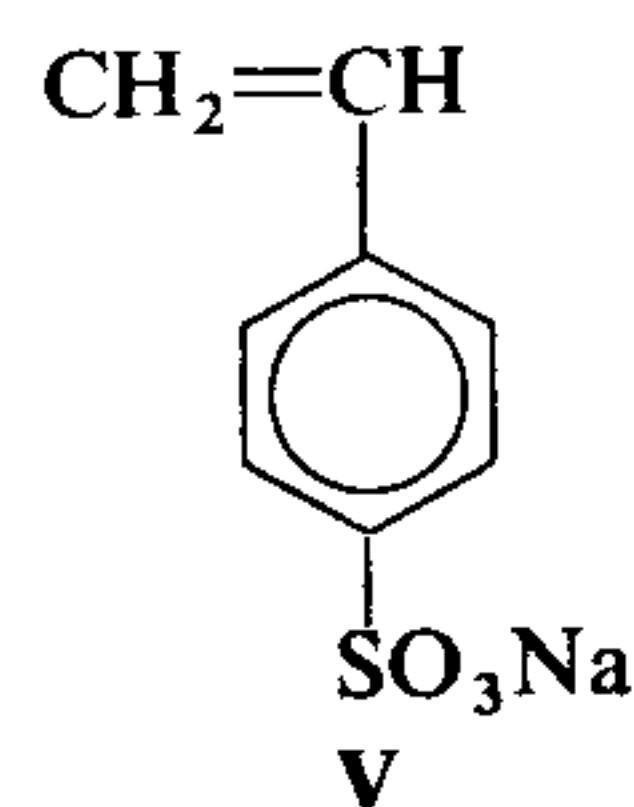


Однако этот метод резко ухудшает важные термические свойства волокна [201]. Другой подход заключается в добавлении таких мономеров к сложному полиэфиру, который затем в малых количествах используется в смесях для формования волокна. Смешение мономеров с готовым полимером при прочих равных условиях практически не сказывается на изменении термостабильности волокна, как это наблюдается при сополимеризации.

Смешение полимеров используется также для увеличения окрашиваемости нескольких видов промышленных акриловых волокон [4]. Добавляемый второй полимер обычно получают путем сополимеризации акрилонитрила с подходящими количествами ионного мономера, который наряду с другими свойствами определяет также и тип центров адсорбции красителя. Наиболее часто используемыми мономерами для



этих целей являются [204]



### Е. Ультратонкие волокна, синтетические фибриллы и другие фибриллированные продукты

В этом разделе коротко рассматриваются некоторые случаи, когда два полимера в смесевых волокнах полностью отделены друг от друга, при этом образуется продукт, отличающийся по свойствам от свойств монолитного волокна. Поэтому метод совместного формования двух полимеров следует рассматривать как средство получения такого продукта. Ранее подчеркивалось, что для получения волокна с хорошими свойствами желательна высокая адгезия между фазами, которая, однако, не всегда достижима. В обсуждаемом здесь случае используются компоненты, имеющие, наоборот, очень низкую адгезию.

Существует потребность в волокнах или фибриллах, которые значительно тоньше, чем те, которые обычно получают при использовании стандартных методов прядения. Такие волокна необходимы, например, для приготовления полимерной пульпы при производстве синтетической бумаги [91]. В многочисленных патентах [96—100] описано получение таких волокон путем совместного прядения несовместимых полимеров. Обычно сначала получают волокна со структурой типа «фибриллы в матрице», а затем матрицу растворяют, диаметр остающихся при этом фибрилл часто меньше 0,1 мкм. Другим способом получения тонких фибрилл для синтетической бумаги является фибриллирование полимерной смеси механическим путем [96], что легко

осуществить, если адгезия между фазами мала [205]. Этот метод, конечно, имеет преимущества перед описанным выше, поскольку позволяет использовать оба полимера.

Несколько отличающийся фибриллированный продукт можно изготовить из волокна со структурой «оболочка—ядро», ядро которого в нескольких точках выходит на поверхность волокна. Например, поперечное сечение ядра может иметь форму звезды [206] или креста, как показано справа на рис. 16.1,6 [6]. Путем фибриллирования этих структур отделяют два компонента друг от друга и получают смесь двух волокон. Выпускаемый промышленный продукт марки Velima получают из волокна с крестообразным ядром. Ядро волокна состоит из нейлона, а участки незамкнутой оболочки представляют собой сложный полиэфир. При разделении компонентов из одного композиционного волокна образуется смесь волокон, состоящих из одного волокна с поперечным сечением крестообразной формы и четырех волокон, форма поперечного среза которых подобна треугольнику с искривленными сторонами. Конечный продукт, по-видимому, сходен по некоторым свойствам с шелком [6].

### Ж. Другие применения смесевых волокон

Эта глава заканчивается коротким рассмотрением патентов, которые показывают, что можно получить практически неограниченное число продуктов и добиться различных эффектов, используя смесевые волокна.

Большинство синтетических волокон слабо сорбируют влагу, поэтому вещи из них менее приятны в носке, чем изделия из натуральных волокон. Для того чтобы увеличить влагопоглощение синтетических волокон, с основным полимером смешивают гигроскопичные полимеры [207, 208]. Однако заметное набухание фибрилл в волокне со структурой «фибриллы в матрице» может привести к потере блеска или даже нарушению монолитности волокна. Некоторые современные промышленные волокна обладают гряземаскирующими характеристиками (например, ультрон, кадон и антрон III), получающимися в результате внутреннего отражения света от пустот, образующихся после удаления фибрилл из матрицы [168]. Упоминается возможность практического использования других аналогичных оптических эффектов [209]. В одном патенте описано получение полипропиленового волокна с добавкой фунгицида (политрибутилитаконата); такое волокно имеет структуру «фибриллы в матрице» и используется для изготовления рыболовных сетей [210].

Волокна со структурой «оболочка—ядро» также могут быть использованы для получения многих продуктов. Важными для развития нетканых материалов являются так называемые гетерофильные волокна, ядра которых состоят из высокоплавких полимеров, а оболочки — из низкоплавких, что облегчает их соединение в ткань [1, 211]. Материал



ядра выбирается таким образом, чтобы придать волокну прочность, в то время как подбор материала оболочек направлен на облегчение связи волоконца либо путем нагревания, либо с помощью растворителя. В патенте [212] отмечена возможность получения волокон с улучшенными оптическими свойствами благодаря подходящему выбору полимеров для оболочки и ядра. Описано введение в ядро волокна ароматических веществ, при этом оболочка волокна выполняла роль мембраны, регулирующей скорость их расходования [213]. В другом случае в оболочку волокна был добавлен стабилизатор для защиты чувствительного к ультрафиолетовому свету полимера ядра [214]. Многочисленные патенты описывают пористые пустотелые волокна для использования по аналогии с тонкими пленками в мембранных процессах [215] (см. также том 1, гл. 10). Перечисленные применения смесевых волокон показывают их огромные потенциальные возможности, которые, несомненно, будут реализованы в будущем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Moncrieff R. W., *Man-Made Fibers*, 6th ed., Wiley, New York, 1975.
2. Hearle J. W. S., Grosberg P., Backer S., *Structural Mechanics of Fibers, Yarns, and Fabrics*, Vol. 1, Wiley (Interscience), New York, 1969.
3. *Encyclopedia of Textiles* (American Fabrics Magazine Editors), 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972.
4. Hearle J. W. S., *Skinner's Silk and Rayon Record*, 32 (1), 46 (1958).
5. *Ciba-Geigy Rev.*, No. 1 (1974).
6. Meredith R., *Textile Progr.*, 7 (4) (1975).
7. Papero P. V., Kubu E., Roldan L., *Textile Res. J.*, 37, 823 (1967).
8. Hayes B. T., *Chem. Eng. Progr.*, 65 (10), 50 (1969).
9. Fontijn W. J., Properties of poly(amide)-poly(ester) composite yarns in dependence on the polymer distribution, presented at Nat. Amer. Chem. Soc. Meeting, 159th, Houston, Texas (February 1970).
10. Magat E. E., Morrison R. E., *J. Polym. Sci.*, C51, 203 (1975).
11. Heuberger O., Ultee A. J., Bicomponent fibers, presented at the Int. Man-Made Fiber Conf., 13th, Dornbirm, Austria, 10—12/IX 1974.
12. Мэнсон Дж., Сперлинг Л., Полимерные смеси и композиты, М., Химия, 1979.
13. Hicks E. M., Tippetts E. A., Hewett J. V., Brand R. H., in: "Man-Made Fibers: Science and Technology", H. F. Mark, S. M. Atlas, E. Cernia, eds., Vol. 1, Wiley (Interscience), New York, 1967, p. 375.
14. Buckley R. A., Phillips R. J., *Chem. Eng. Progr.*, 65 (10), 41 (1969).
15. Hicks E. M., Ryan J. F., Taylor R. B., Tichenor R. L., *Textile Res. J.*, 30, 675 (1960).
16. Tippetts E. A., Zimmerman J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 2465 (1964).
17. Brand R. H., Backer S., *Textile Res. J.*, 32, 39 (1962).
18. Brand R. H., *Textile Res. J.*, 41, 70 (1971).
19. Okamoto M., англ. пат. 1325776 (to Toray) (1973) [Chem. Abstr., 80, 16297 (1974)].
20. Mashiko T., Sasaki I., япон. пат. 38454 (to Teijin) (1972) [Chem. Abstr., 80, 84582 (1974)].
21. Yamane T., япон. пат. 20424 (to Kuraray) (1974) [Chem. Abstr., 81, 79244 (1974)].
22. Hirose K., япон. пат. 06818 (to Unitika) (1975) [Chem. Abstr., 83, 12039 (1975)].
23. Han C. D., Yu T. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1163 (1971).

24. Van Oene H., *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 448 (1972).
25. White J. L., Ufford R. C., Dharod K., Price R. L., *Amer. Chem. Soc. Organ. Coatings Plast. Chem. Preprints*, 32 (1), 256 (1972).
26. Han C. D., Yu T. C., *Polym. Eng. Sci.*, 12, 81 (1972).
27. Walczak Z. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 169 (1973).
28. Yu T. C., Han C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1203 (1973).
29. Endo T., пат. ФРГ 2430533 (to Toray) (1975) [Chem. Abstr., 83, 29695 (1975)].
30. Masao M., Tokura S., Takahashi H., япон. пат. 50006 (to Kanebo) (1972) [Chem. Abstr., 80, 122229 (1974)].
31. Starita J. M., Ph. D. Dissertation, Princeton Univ. (1970).
32. Starita J. M., *Trans. Soc. Rheol.*, 16, 339 (1972).
33. Han C. D., Kim Y. W., Chen S. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 2831 (1975).
34. Барамбойм Н. К., Ракитянский В. Ф., Коллоидный ж., 36, 129 (1974).
35. Kitao T., Kobayashi H., Ikegami S., Ohya S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 11, 2633 (1973).
36. Cates D. M., White H. J., *J. Polym. Sci.*, 20, 155, 181 (1956).
37. Слепакова С. И., Геллер Б. Э., Хим. волокна, № 1, 44 (1975).
38. Cahn J. W., *J. Chem. Phys.*, 42, 93 (1965).
39. Cahn J. W., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242, 166 (1968).
40. McMaster L. P., in: "Copolymers, Polyblends, and Composites", N. A. J. Platzer, ed., *Adv. in Chem. Ser.*, Vol. 142, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1975, p. 43.
41. Nishi T., Wang T. T., Kwei T. K., *Macromolecules*, 8, 227 (1975).
42. Washimi M., япон. пат. 01971 (to Unitika) (1973) [Chem. Abstr., 80, 28272 (1974)].
43. Ohmori A., Ande M., япон. пат. 62729 (to Kuraray) (1974) [Chem. Abstr., 81, 171178 (1974)].
44. Kobayashi S., Ohmori A., япон. пат. 13625 (to Kuraray) (1975) [Chem. Abstr., 83, 29720 (1975)].
45. Higuchi F., Kikuchi T., япон. пат. 08523 (to Toray) (1973) [Chem. Abstr., 80, 29720 (1975)].
46. Ziabicki A., *Fizka Procesów Formowania Wókién*, Wydawnictwa Nankowo-Techniczne, Warsaw, 1970.
47. Paul D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 2273 (1968).
48. Paul D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 383 (1968).
49. Paul D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 817 (1969).
50. Paul D. R., Armstrong A. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1269 (1973).
51. McPeters A. L., Paul D. R., *Appl. Polym. Symp.*, 25, 159 (1974).
52. Fitzgerald W. E., Craig J. P., *Appl. Polym. Symp.*, 6, 67 (1967).
53. Craig J. P., Knudsen J. P., Holland V. F., *Textile Res. J.*, 32, 435 (1962).
54. Knudsen J. P., *Textile Res. J.*, 33, 13 (1963).
55. Takahashi M., Nukushina Y., Kosugi S., *Textile Res. J.*, 34, 87 (1964).
56. Bell J. P., Dumbleton J. H., *Textile Res. J.*, 41, 196 (1971).
57. Geohegan M. C., Malone C. P., Rivet E., ANTRON III new nylon antistatic fiber, presented at Textile Res. Inst., New York (March 1975).
58. Sisson W. A., Morehead F. F., *Textile Res. J.*, 23, 152 (1953).
59. Sisson W. A., *Textile Res. J.*, 30, 153 (1960).
60. Fitzgerald W. E., Knudsen J. P., *Textile Res. J.*, 37, 447 (1967).
61. Schechter R. S., *AIChE J.*, 7, 445 (1961).
62. Southern J. H., Ballman R. L., *Appl. Polym. Sci.*, 20, 175 (1973).
63. Southern J. H., Ballman R. L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 13, 863 (1975).
64. MacLean D. L., *Trans. Soc. Rheol.*, 17, 385 (1973).
65. Everage A. E., *Trans. Soc. Rheol.*, 17, 629 (1973).
66. White J. L., Lee B. L., *Trans. Soc. Rheol.*, 19, 457 (1975).
67. Williams M. C., *AIChE J.*, 21, 1204 (1975).
68. Minagawa N., White J. L., *Polym. Eng. Sci.*, 15, 825 (1975).
69. Han C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1289 (1973); 19, 1875 (1975).



70. Хан Ч., Реология в процессах переработки полимеров, М., Химия, 1980.
71. Hamana I., япон. пат. 40892 (to Teijin) (1972) [Chem. Abstr., **80**, 4785 (1974)].
72. Letz J., J. Polym. Sci., A-2, **7**, 1987 (1969); **8**, 1915 (1970).
73. Kryszewski M., Galeski A., Pakula T., Grebowicz J., J. Colloid Interface Sci., **44**, 85 (1973).
74. Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Коллоидный ж., **36**, 473 (1974).
75. Han C.D., Kim K.U., Parker J., Siskovic N., Huang C.R., Appl. Polym. Symp., **20**, 191 (1973).
76. Han C.D., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 2579 (1971).
77. Maciejewski K., Griskey R.G., SPE Tech. Papers, **32**, 23 (1974).
78. Hill A.S., Maxwell B., Polym. Eng. Sci., **10**, 289 (1970).
79. Feldman D., Rusu M., Eur. Polym. J., **7**, 215 (1971).
80. Prest W.M., Porter R.S., J. Polym. Sci., A-2, **10**, 1639 (1972).
81. Закиров И.З., Пшедецкая В.К., Геллер Б.Э., Хим. волокна, № 3, 34 (1970).
82. Walters M.H., Keyte D.N., Trans. Inst. Rubber Ind., **38**, 140 (1962).
83. Oyanagi Y., Kobunshi Ronbunshu Eng. Ed., **4**, 503 (1975).
84. Tomotika S., Proc. Roy. Soc. London, A150, 322 (1935).
85. Chappellear D.C., Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints, **5**, 363 (1964).
86. Tordella J.P., in: "Rheology: Theory and Applications", F.R. Eirich, ed., Vol. 5, Chapter 2, Academic Press, New York, 1969.
87. Southern J.H., Paul D.R., Polym. Eng. Sci., **14**, 561 (1974).
88. Paul D.R., Southern J.H., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 3375 (1975).
89. Everage A.E., Ballman R.L., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 933 (1974).
90. Han C.D., Lamonte R.R., Polym. Eng. Sci., **12**, 77 (1972).
91. Stell J.R., Paul D.R., Barlow J.W., Polym. Eng. Sci., **16**, 496 (1976).
92. Paul D.R., McPeters A.L., J. Appl. Polym. Sci., **21**, 1699 (1977).
93. Sibilia J.P., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2911 (1973).
94. Ablazova T.I., Tsebrenko M.B., Yudin A.V., Vinogradov G.V., Yarlykov B.V., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1781 (1975).
95. Schreiber H.P., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2501 (1974).
96. Miller W.A., Meriam C.N., пат. США 3097991 (to Union Carbide) (1963).
97. Meriam C.N., Miller W.A., пат. США 3099067 (to Union Carbide) (1963).
98. Sommer E., Gerlach K., Werner H., пат. США 3223581 (to Vereinigte Glanzstoff-Fabriken) (1965).
99. Breen A.L., пат. США 3382305 (to DuPont) (1968).
100. Ansporn H.D., Clampitt B.H., Ashburn D.G., Brown F.E., канад. пат. 897923 (to Gulf) (1972).
101. Щербакова Н.Г., Стрижакова Т.А., Ложкин В.Е., Кукин Г.Н., Чернов Е.Н., Хим. волокна, № 2, 16 (1969).
102. Закиров И.З., Геллер А.А., Монаков К.Б., Слепакова С.И., Геллер Б.Э., Хим. волокна, № 6, 20 (1969).
103. Рассолова Э.А., Жаркова М.А., Кудрявцев Г.И., Куличихин В.Г., Клименков В.С., Хим. волокна, № 5, 4 (1972).
104. Ziabicki A., Takserman-Krozer R., Kolloid-Z., **198**, 60 (1964).
105. Ferguson J., Ibrahim K.M., Polymer, **10**, 135 (1969).
106. Han C.D., Segal L., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2973, 2999 (1970).
107. Han C.D., Lamonte R.R., Trans. Soc. Rheol., **16**, 447 (1972).
108. Griswold P.D., Cucolo J.A., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2887 (1974).
109. Han C.D., Kim Y.W., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2589 (1974).
110. Shaw M.T., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 2811 (1975).
111. Mitomo H., Tonami H., Sen-i Gakkaishi, **30**, T338 (1974).
112. Chatterjee A.M., Price F.P., Newman S., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **13**, 2369, 2385, 2391 (1975).
113. Mencik Z., Plummer H.K., Van Oene H., J. Polym. Sci., A-2, **10**, 507 (1972).
114. Paul D.R., Altamirano J.O., in: "Copolymers, Polyblends, and Composites", N. A.J. Platzner, ed., Adv. in Chem. Ser., Vol. 142, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1975, p. 371.

115. Imken R.L., Paul D.R., Barlow J.W., Polym. Eng. Sci., **16**, 593 (1976).
116. Wahrmund D.C., M. S. thesis, Univ. of Texas (1975).
117. Miyanoki M., Joh Y., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 715 (1976).
118. Nakagawa A., япон. пат. 17611 (to Toray) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 84602 (1974)].
119. Nielsen L.E., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 97 (1966).
120. Conaghan B.F., Rosen S.L., Polym. Eng. Sci., **12**, 134 (1972).
121. Fitzgerald W.E., Knudsen J.P., Annu. Conf. Textile Inst., **51**, 134 (1966).
122. Fitzgerald W.E., Hughey G.B., Amer. Dyestuff Reporter, **55** (6), 37 (1966).
123. Horio M., Kondo T., Textile Res. J., **23**, 373 (1953) [see also Mercier E.H., ibid., **23**, 387 (1953)].
124. Horio M., Kondo T., Textile Res. J., **23**, 137 (1953).
125. Yarns and Fibers Catalog-75, Monsanto Textiles Co. (1975).
126. Timoshenko S., J. Opt. Soc. Amer., **11**, 233 (1925).
127. Backer S., Batra S., Textile Res. J., **41**, 1008 (1971).
128. El-Shiekh A., Bogdan J.F., Gupta R.K., Textile Res. J., **41**, 281, 916 (1971).
129. Yang W.L., Yang S.K., Textile Res. J., **42**, 298 (1972).
130. Gupta B.S., George W., Textile Res. J., **45**, 338 (1975).
131. Brand R.H., Kende P., Textile Res. J., **40**, 169 (1970).
132. Brand R.H., Scruby R.E., Textile Res. J., **43**, 544 (1973).
133. Ogata F., Nagamine K., пат. США 3788940 (to Kanegafuchi) (1974) [Chem. Abstr., **81**, 50917 (1974)].
134. Nichida T., япон. пат. 36954 (to Kanebo) [Chem. Abstr., **81**, 79253 (1974)].
135. Satake S., Nishioka M., япон. пат. 46846 (to Mitsubishi Rayon) (1972) [Chem. Abstr., **80**, 60911 (1974)].
136. Краноткин В.П., Фантина Г.И., Геллер Б.Э., Айзеништейн Э.М., Хим. волокна, № 5, 12 (1973).
137. Ohzeki T., япон. пат. 00289 (to Mitsubishi Rayon) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 84569 (1974)].
138. Aijima I., япон. пат. 17567 (to Asahi) (1969) [Chem. Abstr., **72**, 13750 (1970)].
139. Nakao K., япон. пат. 46848 (to Kanebo) (1972) [Chem. Abstr., **80**, 60910 (1974)].
140. Takeda I., япон. пат. 11767 (to Teijin) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 134680 (1974)].
141. Sugaya Y., япон. пат. 85398 (to Asahi) (1974) [Chem. Abstr., **82**, 44900 (1975)].
142. Nakajima H., Fujiwara M., япон. пат. 63212 (to Daiwa) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 148951 (1975)].
143. Geleji F., Druzsbaczky G., J. Polym. Sci., C42, 713 (1973).
144. Aribara T., япон. пат. 29810 (to Toyobo) (1973) [Chem. Abstr., **81**, 38759 (1974)].
145. Thomas J.K., пат. США 3798296 (to American Cyanamid) (1974) [Chem. Abstr., **81**, 38786 (1974)].
146. Wakita E., япон. пат. 42069 (to Asahi) (1972) [Chem. Abstr., **80**, 71959 (1974)].
147. Kato H., япон. пат. 99419 (to Asahi) (1973) [Chem. Abstr., **81**, 14590 (1974)].
148. Ejima S., япон. пат. 00409 (to Chisso) (1974) [Chem. Abstr., **81**, 50956 (1974)].
149. Wilkinson G.D., Flindt F.C., Lowy S.R., Carpet Technology: A-71, Monsanto Co. (1969).
150. Wilkinson G.D., Flindt F.C., Sweater Technology: A-57, Monsanto Co. (1969).
151. McNeitney F., Mod. Knitting Manage, **51**(8), 1 (1973).
152. Bruner A.H., Boe N.W., Byrne P., J. Elastoplastics, **5**, 201 (1973).
153. Saunders J.H., Burroughs J.A., Williams L.P., Martin D.H., Southern J.H., Ballman R.L., Lea K.R., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1387 (1975).
154. Ishiguro S., Takenishi S., япон. пат. 39729 (to Nisshin) (1972) [Chem. Abstr., **80**, 4812 (1974)].
155. Chamberlin J.M., пат. США 3761348 (to Monsanto) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 16280 (1974)].
156. Ichikawa A., япон. пат. 29130 (to Mitsubishi) (1974) [Chem. Abstr., **82**, 87558 (1975)].
157. Singer F.L., Strength of Materials, Chapter 3, Harper, New York, 1951.



158. Guthrie J. C., Morton D. H., Oliver P. H., J. Textile Inst., **45**, T912 (1954).
159. Holdaway H. W., J. Textile Inst., **47**, T586 (1956).
160. Geoghegan M. C., Rivet E., Malone C. P., Static conrol needs for carpets, presented at Textile Res. Inst., New York, 19/III 1975.
161. Seanor D. A., Polym. Plast. Technol. Eng., **3**, 69 (1974).
162. Magat E. E., Tanner D., пат. США 3329557 (to Du Pont) (1967).
163. Crovatt L. W., пат. США 3388104 (to Monsanto) (1968).
164. Binks A. E., Sharples A., J. Polym. Sci., A-2, **6**, 407 (1968).
165. Bhat G. R., Ph. D. dissertation, North Carolina State Univ. (1974) [Diss. Abstr. Int., **B35**, No. 11, 5443 (1975)].
166. Pickett O. A., Crovatt L. W., Permanent antistatic nylon, given at AATCC Meeting (March 1970).
167. Barrer R. M., in: "Diffusion in Polymers", J. Crank, G. S. Park, eds., Chapter 6, Academic Press, New York, 1968.
168. Magat E. E., Morrison R. E., J. Polym. Sci., **C51**, 203 (1975).
169. Papero P. V., Winckhofer R. C., Oswald H. J., Rubber Chem. Tech., **38**, 999 (1965).
170. Tippets E. A., Textile Res. J., **37**, 524 (1967).
171. Zimmerman J., Pearce E. M., Miller I. K., Muzzio J. A., Epstein I. G., Hosegood E. A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 849 (1973).
172. Flame-Retardant Polymeric Materials, M. Lewin, S. M. Atlas, E. M. Pearce eds., Plenum, New York, 1975.
173. Mascia L., The Role of Additives in Plastics, Edward Arnold, London, 1974.
174. McNeill I. C., Neil D., Eur. Polym. J., **6**, 143, 569 (1970).
175. Gardner D. L., McNeill I. C., Eur. Polym. J., **7**, 1 (1971).
176. Grassie N., McNeill I. C., Cooke I., J. Appl. Polym. Sci., **12**, 831 (1968).
177. Carrol-Porczynski C. Z., Composites, **4**, 9 (1973).
178. Blanchard L. P., Hornof V., Lam H. H., Malhotra S. L., Eur. Polym. J., **10**, 1057 (1974).
179. Grassie N., Leeming W. B. H., Eur. Polym. J., **11**, 819 (1975).
180. Hurdac N., Cascaval C. N., Schneider I. A., Riess G., Eur. Polym. J., **11**, 429 (1975).
181. Schneider I. A., Riess G., Rev. Roum. Chim., **18**, 1685 (1973).
182. Takeya K., япон. пат. 68820 (to Japan Exlan) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 4780 (1974)].
183. Ito S., япон. пат. 64224 (to Mitsubishi) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 16253 (1974)].
184. Dickason W. C., van Sickle D. E., McIntire J. M., пат. США 3755498 (to Eastman Kodak) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 16261 (1974)].
185. Kobayashi I., Ishii H., япон. пат. 43376 (to Kanebo) (1974) [Chem. Abstr., **83**, 12012 (1975)].
186. Orito Z., япон. пат. 81939 (to Mitsubishi) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 97181 (1974)].
187. Granzow A., Cannelongo J. F., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 689 (1976).
188. Kazuya K., япон. пат. 10242 (to Mitsubishi) (1974) [Chem. Abstr., **81**, 79236 (1974)].
189. Mizuno M., япон. пат. 48056 (to Kuraray) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 116757 (1975)].
190. Takeuchi N., Tsuji T., япон. пат. 56441 (to Kuraray) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 116875 (1975)].
191. Mizuno M., Igi K., япон. пат. 36728 (to Kuraray) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 81078 (1975)].
192. Mizuno M., Ohno K., япон. пат. 34649 (to Kuraray) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 116727 (1975)].
193. Mizuno M., япон. пат. 48057 (to Kuraray) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 133310 (1975)].
194. Hirakawa K., япон. пат. 40659 (to Kuraray) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 148964 (1975)].
195. Япон. пат. 53240 (to Mitsubishi) (1974) [Chem. Abstr., **83**, 133184 (1975)].

196. Orito Z., япон. пат. 91318 (to Mitsubishi) (1973) [Chem. Abstr., **81**, 14593 (1974)].
197. Beal R. P., Dullaghan M. E., Goodell M. W., Lulay A., Textile Chem. Colorist, **6**, No. 1, 30 (1974).
198. Fottiguchi K., Kikuchi T., япон. пат. 10488 (to Toray) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 60950 (1974)].
199. Farber M., SPE J., **24**, 82 (1968).
200. Galanti A. V., Mantell C. L., Polypropylene Fibers and Films, Plenum, New York, 1965.
201. Carter M. E., Essential Fiber Chemistry, Dekker, New York, 1971.
202. Thomm E. C., Knowlton B. R., пат. США 3846507 (to Union Carbide) (1974) [Chem. Abstr., **82**, 172485 (1975)].
203. Marcus E., пат. ФРГ 2452363 (to Union Carbide) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 99051 (1975)].
204. Yocum R. H., Nyquist E. B., Functional Monomers., Vols. I, II, Dekker, New York, 1974.
205. Schmack G., Buger W., Kammer H. W., Faserforsch. Textiltech./Z. Polymerforsch., **26**, 284 (1975).
206. Yasuda H., Masuda R., япон. пат. 09015 (to Toyobo) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 4803 (1974)].
207. Okada T., япон. пат. 46849 (to Mitsubishi) (1972) [Chem. Abstr., **80**, 28285 (1974)].
208. Mizoguchi T., япон. пат. 13337 (to Unitika) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 28298 (1974)].
209. Smithey W. A., пат. США 3846226 (to American Cyanamid) (1974).
210. Miyamoto H., япон. пат. 04858 (to Mitsubishi) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 84574 (1974)].
211. Shimauchi S., япон. пат. 04381 (to Teijin) (1975) [Chem. Abstr., **83**, 29831 (1975)].
212. Kawamura J., япон. пат. 20480 (to Teijin) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 84599 (1974)].
213. Kifune K., Sasaki K., япон. пат. 93714 (to Unitika) (1973) [Chem. Abstr., **80**, 122255 (1974)].
214. Kawakita T., япон. пат. 35610 (to Chisso) (1973) [Chem. Abstr., **81**, 27080 (1974)].
215. Hanada Y., япон. пат. 62380 (to Asahi) (1974) [Chem. Abstr., **81**, 154435 (1974)].



К. Хэммер

C. F. Hammer, Plastic Products and Resins Department,  
E. I. du Pont de Nemours & Company,  
Wilmington, Delaware

## I. ВВЕДЕНИЕ

### A. Пластификаторы

#### 1. Определение

Пластификатор — химическое соединение, используемое для снижения жесткости аморфного (стеклообразного) термопласта. Он может также улучшать перерабатываемость материала. В последующих разделах этой главы показано, что степень снижения жесткости пластификаторами является нелинейной функцией количества введенного пластификатора, поскольку пластификатор в основном понижает температуру стеклования. Использование термина «пластификатор» для обозначения вещества, придающего жесткость материалу, привело бы к большой путанице, и потому в этом смысле он не употребляется. На практике введение таких веществ иногда приводит к небольшим изменениям гибкости, но подобные эффекты нежелательны.

Обычно используемые низкомолекулярные пластификаторы часто называют «мономерными», однако этот термин не является корректным, так как молекулы пластификаторов не способны к полимеризации. Такие пластификаторы обычно улучшают гибкость и перерабатываемость смол, но, как правило, обладают рядом нежелательных свойств (летучестью, выпотеванием, миграцией, экстрагируемостью и др.). Полимерные пластификаторы также улучшают гибкость полимерных смол и их перерабатываемость, однако по сравнению с низкомолекулярными пластификаторами они значительно меньше мигрируют и выпотевают.

В этой главе наряду с действительно полимерными пластификаторами, в большинстве случаев твердыми веществами, приведена информация и о низкомолекулярных «полимерных» пластификаторах, обычно являющихся жидкостями.

Многие коммерческие полимерные пластификаторы имеют сложную молекулярную структуру, которая в литературе не расшифровывается по соображениям сохранения секрета фирм, поэтому в данной главе используются торговые названия этих веществ. Кроме того, на практике

обычно применяют смесь мономерных и полимерных пластификаторов. Из изложенного видно, что из технической литературы трудно получить данные, представляющие интерес для сравнения различных пластификаторов.

#### 2. Молекулярные функции

Описанию поведения полимеров, пластифицированных низкомолекулярными пластификаторами, посвящена обширная часть литературы по физическим свойствам полимеров. Прекрасный обзор этой проблемы опубликован Дэрби и Сирсом [1], однако провести столь же детальный анализ и обсуждение в этой главе нет возможности. Поэтому данные по низкомолекулярным пластификаторам приводятся в тех случаях, когда необходимо сравнение их с полимерными пластификаторами.

Для сравнения низкомолекулярных и полимерных пластификаторов важно понимать механизм пластификации. Основной молекулярный эффект как низкомолекулярного, так и полимерного пластификатора состоит в их взаимодействии с сегментами полимера, способствующем ускорению вязкоупругого отклика полимера на механическое воздействие. Таким образом, пластификатор повышает молекулярную подвижность полимерных цепей. Это увеличение подвижности сопровождается понижением температуры стеклования ( $T_{ст}$ ), которое может быть обнаружено различными методами. Для понимания механизмов пластификации особенно информативны данные по температурной зависимости динамического (низкая частота, малая деформация) модуля и механических потерь. Большинство наблюдаемых физических изменений, таких, как гибкость и жесткость, является результатом изменения вязкоупругого отклика полимера.

Для характеристики пластифицирующей способности полимерного пластификатора и сравнения его поведения с поведением низкомолекулярных пластификаторов обычно используют величину изменения температуры стеклования, измеренной по пику динамических механических потерь (том 1, гл. 5 и 8). Хорошо известно, что на температурной зависимости модуля при той же температуре, что и температура максимума пика потерь, наблюдается точка перегиба [2]. Самый высокотемпературный пик механических потерь для аморфного полимера обычно соответствует  $T_{ст}$ . На рис. 17.1 приведены температурные зависимости модуля упругости поливинилхлорида (ПВХ), не содержащего пластификатора, а также содержащего 10 и 30% диоктилфталата (ДОФ) — типичного низкомолекулярного пластификатора [3]. Этот рисунок демонстрирует характерный эффект взаимодействия пластификатора с жестким пластиком. Точку перегиба на температурной зависимости модуля обычно считают  $T_{ст}$  смеси. Пик на кривой механических потерь для каждой смеси (на рисунке не показан) находится при температуре, которая с достаточной точностью соответствует температуре точки перегиба. Оба типа измерений позволяют получить значение  $T_{ст}$ . Добавка пласти-



фикатора вызывает понижение температуры точки перегиба и расширяет температурный интервал пика потерь. Таким образом, практический результат введения пластификатора в исходный термопласт заключается в получении материала, который при данной температуре обладает меньшей жесткостью по сравнению с исходным материалом.

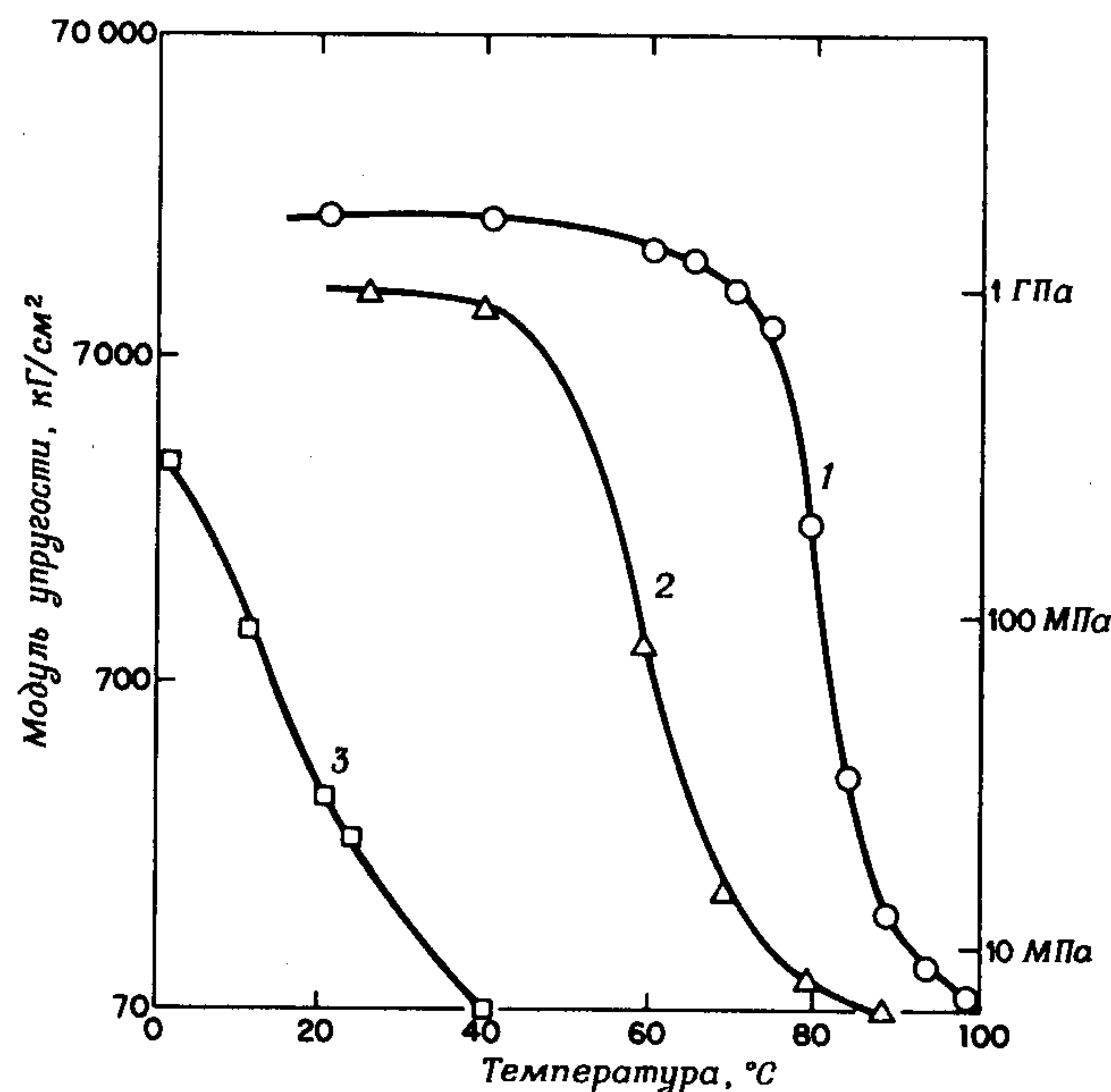


Рис. 17.1. Зависимость модуля упругости пластифицированного поливинилхлорида, полученного полимеризацией при 40°C [3].

1 — без пластификатора ( $T_{ст} = 80^\circ\text{C}$ ); 2 — 10% диоктилфталата ( $T_{ст} = 59^\circ\text{C}$ ); 3 — 30% диоктилфталата ( $T_{ст} = 16^\circ\text{C}$ ).

Введение пластификатора понижает  $T_{ст}$ , однако жесткость меняется не монотонно с концентрацией пластификатора.

Наряду с изменением гибкости изменяются и другие характеристики материала. Разрывная прочность понижается, а разрывное удлинение повышается. Изменение молекулярной подвижности сопровождается также изменением электрических свойств: диэлектрические потери возрастают, а сопротивление падает.

Из кривых, приведенных на рис. 17.1, видно, что  $T_{ст}$  ПВХ понижается примерно на  $2,1^\circ\text{C}$  на каждый процент введенного ДОФ. В то же время ясно видно, что модуль при температуре  $23^\circ\text{C}$  изменяется неравномерно. Введение первых 10% ДОФ уменьшает модуль вдвое, а введение 30% ДОФ уменьшает модуль до 1% исходного значения. Это поведение свидетельствует также о важности значения  $T_{ст}$  полимера, который нуж-

но пластифицировать. Гибкость смолы при комнатной температуре, температура стеклования которой лишь немного выше комнатной, может быть изменена до величины, составляющей 1% от ее исходного значения, введением всего 10% пластификатора. Примером такого полимера является поливинилацетат. Однако у полимера с более высокой температурой стеклования, например выше  $100^\circ\text{C}$ , при введении 30% пластификатора жесткость при комнатной температуре изменяется лишь незначительно, а при еще большем количестве пластификатора она резко падает.

### 3. Применение

Низкомолекулярные пластификаторы применяются для придания гибкости жестким смолам или для улучшения их перерабатываемости. Если смола имеет низкую  $T_{ст}$ , то достигается и тот и другой эффект. Если же смола имеет высокую  $T_{ст}$  и высокую вязкость расплава, то введение пластификатора может сопровождаться резким улучшением перерабатываемости расплава при относительно небольшом уменьшении жесткости.

### 4. Недостатки и компромиссы

Низкомолекулярные пластификаторы обычно эффективно уменьшают жесткость и улучшают перерабатываемость. Однако такие пластификаторы всегда приводят к появлению неустойчивости свойств смеси. Только в США ежегодно используется несколько тысяч тонн пластификаторов, поэтому стабильность свойств пластифицированных полимеров является серьезной проблемой. Неустойчивость свойств смеси ограничивает использование пластифицированных полимеров и уменьшает срок службы многих изделий, например пленок и покрытий. Пленки, используемые при облицовке мебели, при изготовлении обуви, детских изделий, занавесок для душа и т. д., теряют эластичность и растрескиваются. Изоляция на проводах также теряет гибкость и ломается при перегибах.

Сложную проблему представляет собой миграция пластификатора. При миграции пластификатора из мягкого пластика, используемого в качестве облицовки жесткого пластика, выходит из строя вся конструкция (например, ветровые стекла в автомобилях вследствие этого мутнеют).

При необходимости использовать пластифицированные полимеры (в отсутствие полимерных пластификаторов) нужно добиваться компромиссных решений, позволяющих достигать определенного улучшения гибкости и перерабатываемости полимеров при сохранении постоянными их свойств. На основе изложенного становится очевидной целесообразность использования полимерных пластификаторов.



### 5. Роль диффузии в изменении свойств смеси

Большинство пластифицированных полимеров используется при температурах выше  $T_{ст}$  смеси, т.е. в условиях значительной молекулярной подвижности. В связи с этим скорость диффузии молекул пластификатора в смеси велика.

В обычных условиях концентрация пластификатора на поверхности пластифицированной пленки и в объеме одинакова, поскольку существует динамическое равновесие: число молекул пластификатора, диффундирующих с поверхности в объем, равно числу молекул, диффундирующих в обратном направлении. Если на поверхности пленки существует сток молекул пластификатора (например, воздух или другой пластик), то начинается направленная диффузия пластификатора из объема пленки к ее поверхности. В этом случае изменение свойств зависит как от скорости, с которой молекулы пластификатора покидают поверхность пленки, так и от скорости, с которой они диффундируют из объема к поверхности. Низкомолекулярные пластификаторы достаточно легко улетучиваются с поверхности пленки. При употреблении полимерного пластификатора на поверхности пленки оказывается не вся молекула пластификатора, а лишь ее отдельные сегменты. Таким образом, хотя полимерный пластификатор может обладать достаточно высокой скоростью сегментальной диффузии, однако молекулы его обычно не в состоянии покинуть поверхность полимерной пленки.

### Б. Смеси полимеров

Когда два полимера смешиваются либо в расплаве, либо через раствор, всегда определенная доля полимера А растворена в полимере В, и наоборот. Для большинства полимерных пар эта растворимость очень мала, и такие полимерные пары считаются *несовместимыми*. Если один полимер растворяется в другом неограниченно, то пара полимеров считается *совместимой* (том 1, гл. 2). Совместимые смеси характеризуются одной температурой стеклования, расположенной между температурами стеклования исходных полимеров. В узком смысле полимер с меньшей  $T_{ст}$  является полимерным пластификатором для полимера с более высокой  $T_{ст}$ . Подобная точка зрения оказывается несостоятельной для некоторых полимерных пар, поскольку для практических целей обычно важно поведение смесей при комнатной температуре. Такие ситуации могут возникнуть, например, для полимерных пар, оба компонента которых имеют  $T_{ст}$  значительно большую или значительно меньшую, чем комнатная. С точки зрения рассматриваемого в этой главе подхода такие ситуации не представляют интереса, поскольку здесь основное внимание сконцентрировано на изменении модуля при комнатной температуре.

Для выяснения влияния пластификатора на  $T_{ст}$  полимера обычно строят зависимость  $1/T_{ст}$  от концентрации пластификатора. Сравнение

влияния полимерных пластификаторов и мономерного пластификатора ДОФ приведено на рис. 17.2. Самым эффективным пластификатором (наибольшее снижение температуры стеклования на единицу веса пластификатора) в этом случае является ДОФ. Далее в ряду активности идет поликапролактон (см. гл. 22), ПКЛ-700, а наименьшей пластифицирующей способностью обладают два этиленовых сополимера. Еще более низкой пластифицирующей способностью (на рисунке не показан)

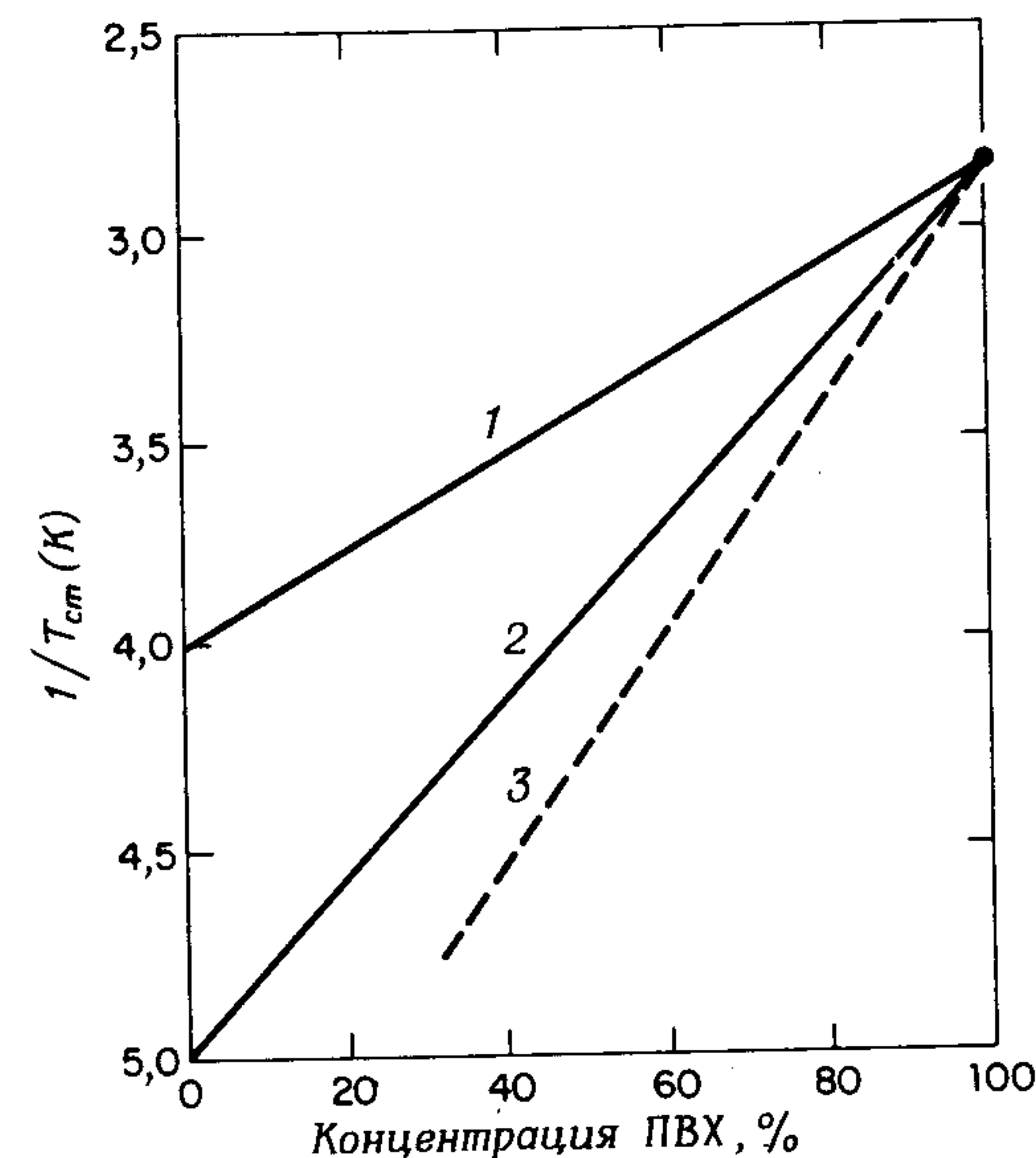


Рис. 17.2. Зависимость  $1/T_{ст}$  от концентрации ПВХ в пластифицированных системах.

1 — сополимеры этилена [4, 5];  
2 — ПКЛ-700 (поликапролактон) [6, 7];  
3 — диоктилфталат.

обладает высокохлорированный полиэтилен. Такое поведение прямо связано с величиной  $T_{ст}$  пластификатора.

Поливинилхлорид является полимером, который подвергается пластификации в очень широких масштабах. Как показал Рединг с сотр. [3], свойства этого полимера в пластифицированном состоянии в сильной мере зависят от небольшой степени кристалличности, характерной для этого полимера. Пластификатор понижает температуру плавления и уменьшает степень кристалличности частично кристаллических полимеров. Совместимый пластификатор в этом случае образует смесь с аморфной фазой полимера и практически не затрагивает кристаллическую фазу полимера. Таким образом, исходный полимер является двухфазным, и обе фазы химически идентичны. При добавлении к ней «совместимого» пластификатора получают двухфазную систему, в которой одна фаза представляет собой кристаллический полимер, а другая — совместимую смесь аморфных полимеров.

Основанием для того, чтобы такую смесь называть «совмести-



мой»\*, является тот факт, что в расплавленном состоянии, при температуре выше температуры плавления кристаллической фазы, данная система однофазна.

Однако даже значительная пластификация ПВХ очень немного изменяет его степень кристалличности. В таких случаях кристалличность, по-видимому, не оказывает существенного влияния на свойства и в дальнейшем не будет учитываться. Для полимера с высокой степенью кристалличности это влияние очень существенно и естественно должно быть принято во внимание.

## В. Общие характеристики полимерных пластификаторов

### 1. Молекулярный вес

Необходимость преодоления недостатков, присущих низкомолекулярным пластификаторам, привела к появлению и использованию в практике в качестве пластификаторов полимеров очень малого молекулярного веса. Такие пластификаторы также называют «полимерными», хотя более подходящим термином для этих пластификаторов был бы термин «олигомерные». Такие пластификаторы также рассматриваются в этой главе.

Области изменения вязкости и молекулярных весов пластификаторов, обычно называемых «полимерными», иллюстрирует табл. 17.1. Вязкости низкомолекулярных продуктов настолько низки, что их, как правило, определяют при комнатной температуре. Вязкости высокомолекулярных продуктов измеряют при температуре около 190°C. В таблице проведено грубое сравнение значений вязкости для различных продуктов при температуре 100°C. Молекулярные веса пластификаторов редко указываются в перечне их характеристик. В связи с этим значения молекулярных весов, приведенные в табл. 17.1, могут представить определенный интерес, однако к ним нужно относиться с осторожностью.

### 2. Применение и недостатки

Полимерные пластификаторы обеспечивают устойчивость свойств пластифицированных ими полимеров, что перекрывает их недостатки. На примере ПВХ ниже приведено сравнение использования мономерных и полимерных пластификаторов.

\* Такие смеси обычно называют «совместимыми», однако в гл. 2 тома 1 этот термин используется в более ограниченном смысле.—  
Прим. ред. американского издания.

Таблица 17.1

### Классификация пластификаторов по вязкости

Пластификатор	Тип (фирма-производитель)	Вязкость <sup>a</sup> , Па·с		Мол. вес
		25°C	100°C	
Мономеры диоктилфталат	—	0,081	0,008	374 ( $\bar{M}_n$ )
Низкомолекулярные полимеры (олигомеры) параплекс G-54	Полиэфир (Rohm and Haas)	5,3	0,19	—
пластолейн 9776	— (Emery Industries)	—	0,165	—
адмекс 761	Полиэфир (Ashland Chemicals)	5,3	0,19	—
флексол R-2H	— (Union Carbide)	16,52	1,6	—
пластолейн 9778	— (Emery Industries)	—	1,3	—
параплекс G-56	Полиэфир (Rohm and Haas)	11,0	1,0	—
Полимеры среднего молекулярного веса труфлекс 471	Полиэфир (Teknor Apex)	35	—	—
адмекс 760	Полиэфир (Ashland Chemicals)	118	—	—
параплекс G-25	Полиэфир (Rohm and Haas)	220	6,0	8000 ( $\bar{M}_w$ )
ПКЛ-300	Поликапролактон (Union Carbide)	—	10	15 000 ( $\bar{M}_w$ )
Полимеры высокого молекулярного веса ПКЛ-700	Поликапролактон (Union Carbide)	—	300	40 000 ( $\bar{M}_w$ )
элвалой 741	Сополимер этилена (Du Pont)	—	10 000	250 000 ( $\bar{M}_w$ )

<sup>a</sup> Для перевода в сантипуазы эти значения вязкости нужно умножить на 1000.

## Г. Структурные характеристики полимерных пластификаторов

### 1. Совместимость

Полимерные пластификаторы должны: а) быть совместимыми на молекулярном уровне с полимером, который необходимо пластифицировать; б) иметь достаточно низкую  $T_{ст}$ , которая позволяла бы в достаточной степени понижать  $T_{ст}$  пластифицируемого полимера; в) иметь достаточно высокий молекулярный вес, чтобы подпадать под категорию «полимерный» (в отличие от олигомерного). В качестве такого раз-



деляющего молекулярного веса целесообразно считать молекулярный вес  $\overline{M}_n = 5000$ .

Общие критерии совместимости в системах полимер—полимер изложены в гл. 1—4 тома 1. Здесь представляет интерес рассмотреть специальные случаи совместимости полимерных пластификаторов с ПВХ и попытаться выяснить структурные причины такого поведения. Известно, что с ПВХ могут совмещаться такие полимеры, как полиметилметакрилаты, сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА), сополимеры этилена с окисью углерода (ЭСО) [8, 9], сополимеры этилена с двуокисью серы (ЭSO<sub>2</sub>) [10], сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, некоторые тройные сополимеры, а также полиэферы, такие, как поликапролактон [6].

Повторяющееся звено поликапролактона состоит из пяти CH<sub>2</sub>-групп, за которыми следует эфирная группа. Для ряда сополимеров полиэтилен—поливинилацетат установлено [4], что при содержании винилацетата (ВА) около 60 вес.% они не совместимы с ПВХ, в то время как при содержании 65—70 вес.% ВА совместимы. Сополимеры, содержащие около 80% ВА, опять перестают совмещаться с ПВХ. Таким образом, можно предположить, что включение определенного количества эфирных групп в сополимер позволяет регулировать полярность, что приводит к большему соответствию ПВХ и сополимера. Интересно отметить, что совместимые с ПВХ сополимеры ЭВА также содержат в среднем одну эфирную группу на 5 CH<sub>2</sub>-групп.

Сополимеры этилена с окисью углерода при содержании в них СО меньше примерно 14% несовместимы с ПВХ, а при содержании 15% и более ЭСО совместимы с ПВХ [8]. На примере этих систем мы убеждаемся в том, что совмещение с ПВХ наблюдается в том случае, если одна кетонная группа приходится на 10—12 CH<sub>2</sub>-групп. В тройных сополимерах СО может быть замещена на винилацетат и такая система примерно в четыре раза (в весовом выражении) эффективнее в качестве пластификатора для ПВХ по сравнению с винилацетатом [9].

Совместимость ПВХ с статистическим сополимером этилена и двуокиси серы достигается при содержании в сополимере примерно 13% SO<sub>2</sub> [10]. Таким образом для достижения совместимости с ПВХ необходимо, чтобы в этом сополимере одна SO<sub>2</sub>-группа приходилась примерно на 30 CH<sub>2</sub>-групп. В весовом выражении SO<sub>2</sub> для пластификации ПВХ оказывается примерно в пять раз эффективнее, чем винилацетат.

Важно подчеркнуть, что о совместимости в этих случаях судили по смещению  $T_{ст}$ , определенному по пику на кривой механических потерь. ПВХ и пластификатор оказываются настолько хорошо перемешанными на молекулярном уровне, что сегментальные релаксационные движения осуществляются в результате совместного движения части макромолекул ПВХ и части макромолекул сополимера полиэтилен—SO<sub>2</sub>. Влияние SO<sub>2</sub>-групп на эти движения настолько велико, что оно распространяется примерно на 30 CH<sub>2</sub>-групп. В связи с этим можно усомниться в совместимости этих сополимеров с ПВХ на молекулярном уровне. Однако

Хикман и Икеда [5] установили, что плотность таких смесей существенно выше, чем та, которую можно было бы ожидать на основании представления об аддитивности объемов. Это дает основание предположить, что  $\Delta H$  для этих систем является отрицательным и потому для них действительно характерна совместимость на молекулярном уровне.

## 2. Температуры стеклования сополимеров этилена

В сополимерах этилена наблюдается две температуры стеклования, обусловленные сегментальной подвижностью основной цепи полимера. Пластифицирующая способность сополимеров этилена непосредственно связана с этими двумя температурами стеклования. Низкотемпературный переход (гамма-переход) наблюдается в полиэтилене при температуре около  $-120^\circ\text{C}$ . Этот переход определяется подвижностью участка цепи из нескольких последовательных CH<sub>2</sub>-групп и, по-видимому, не зависит от движения соседних цепей. В связи с этим данный переход не сопровождается большим увеличением свободного объема, и его очень сложно обнаружить дилатометрическими методами. Такая подвижность реализуется в этиленовых сополимерах, например ЭВА, ЭСО, и хлорированном полиэтилене. Эти же сополимеры характеризуются стеклованием при температуре около  $-30^\circ\text{C}$ . Возникновение подобной подвижности требует кооперативного движения соседних цепей и сопровождается увеличением свободного объема, необходимого для развития этой подвижности [4].

Смещение двух совместимых полимеров сопровождается образованием молекулярной смеси, в результате чего подвижность компонента с высокой температурой стеклования повышается, а подвижность компонента с низкой температурой стеклования—уменьшается. В смеси с содержанием компонентов 50:50 молекулярная подвижность компонентов, судя по температуре стеклования, изменяется в достаточно равной степени. Интересное явление наблюдается в том случае, когда в качестве пластификатора используется сополимер этилена: внутримолекулярная подвижность CH<sub>2</sub>-групп практически не изменяется под влиянием соседних цепей, и переход, связанный с возникновением подвижности этих групп, по-прежнему появляется при температуре примерно  $-120^\circ\text{C}$ . Сегментальная подвижность, требующая кооперативного движения соседних цепей, зависит от подвижности пластифицируемого полимера. Таким образом, температура этого перехода смещается вверх из-за более высокой температуры стеклования пластифицируемого полимера. Физические свойства смеси, содержащей сополимер этилена, зависят от обоих переходов. Жесткость такой смеси определяется межцепным взаимодействием. Однако ударная прочность смеси при низких температурах сильно возрастает вследствие деформируемости CH<sub>2</sub>-групп в сополимере этилена.

Необходимо отдавать отчет в том, что для осуществления пластификации температура стеклования полимера должна находиться в интер-



вале 80—150°C. Пластифицировать полимер с температурой стеклования в области 200°C, т.е. снизить его температуру стеклования до примерно 0°C, пластификаторами с температурой стеклования, лежащей в области от –100 до –50°C, не удастся.

### 3. Структурные особенности поликапролактона

Использование поликапролактона (ПКЛ-700) в качестве устойчивого пластификатора довольно неожиданно, поскольку данный полимер является кристаллическим и это ограничивает его использование как пластификатора. Смеси ПВХ с поликапролактоном в расплавленном состоянии совместимы. При большом содержании ПВХ в смеси  $T_{ст}$  смеси мало отличается от температуры стеклования ПВХ и достаточно близка к температуре плавления поликапролактона (~60°C), что предотвращает его кристаллизацию в смеси. Под действием ПВХ температура кристаллизации поликапролактона несколько понижается. При таких содержаниях поликапролактона в смеси он является пластификатором, при больших содержаниях температура стеклования смеси становится

Таблица 17.2

Эффективность пластификации ПВХ различными пластификаторами: концентрация и твердость при эквивалентной жесткости

Пластификатор	Тип (фирма-производитель)	Концентрация, %	Жесткость (100%-ный модуль), МПа	Твердость по Шору А(10 с)
Элвалой 742 <sup>a</sup>	Сополимер этилена (Du Pont)	41	7,2	88
ПКЛ-780	Поликапролактон- <i>нр</i> -полистирол (Union Carbide)	46	12,4	80
Хайкар 1042 <sup>b</sup>	Полибутадиен- <i>со</i> -полиакрилонитрил (B. F. Goodrich)	—	7,6	93
ХПЭ 4213 <sup>b</sup>	Хлорированный полиэтилен (Dow Chemical Co.)	50	8,3	85
Рукотан Р-53 <sup>b</sup>	Полиуретан (Hooker Chemical Co.)	50	9,9	86
Нуоплаз 6187 <sup>a</sup>	Полиэфир (Tenneco Chemicals)	38	9,0	84
Параплекс G-25	Полиэфир (Rohm and Haas)	40	10	79
Адмекс 761	Полиэфир (Ashland Chemicals)	38	13	87
Параплекс G-54	Полиэфир (Rohm and Haas)	38	11	88
Диоктилфталат	—	32	8,6	86

<sup>a</sup> Торговая марка модификатора смол, выпускаемых фирмой Du Pont.

<sup>b</sup> По данным [13].

ниже температуры плавления поликапролактона и наблюдается его медленная кристаллизация.

К сожалению, практическое использование чистого поликапролактона в качестве пластификатора ограничивается тем, что в достаточной степени пластифицированные им смеси при хранении начинают кристаллизироваться, в результате чего повышается их жесткость. Для исключения этого эффекта в смесь добавляют низкомолекулярный пла-

Таблица 17.3

Низкотемпературные свойства ПВХ, пластифицированного различными пластификаторами

Пластификатор <sup>a</sup>	Температура жесткости по методу Клэша—Берга (690 МПа), °C	Температура хрупкости по ASTM D746, °C
Элвалой 742	–11	–70
ПКЛ-780	–18	–25
Хайкар 1042 <sup>b</sup>	–16	–35
ХПЭ 4213 <sup>b</sup>	–7	–70
Рукотан Р-53 <sup>b</sup>	–6	–70
Нуоплаз 6187 <sup>b</sup>	–18	–18
Адмекс 761	–5	—
Параплекс G-25	–11	–10
Параплекс G-54	—	—
Диоктилфталат	–34	–27

<sup>a</sup> Концентрация менялась таким образом, чтобы во всех случаях жесткость при комнатной температуре была одинаковой (в области 7—14 МПа).

<sup>b</sup> По данным [13].

Таблица 17.4

Механические свойства ПВХ, пластифицированного различными пластификаторами

Пластификатор	Жесткость (100%-ный модуль), МПа	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение, %	Прочность на раздир по Элмендорфу, Г
Элвалой 742	7,2	17	330	460
ПКЛ-780	12,4	21	350	300
Хайкар 1042 <sup>a</sup>	7,6	13	450	—
ХПЭ 4213 <sup>a</sup>	8,3	14	395	—
Рукотан Р-53 <sup>a</sup>	9,9	23	445	—
Нуоплаз 6187 <sup>a</sup>	9,0	22	350	—
Параплекс G-25	10	16	300	—
Адмекс 761	13	21	285	—
Параплекс G-54	11	—	—	—
Диоктилфталат	8,6	12	210	220

<sup>a</sup> По данным [13].



стификатор. Температура стеклования такой смеси достаточно низка, а область температур кристаллизации ПКЛ-700 в значительной мере снижена, что обуславливает достаточную устойчивость свойств смеси. Однако все же эта устойчивость несколько меньше, чем у непластифицированных образцов.

Эффективный метод предотвращения кристаллизации поликапролактона заключается в прививке его на полистирол. Это резко снижает способность поликапролактона к кристаллизации, не изменяя сегментальной подвижности, определяющей жесткость. Такой продукт выпускается под маркой ПКЛ-780 [11]. (Количественные характеристики представлены в табл. 17.2—17.4, а в гл. 22 приведена более детальная информация о поликапролактоне.)

## II. ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

### A. Поливинилхлорид

#### 1. Общие сведения

Сравнение показывает, что поведение полимерных пластификаторов при пластификации аморфных стеклообразных полимеров в достаточной мере сходно, поскольку физические принципы, используемые при пластификации, подобны. ПВХ рассматривается в качестве примера по той причине, что вследствие практической важности этого полимера для него имеется достаточное количество необходимых данных. Его поведение со многих точек зрения является достаточно общим, и исходя из данных для этого полимера можно качественно, а иногда и количественно предсказать поведение других систем.

Использование чистых полимерных пластификаторов для ПВХ затрудняется тем, что он является очень вязким полимером, трудно перерабатываемым на обычном оборудовании. При тех температурах, когда текучесть ПВХ резко улучшается, он начинает быстро разлагаться. Таким образом, для пластификации ПВХ желательное использование низкомолекулярных пластификаторов. Для решения этой дилеммы — хорошая перерабатываемость и одновременно устойчивость свойств готового изделия — идут на компромисс. Такая дилемма не возникала бы, если бы ПВХ был химически устойчив до температуры 275°C.

Многие из поставляемых пластификаторов для ПВХ представляют собой смеси, содержащие около 10% мономерного пластификатора. Такие полимерные продукты, часто называемые *вторичными пластификаторами*, готовят на основе хлорированного полиэтилена, сополимеров бутадиена с акрилонитрилом и привитого сополимера поликапролактона на полистироле [12]. Прямое сравнение влияния полимерных пластификаторов на устойчивость свойств пластифицированных систем в этом случае становится затруднительным.

#### 2. Зависимость температуры стеклования от концентрации пластификатора

Пластифицирующая способность различных пластификаторов для ПВХ показана на рис. 17.2. Наиболее значительное снижение  $T_{ст}$  наблюдается при использовании низкомолекулярных пластификаторов, таких, как ДОФ. Наиболее эффективным полимерным пластификатором является линейный полиэфир. (Ограничения использования этого продукта рассмотрены ниже.) Следующими по эффективности полимерными пластификаторами являются сополимеры этилена. Еще менее эффективен хлорированный полиэтилен, данные для которого не приведены на рисунке.

Возникает естественное желание выяснить роль строения пластификатора в эффективности понижения температуры стеклования ПВХ. На данном этапе развития представлений о пластификации можно лишь качественно связать  $T_{ст}$  со степенью легкости перемещения цепей относительно друг друга. У полиэфира имеется лишь эфирная карбонильная группа, более объемная по сравнению с атомом водорода, в то время как сополимеры этилена содержат более объемистые ацетильные группы или атомы хлора.

#### 3. Жесткость и твердость

Как уже отмечалось в разд. I, A, 2, практически линейное снижение  $T_{ст}$  сопровождается нелинейным уменьшением жесткости и твердости полимера. Такие зависимости показаны на рис. 17.3 и 17.4. Из практических соображений всегда желательно иметь возможность сравнить между собой пластификаторы ПВХ по эффективности изменения жесткости или твердости. Для коммерческих пластификаторов такое сравнение было проведено, и его результаты представлены в табл. 17.2. Пластификаторы более высокомолекулярные почти всегда уступают с этой точки зрения низкомолекулярным пластификаторам.

Для пластифицированных систем на основе ПВХ между жесткостью и твердостью наблюдается хорошая, хотя и не совсем однозначная, корреляция. Таким образом, для сравнения устойчивости систем, пластифицированных низкомолекулярными и полимерными пластификаторами, можно изменением концентрации пластификатора изменить жесткость и твердость. При практическом использовании пластифицированных ПВХ тип и концентрация пластификатора выбираются исходя из конкретных требований эксплуатации.

Отсутствие однозначной корреляции между жесткостью и твердостью видно из данных, приведенных в табл. 17.2. Например, применение ПКЛ-780 позволяет получить относительно мягкие системы с жесткостью выше обычной, а при использовании хайкара 1042 образуются мягкие смеси с твердостью выше обычной.



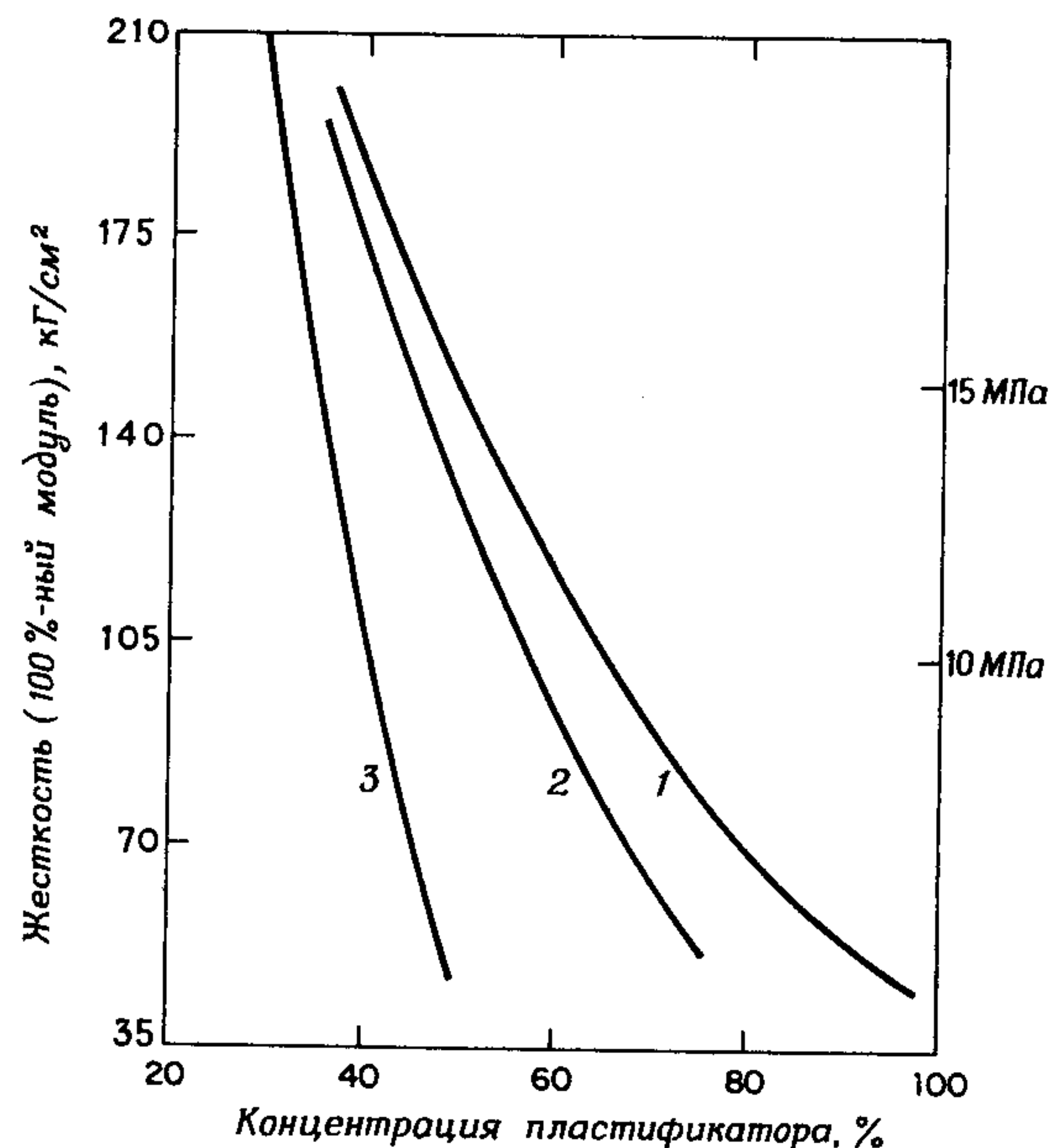


Рис. 17.3. Влияние типа пластификатора на жесткость поливинилхлоридных композиций.

1 — эввалой 742 (торговая марка модификаторов, выпускаемых фирмой Du Pont) — полимерный пластификатор высокого молекулярного веса; 2 — параплекс G-54; 3 — диоктилфталат, компаундированный с ПВХ, имеющим вязкость 1,03.

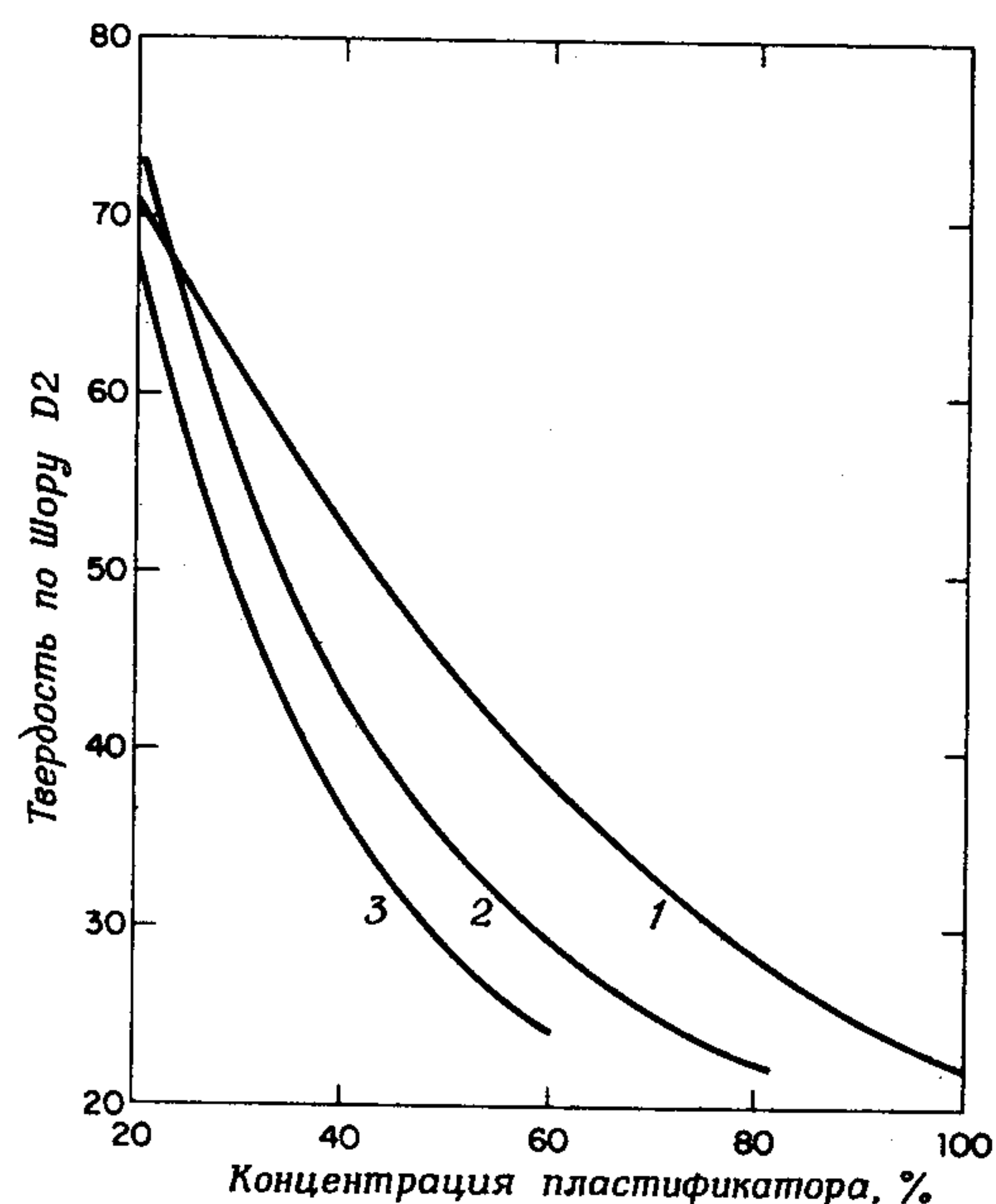


Рис. 17.4. Влияние типа пластификатора на твердость по Шору D2 поливинилхлоридных композиций.

1 — эввалой 742 — полимерный пластификатор высокого молекулярного веса; 2 — параплекс G-54; 3 — диоктилфталат, компаундированный с ПВХ, имеющим вязкость 1,03.

#### 4. Гибкость и хрупкость

При охлаждении мягкого полимера он обычно сначала становится жестким, а затем хрупким. Пластифицированный ПВХ ведет себя иначе. Смесь ПВХ и ДОФ при охлаждении становится хрупкой, до того как она превращается в жесткий материал. В то же время смеси, содержащие полимерные пластификаторы высокого молекулярного веса, при охлаждении затвердевают, но сохраняют стойкость к удару при значительно более низких температурах [13] (см. табл. 17.3).

Оценка жесткости при низких температурах проводится торсионным методом Клэша-Берга, который во многом подобен методу определения динамического модуля. Поэтому не удивительно, что результаты, полученные этим методом, хорошо коррелируют с данными по зависимости  $T_{ст}$ , представленными на рис. 17.2. Что касается хрупкости при низких температурах, то она представляет собой более сложную характеристику, зависящую не только от жесткости, но и от ряда других факторов.

Смесь ПВХ и ДОФ приобретает хрупкость при температуре более высокой, чем та температура, при которой она становится жесткой. Этот эффект обусловлен большим количеством низкомолекулярного пластификатора, присутствующего в смеси. У смесей, содержащих олигомерные пластификаторы, жесткость и хрупкость появляются одновременно. Введение же в полимер трех названных выше полимерных пластификаторов с высоким молекулярным весом делает смесь устойчивой к ударным нагрузкам при температурах значительно более низких, чем температура, при которой материал становится жестким. Это явление обусловлено низкотемпературной внутримолекулярной подвижностью, на которую стеклование ПВХ не оказывает влияния [4] (см. также разд. I, Г, 2).

#### 5. Механические свойства при комнатной температуре

Высокая устойчивость смесей, содержащих полимерные пластификаторы, к ударам при низких температурах объясняется, по-видимому, отсутствием в них больших количеств низкомолекулярных соединений. Можно ожидать, что устойчивость будет характерна и для других физических свойств при комнатной температуре. Как видно из данных табл. 17.4, прочность при одноосном растяжении, разрывное удлинение и прочность на раздир смесей, содержащих полимерные пластификаторы, выше, чем смесей, содержащих ДОФ.

#### 6. Электрические свойства

Измерение некоторых электрических свойств показывает, что для смесей, содержащих полимерные пластификаторы высокого молекулярного веса, эти свойства лучше, чем для смесей, содержащих низкомолекулярные пластификаторы.



кулярные пластификаторы (табл. 17.5). На малых частотах различие либо вообще отсутствует, либо очень мало, однако на частоте 1 МГц различие в факторе потерь вполне ощутимо. Объемное сопротивление смеси, содержащей полимерный пластификатор, примерно в 7 раз выше.

Таблица 17.5

**Электрические свойства ПВХ,  
пластифицированного различными пластификаторами**

Электрические свойства	Показатели свойств композиций ПВХ*	
	элвалой 742 (80 вес. ч.)	ДОФ (50 вес. ч.)
<b>Диэлектрическая проницаемость по ASTM D150</b>		
100 Гц	6,5	6,8
1 кГц	5,4	5,9
10 кГц	4,7	4,9
100 кГц	4,2	4,0
1 МГц	3,9	3,4
<b>Фактор диссипативных потерь по ASTM D150</b>		
100 Гц	0,13	0,09
1 кГц	0,11	0,11
10 кГц	0,08	0,13
100 кГц	0,07	0,13
1 МГц	0,05	0,09
<b>Объемное сопротивление, <math>10^{12}</math> Ом</b>		
Пробой диэлектрика (короткое время) по ASTM D149		
В/0,0254 мм	1100	1120
В/м	$43 \cdot 10^6$	$44 \cdot 10^6$

\* Композиции содержат пластификаторы в указанных количествах и 5 вес. ч. свинцового стабилизатора дайтел фирмы NL Industries, Ltd.

### 7. Постоянство свойств: экстрагируемость, летучесть, миграция

Основным недостатком мономерных пластификаторов является непостоянство свойств полимеров, в которые они введены. Это непостоянство проявляется различным образом. Летучесть пластификатора приводит к нежелательному потускнению близлежащих поверхностей, например ветровых стекол, наряду с повышением жесткости и охрупчиванием материалов. Миграция пластификатора из поливинилхлоридного кабеля в первичную полиэтиленовую изоляционную оболочку вызывает серьезные изменения электрических свойств этой оболочки, делает кабель непригодным для использования. Миграция пластификатора из ПВХ электроизоляционной ленты в адгезив заметно снижает прочность адгезива. Экстракция пластификатора водой ведет к охрупчиванию и разрушению таких широко используемых в быту предметов, как ду-

шевые занавески, клеенки и др. Экстракция пластификаторов водой или обычными растворителями, например гексаном, приводит к невозможности использования ПВХ для ряда изделий, например лодок и катеров. Экстракция пластификаторов водными системами крайне нежелательна при использовании ПВХ для изготовления медицинских емкостей, в частности емкостей для крови.

Повысить стабильность свойств можно путем применения олигомерных пластификаторов, например перечисленных в табл. 17.6. Однако наибольшее постоянство свойств достигается при использовании высокомолекулярных пластификаторов, которые также приведены в этой таблице.

Таблица 17.6

**Свойства композиций на основе пластифицированного ПВХ**

Свойства	Показатели свойств композиций ПВХ		
	элвалой 742 (70 вес. ч.)	параплекс G-54 (60 вес. ч.)	ДОФ (45 вес. ч.)
<b>Экстрагируемость (потеря веса), %</b>			
гексан, 24 ч, комн. температура	0	2,9	21
перхлорэтилен, 1 ч, 60°C	0	14	18
<b>Летучесть (потеря веса) при 70°C, %</b>			
в течение 1 сут	0,4	0,3	0,6
в течение 3 сут	0,8	1,5	6
в течение 7 сут	0,7	1,6	15
<b>Миграция</b>			
в нитроцеллюлозу, 48 ч, 85°C (6,9 Па)	Нет эффекта	Увеличение глянце- витости по- верх- ности	Помутнение поверхности
в полистирол, 20 ч, 85°C (6,9 Па)		Размягчение поверхности	Размягчение поверхности

Устойчивость свойств полимера при использовании для его пластификации высокомолекулярных пластификаторов уже не зависит от молекулярного веса пластификатора. Любое небольшое изменение свойств пластифицированного ПВХ в этом случае обусловлено, вероятно, одной из следующих причин: а) присутствием добавок в смеси, таких, как стабилизаторы или мыла, используемые при синтезе ПВХ; б) стабилизаторами и катализаторами, содержащимися в полимерных пластификаторах; в) стабилизаторами и смазочными веществами, вводимыми при изготовлении смеси; г) низкомолекулярными фракциями, обычно присутствующими как в самом ПВХ, так и в полимерном пластификаторе. Если все эти факторы приводят к небольшим изменениям свойств во времени, то в конце концов через определенное время эти изменения должны достигнуть предела.



Устойчивость полимерных пластификаторов высокого молекулярного веса к экстракции мыльной водой, гексаном или перхлорэтиленом иллюстрируется сравнением данных для модификатора элвалой 742 с данными для олигомера параплекс-54 и ДОФ. Это сравнение показывает, что применение высокомолекулярного пластификатора существенно лучше, чем олигомерного. Сравнительный анализ летучести и миграции показывает, что по этим показателям олигомерный пластификатор практически не отличается от полимерного.

#### 8. Формуемость расплава: смешение, вязкость

Переработка ПВХ в изделия с самого начала его использования была сложной проблемой. Применение мономерных пластификаторов позволило перерабатывать его при пониженных температурах. Введение в смесь нового пластификатора требует определенной осторожности вследствие необходимости учета химической устойчивости ПВХ. Приготовление таких пластифицированных систем может осуществляться несколькими путями.

**Смешение.** Осуществить смешение ПВХ с другими веществами сложно. Промышленный ПВХ при температурах переработки (160—200°C) является высоковязким полимером. При 200°C и выше ПВХ начинает резко разлагаться, поэтому повышение температуры при переработке, например, до 210°C допускается не более чем на 1 мин. Кроме того, вызывает затруднения присутствие в промышленной ПВХ небольшой доли цепей с очень высоким молекулярным весом. Такие проблемы могут не возникать при смешении других полимеров друг с другом.

Ввести мономерный пластификатор в ПВХ достаточно легко, так как он быстро диффундирует в ПВХ. С повышением молекулярного веса диффузия замедляется и возникает задача хорошего перемешивания двух жидкостей с сильно различающимися вязкостями (том 1, гл. 7).

Совместимые полимеры характеризуются по определению термодинамической движущей силой, стремящейся перемешать полимеры на молекулярном уровне. Однако скорость диффузии через поверхность раздела находится на уровне 100 мкм/ч [14]. Для того чтобы смешать компоненты за время, приемлемое для процесса промышленной переработки, например за 2—4 мин, необходимы высокие скорости сдвига, достаточные для создания больших межфазных поверхностей и для дробления компонентов на частички размером порядка 1 мкм. Исследования под электронным микроскопом смесей ПВХ с несовместимыми модификаторами, например с такими, которые придают ПВХ ударопрочность, показывают, что дисперсность порядка 1 мкм может быть достигнута в течение 5 мин и менее. Таких результатов можно добиться при использовании любых промышленных методов смешения расплавов, включая метод экструзии.

Для совместимых полимеров взаимодиффузия начинается сразу же

после их перевода в расплавленное состояние. Эта начальная стадия взаимодиффузии способствует возникновению сдвиговых напряжений и деформаций. Таким образом, по мере смешения совместные сдвиговые деформации двух жидкостей с различной вязкостью облегчаются. Несмотря на все это, смешение полимерных пластификаторов с ПВХ значительно сложнее, чем смешение мономерных пластификаторов с ПВХ. Удовлетворительного смешения удастся достичь лишь при более продолжительном смешивании и при более высокой температуре. В качестве общего правила можно принять такие условия, при которых температура смешения на 20°C выше, а требуемое время в два раза больше, чем при использовании мономерных пластификаторов.

С практической точки зрения это можно считать платой за переход от мономерных пластификаторов к полимерным. Однако с точки зрения получения прозрачных композиций как критерия полного смешения такое изменение режима может и не являться необходимым. Присутствие небольших количеств очень высокомолекулярных фракций, имеющих в промышленном ПВХ, значительно повышает время смешения. Однако макромолекулы этих фракций, по-видимому, не влияют на физические свойства и могут рассматриваться как частички наполнителя. Дисперсные наполнители типа  $TiO_2$  действуют как диспергаторы и уменьшают время до достижения необходимой степени смешения.

Наиболее общим методом решения проблемы смешения является использование малых количеств низковязкого «полимерного» пластификатора или мономерного пластификатора. Обычно около 10% смеси составляет жидкий пластификатор. Такое соотношение часто рекомендуют использовать поставщики пластификаторов для ПВХ. Использование таких двухкомпонентных пластифицирующих систем затрудняет сравнение пластифицирующей способности однокомпонентных пластификаторов.

**Вязкость.** Качественно поведение расплава смеси совместимых компонентов соответствует тому поведению, которое можно ожидать исходя из поведения отдельных компонентов. При эквивалентных концентрациях смесь, содержащая мономерный пластификатор, характеризуется более низкой вязкостью, чем смесь, содержащая полимерный пластификатор. Однако при практическом использовании для достижения эквивалентной гибкости смесей применяют меньшее количество мономерного пластификатора. Сравнение вязкостей расплавов смесей, обладающих примерно одинаковой гибкостью при комнатной температуре, приведено в табл. 17.7. Эти данные показывают, что вязкость смеси с полимерным пластификатором может лишь менее чем в 2 раза превышать вязкость смеси с мономерным пластификатором.

Очевидно, что эти значения вязкости весьма приблизительны. В зависимости от типа используемого перерабатывающего оборудования на вязкость влияют скорость сдвига, способность расплава к вытягиванию и к разрушению. Влияние этих факторов в каждом конкретном случае зависит от используемого ПВХ и до некоторой степени от качества сме-



шения. Отработка режимов переработки в каждом конкретном случае может быть проведена на лабораторном оборудовании, которое, как было показано, вполне моделирует оборудование для переработки в промышленных масштабах.

Таблица 17.7

**Вязкость расплава смесей поливинилхлорида с различными пластификаторами**

Пластификатор	Тип (фирма-производитель)	Добавка пластификатора <sup>а</sup> , вес. ч.	Крутящий момент при 190°C (в пластографе Брабендера), Г·м
Элвалой 742	Сополимер этилена (Du Pont)	50	1060
Рукотан <sup>б</sup> Р-53	Полиуретан (Hooker Chemical Co.)	50	710
Нуоплаз <sup>б</sup> 6187	Полиэфир (Tenneco Chemicals)	38	690
Диоктилфталат		32	590

<sup>а</sup> Указаны количества пластификатора, при которых гибкость смесей примерно одинакова.

<sup>б</sup> По данным [13].

## Б. Нитроцеллюлоза

Одним из первых полимерных пластификаторов, получивших практическое применение, был высокомолекулярный сополимер этилена с винилацетатом, который использовали для пластификации нитроцел-

Таблица 17.8

**Свойства пленок из смесей нитроцеллюлозы<sup>а</sup> с элваксом<sup>б</sup> 40 [16]**

Добавка элвакса 40, %	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение, %	Модуль Юнга, ГПа
20	79	4	3,1
25	68	4	2,4
33	48	9	1,6
50	38	41	1,0
67	27	185	—

<sup>а</sup> Нитроцеллюлоза RSTM 1/2 sec.

<sup>б</sup> Сополимер этилена и винилацетата, содержащий 40% ВА.

люлозы [15]. Эту систему применяли в виде лакового покрытия, и потому данных о поведении таких систем значительно меньше, чем о поведении пластифицированных термопластов. Тем не менее из представленных в табл. 17.8 данных можно видеть, что разрывная прочность

и разрывное удлинение изменяются так же, как и для пластифицированного полимера с умеренно высокой  $T_{ст}$ . Система характеризуется очень малым удлинением, если она содержит менее 50% пластификатора.

Нитроцеллюлозу можно также пластифицировать поликапролактоном (см. гл. 22). Приведенные в табл. 17.9 данные очень похожи на результаты, представленные в табл. 17.8. Из них видно, что, так же как и для ПВХ, поликапролактон является, по-видимому, более эффек-

Таблица 17.9

**Физические свойства пленок из смесей нитроцеллюлозы с поликапролактоном [7]**

Добавка ПКЛ, %	Прочность при растяжении, МПа	Удлинение, %
10	4,3	17
20	4,1	16
30	2,7	16
40	1,7	43
50	0,9	83

тивным пластификатором, чем сополимер ЭВА. Удлинение в 40% достигается при введении в нитроцеллюлозу 40% поликапролактона вместо 50% ЭВА, необходимых для достижения такого же удлинения.

## III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Жесткие пластики часто пластифицируют низкомолекулярными веществами для того, чтобы получить гибкие материалы, обычно пленки или листовые изделия. Проблема диффузии и летучести пластификаторов может быть в принципе решена путем использования мягких полимеров с высоким молекулярным весом, которые могут совмещаться с жесткими пластиками на молекулярном уровне.

Поведение совместимой пары жесткий пластик — мягкий пластик имеет достаточно общий характер, и его можно в разумных пределах предсказать при переходе от одного специфического случая к другому. Особенно плодотворным методом исследования этого поведения является изучение изменения температуры стеклования методом измерения динамического модуля при малых деформациях.

Прекрасным примером систем, для пластификации которых используются низкомолекулярные, олигомерные и полимерные пластификаторы, является поливинилхлорид. Особенно эффективны низкомолекулярные пластификаторы, однако свойства пластифицированных ими систем неустойчивы во времени. Высокомолекулярные пластификаторы придают системе более устойчивые свойства и улучшают физические и электрические свойства, однако они менее эффективны по сравнению



с низкомолекулярными. К тому же они обычно не улучшают перерабатываемость композиций, что наблюдается при использовании низкомолекулярных пластификаторов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Darby J. R., Sears J. K., *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **10**, 228–306.
2. McCrum N., Read B., Williams G., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York, 1967, pp. 14, 45.
3. Reding F. P., Walter E. R., Welch F. J., *J. Polym. Sci.*, **56**, 225–231 (1962).
4. Hammer C. F., *Macromolecules*, **4**, 69 (1971).
5. Hickman J. J., Ikeda R. M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **2**, 1713–1721 (1973).
6. Koleske J. V., Lundberg R. D., *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 795–807 (1969).
7. New Product Bulletin F-42501, New Poly-caprolactone Thermoplastic Polymers PCL-300 and PCL-700. Union Carbide Corp.
8. Hammer C. F., Martens T. F., франц. пат. 2149933 (to du Pont).
9. Hammer C. F., пат. США 3780140 (to du Pont).
10. Hammer C. F., англ. пат. 1345385 (to du Pont).
11. Godlewski R. E., Krauskopf L. G., Technical Service Rep., Ultrapermanent Flexible Vinyl with PCL-780. Union Carbide Corp. Tarrytown Tech. Center, Tarrytown, New York.
12. Tordella J. P., Hyde J. T., Gorton B. S., Hammer C. F., *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, 33rd (May 1975), p. 135.
13. Roesler F., McBroom J., *Polymer Alloys for Flexible Cable Jacketing*, Proc. Int. Wire Cable Symp., 24th, Cherry Hill, New Jersey, Nov. 18–20 U.S. Army Electronics Command (1975).
14. Kryszewski M., Galeski A., Pakula T., Grebowicz J., *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 31 (1973).
15. Unger J. G., пат. США 3321420 (to Hercules, Inc.).
16. Tech. Data CSL-190A, Nitrocellulose-Poly(enthylene-vinyl acetate), Hercules, Inc., Wilmington, Delaware.

## ГЛАВА 18

# СМЕСИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ДРУГИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Г. Краус

G. Kraus, Research and Development Department,  
Phillips Petroleum Company, Bartlesville,  
Oklahoma

## I. ВВЕДЕНИЕ

Для производства полимерных изделий широко применяются системы, представляющие собой смеси блок-сополимеров с гомополимерами или статистическими сополимерами. Во всех случаях используемые для этой цели блок-сополимеры состоят из каучукоподобных и стеклообразных (или кристаллических) блоков. При этом существуют четыре основные возможности: блок-сополимер используется либо как дополнительный, либо как основной компонент в смеси соответственно с каучукоподобным или жестким (стеклообразным или частично кристаллическим) полимером. Все эти четыре возможных варианта находят практическое применение. В этой главе описаны некоторые характеристики и применение таких смесей. Специфический случай применения блок-сополимеров в качестве добавок, способствующих стабилизации или совместимости компонентов в смеси, описан в гл. 12.

## II. МОРФОЛОГИЯ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА В ЛИНЕЙНОЙ ОБЛАСТИ

Совместное исследование вязкоупругого поведения в линейной области и морфологии методами электронной и оптической микроскопии является исключительно ценным подходом для описания смесей полимеров, привитых и блок-сополимеров. Этот подход почти незаменим и при анализе поведения еще более сложных смесей гомополимеров или статистических сополимеров с блок-сополимерами. В этой главе будут рассмотрены два случая: 1) добавляемый полимер химически и структурно идентичен одному из блоков блок-сополимера; 2) химический состав добавляемого полимера отличается от любого из блоков блок-сополимера.



### А. Случай 1: один из блоков химически идентичен добавляемому полимеру

Наиболее детально исследованы смеси блок-сополимеров стирола (С) и бутадиена (Б) или изопрена (И) с полистиролом или соответствующим полидиеном. Если молекулярный вес блоков составляет несколько тысяч или более, то наблюдается их сегрегация с образованием доменной структуры. Добавляемый гомополимер, полистирол или полидиен, конечно, термодинамически совместим с соответствующим блоком блок-сополимера. Однако это не означает, что он входит в соответствующие домены блок-сополимера, поскольку образование доменов

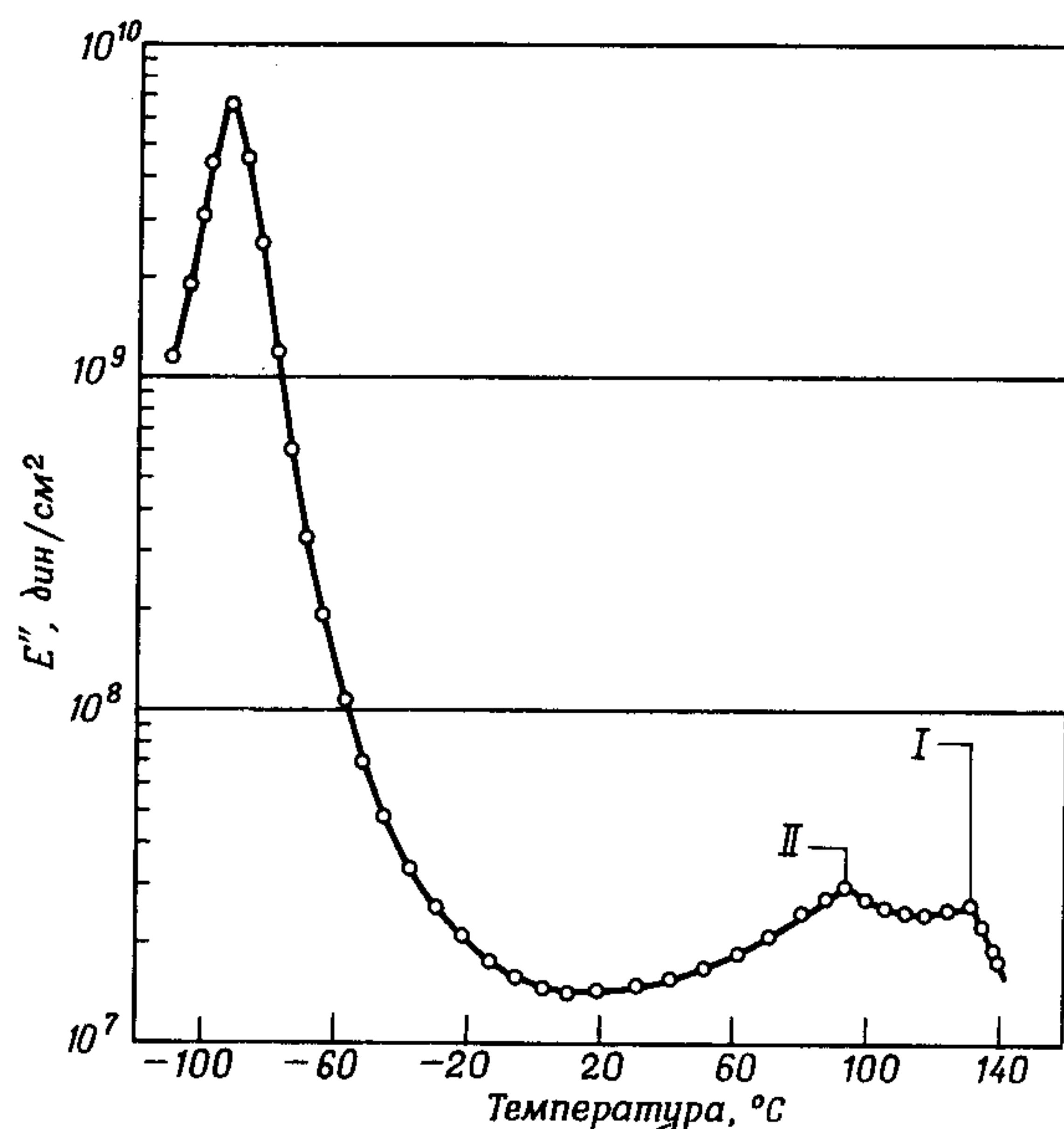


Рис. 18.1. Температурная зависимость модуля потерь смеси, состоящей из 75 вес. ч. четырехлучевого бутадиен-стирольного блок-сополимера (30% стирола) и 25 вес. ч. гомополистирола высокого молекулярного веса.

I — домены гомополимера;  
II — домены блок-сополимера.

определяется условиями заполнения пространства при сохранении нормальной плотности без каких-либо дополнительных возмущений макромолекул, переводящих их в энергетически менее выгодные конформации. Таким образом, если высокомолекулярный полистирол смешивается с бутадиен-стирольным блок-сополимером, в котором стирольные блоки значительно короче, чем цепи гомополистирола, последние не проникают в полистирольные домены блок-сополимера, а образуют свои собственные домены. На рис. 18.1 в качестве примера приведена температурная зависимость модуля потерь, полученная на частоте 35 Гц, для такой смеси. Из рисунка видно, что в такой смеси наблюдается два перехода, характерных для полистирола: один для гомополистирола, а другой — для полистирольных доменов блок-сополимера. Отличие в температурах перехода обусловлено существенным вкладом диффузной межфазной границы доменов блок-сополимеров, которая

появляется при уменьшении длины полистирольного блока ниже примерно 20000 [1].

Детальное исследование влияния смешения полистирола и полиизопрена с двухблочными сополимерами СИ на морфологию образующейся смеси проведено Каваи с сотр. [2]. Их результаты, полученные на пленках, которые были приготовлены из раствора в общем растворителе, схематически показаны на рис. 18.2. Эти результаты относятся к случаю, когда молекулярный вес гомополимера был того же порядка

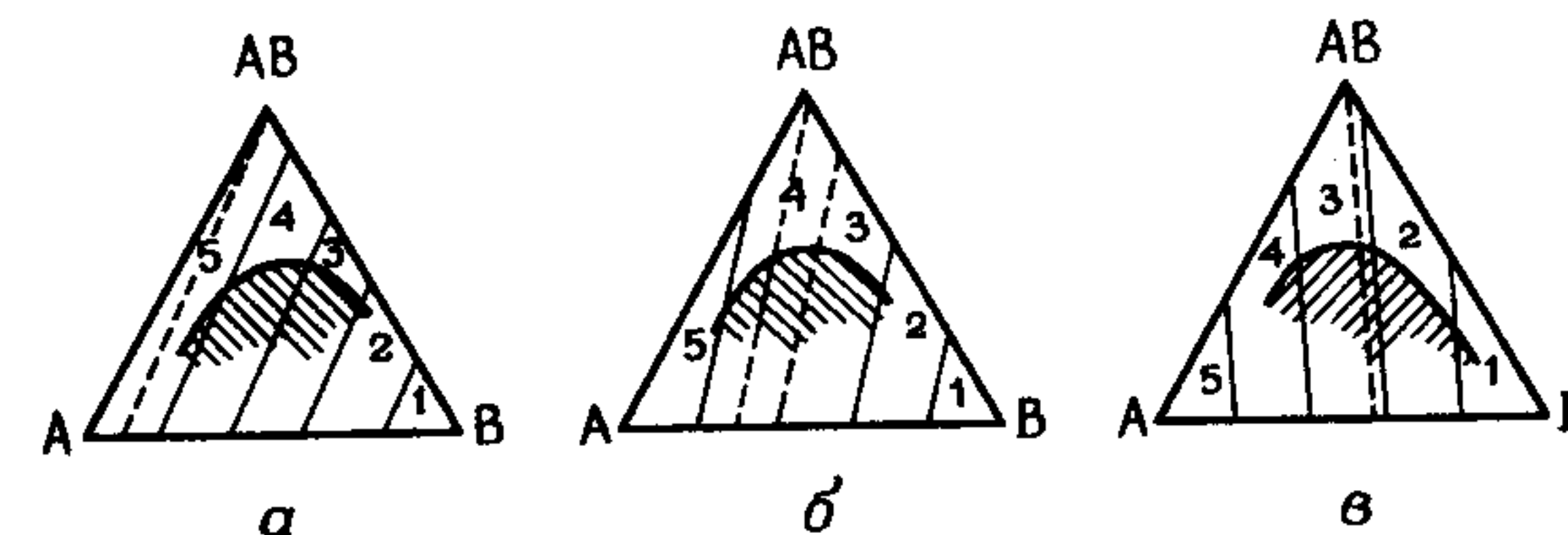


Рис. 18.2. Фазовые диаграммы, иллюстрирующие образование доменов из раствора в общем растворителе блок-сополимера АВ и гомополимеров А и В [2].

1 — сферы А в матрице В; 2 — стержни А в матрице В; 3 — чередующиеся ламели А и В; 4 — стержни В в матрице А; 5 — сферы В в матрице А.

Сплошными линиями указаны границы существования доменов различной формы. Штриховые линии характеризуют состав блок-сополимера.

или меньше, чем молекулярный вес соответствующего блока блок-сополимера. Следует отметить, что морфология, соответствующая рис. 18.2,а, представляет собой сферы блока В, диспергированные в матрице А. Добавка гомополимера А сопровождается его растворением в матрице. Увеличивая содержание гомополимера В в смеси, можно пройти всю гамму морфологических изменений. Такой переход к стержнеобразной и ламелярной морфологии показан на рис. 18.2,б, и в. Устойчивая морфология тройных смесей достигается только для составов, лежащих вне заштрихованных областей внутри треугольников. В этой области домены каждого из блоков растворяют соответствующие гомополимеры, а несовместимые гомополимеры не могут разделиться на макрофазы. Таким образом, блок-сополимер является своего рода эмульгатором. Внутри заштрихованной области диаграмм блок-сополимера уже оказывается недостаточно для предотвращения разделения компонентов А и В на домены макроскопических размеров.

Эксперименты Брэдфорда [3] по смешению СБ- и СБС-блок-сополимеров с полистиролом подтверждают общую картину, характерную для двухблочных сополимеров и отраженную на рис. 18.2. Однако для СБС-блок-сополимера с содержанием стирола 53% даже добавкой 99% низкомолекулярного полистирола не удастся достичь образования полибутадиеновых доменов сферической формы. Вместо них наблюдается образование лентоподобных структур, представляющих, по-видимому, остатки полистирольных ламелей. На основании этих результатов был сделан вывод, что часто морфологию блок-сополимера и его смесей



удаётся предсказать вполне надёжно, в то время как в других случаях образующаяся морфология является совершенно непредсказуемой.

В том случае, когда молекулярные веса гомополимеров значительно превышают молекулярные веса соответствующих блоков, морфология смеси решающим образом зависит от того, какой из блоков блок-сополимера образует непрерывную фазу-матрицу. Так, если матрицей является блок А, гомополимер А растворяется в ней, даже если их молекулярные веса сильно различаются. Однако гомополимер В большого молекулярного веса не будет растворяться в дискретных доменах этого же блок-сополимера, как это видно из рис. 18.1.

Влияние на динамические вязкоупругие свойства смешения полибутадиена с бутадиен-стирольным блок-сополимером, в котором непрерывной является бутадиеновая фаза, было исследовано Роллманом и Краусом [4]. Исследованный блок-сополимер представлял собой  $(AB)_x$ -тип блок-сополимеров, в котором содержание стирола составляло 20%,  $3 < x < 4$  и  $\bar{M}_w = 190\,000$ . Микроструктура цепей добавляемых гомополимеров полибутадиена была идентична микроструктуре цепи блоков В, а их молекулярный вес варьировался от 10 000 до 634 000. Наиболее обогащенная гомополимером смесь содержала 1 вес. ч. гомополимера на 2 вес. ч. блок-сополимера. Морфология всех исследованных смесей характеризовалась сферическими доменами полистирола, расположенными в непрерывной бутадиеновой матрице. Как и предполагалось, температура стеклования полибутадиена была одной и той же для всех смесей. Интересные особенности наблюдали для вязкоупругих свойств смесей в области температур между двумя температурами стеклования блоков, где большое влияние на вязкоупругие свойства оказывает топология полибутадиеновой сетки. Добавляемые макромолекулы гомополимера могут свободно перемещаться сквозь сетку и обтекать полистирольные домены подобно тому, как это наблюдается для молекул, введенных в химически сшитые полимеры [5, 6]. Подвижность таких систем была теоретически рассмотрена Де Женем [7], который показал, что движение молекул подобно движению змеи. Эта подвижность приводит к появлению вторичного максимума потерь, положение которого на частотной шкале, согласно теории, должно быть пропорционально  $M^{-3}$ . Если измерения проводятся при постоянной частоте, то обычно эти вторичные максимумы на температурной зависимости  $G''$  или  $\text{tg} \delta$  завуалированы пиками потерь, соответствующими стеклованию полистирольных доменов, за исключением тех случаев, когда  $M$  мал. Однако существование этих максимумов и их положение на частотной шкале может быть выявлено путем совместного рассмотрения данных динамических измерений и данных по релаксации напряжения при 25°C, на основании которых можно определить динамические модули. Положение этих максимумов хорошо согласуется с теоретическим предсказанием Де Жена для случая статистического огибания макромолекулами фиксированных препятствий. Зависимость  $\text{tg} \delta$  от приведенной частоты показана на рис. 18.3.

Добавка небольших количеств бутадиен-стирольных блок-сополимеров к гомополистиролу в общем случае не приводит к каким-либо существенным последствиям, и на температурной зависимости механических потерь при низких температурах наблюдается максимум, свидетельствующий о существовании в таких системах дискретных доменов полибутадиена [8].

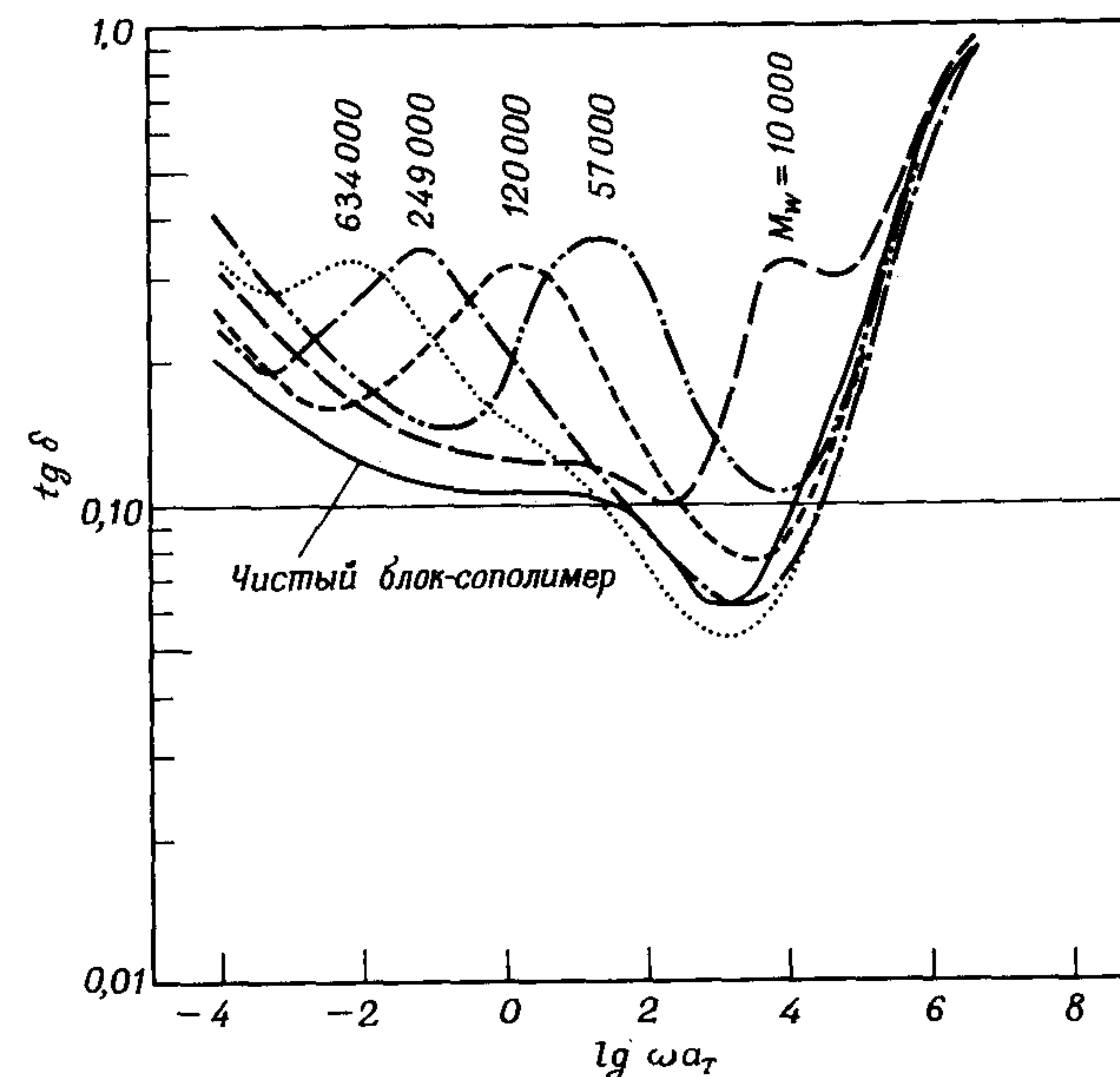


Рис. 18.3. Зависимость тангенса угла механических потерь от приведенной частоты для смесей (1:2) полибутадиенов различного молекулярного веса (указаны у кривых) и бутадиен-стирольного блок-сополимера [4]. Данные приведены к температуре 25°C. Частота  $\omega$  вторичного максимума потерь изменяется пропорционально  $M^{-3}$ .

Мак-Интайр и Компос-Лопец [9] исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния морфологию смесей полистирола молекулярного веса 15 000 с блок-сополимером СИС состава 10–80–10 и общего молекулярного веса 137 000. Однозначных выводов относительно возникающей в таких системах морфологии сделать не удалось. Влияние условий получения образцов и термической предыстории на свойства смеси трехблочного сополимера СБС с полистиролом низкого молекулярного веса описано Харпелом и Уилкесом [10].

Несмотря на близкие значения параметров растворимости, высокомолекулярный полистирол и поли- $\alpha$ -метилстирол не образуют совместимых смесей, в то время как блок-сополимеры стирола и  $\alpha$ -метилстирола (СМС) дают однофазные системы [11]. Робисон и др. [12]



обнаружили, что некоторые смеси двухблочного сополимера СМС совместимы с полистиролом, в то время как другие — несовместимы. Смеси же СМС с поли- $\alpha$ -метилстиролом являются совместимыми. В недавно проведенном исследовании Хансен и Шен [13] установили, что трехблочные сополимеры СМСС и МССМС обычно образуют однофазные системы при смешении с каждым из гомополимеров. Исключением являлся лишь случай, когда блок-сополимер МССМС с длиной блоков 15 000–70 000–15 000 был несовместим с гомополимером  $\alpha$ -метилстирола молекулярного веса 160 000. Близкие значения параметров растворимости этих систем делают их очень чувствительными к различию в величинах этих параметров, поэтому предсказать совместимость в таких смесях очень трудно.

### Б. Случай 2: химический состав добавляемого полимера отличается от любого из блоков блок-сополимера

В большинстве исследованных до настоящего времени смесей блок-сополимеров с полимером, отличающимся по химической структуре от структуры любого из блоков блок-сополимера, наблюдалось образование трехфазных систем. Свойства некоторых из таких смесей показаны на рис. 18.4. В смесях двойного бутадиен-стирольного блок-сополимера, содержащего 25% стирола, с натуральным каучуком, полихлоропреном и ЭПД (тройной сополимер этилен—пропилен—диен) при соотношении 30:70 наблюдалась температура стеклования полибутадиена и полистирола. Естественно, что в смесях с близкими температурами стеклования компонентов, как, например, у натурального каучука и полибутадиена, разрешения отдельных пиков не было.

Робисон и др. [12] исследовали редкий случай, когда однофазный блок-сополимер, представляющий собой совместимую систему, смешивали с гомополимером, который также обладал способностью совмещаться с одним, а возможно, и с двумя блоками блок-сополимера. Таковыми смесями являются смеси блок-сополимера полистирол—поли- $\alpha$ -метилстирол с поли-2,6-диметил-1,4-фениленовым эфиром. На основании исследования динамических механических свойств был сделан вывод о том, что эти системы однофазны.

Для получения адгезивов и герметиков в каучукоподобные блок-сополимеры типа СБС или СИС часто вводят низкомолекулярные углеводороды и другие смолы [15, 16]. Вследствие низкого молекулярного веса такие смолы часто совместимы с каким-либо из блоков блок-сополимера. Смолы, совместимые с центральным диеновым блоком, обычно обладают хорошей схватывающей (склеивающей) способностью (см. ниже). Они придают полидиеновой матрице эластичность, однако температура стеклования матрицы при этом повышается из-за более высокой температуры стеклования смолы (рис. 18.5). Предполагается, что это явление лежит в основе хорошего схватывания таких смесей [17].

Рис. 18.4. Зависимость тангенса угла механических потерь (частота 35 Гц) от температуры для смесей, состоящих из 30 вес. ч. бутадиен-стирольного блок-сополимера (25% стирола) и 70 вес. ч. другого каучука [14]. Кривые смещены относительно друг друга на один порядок.

1) ЭПД—СБ; 2) неопрен—СБ; 3) НК—СБ.

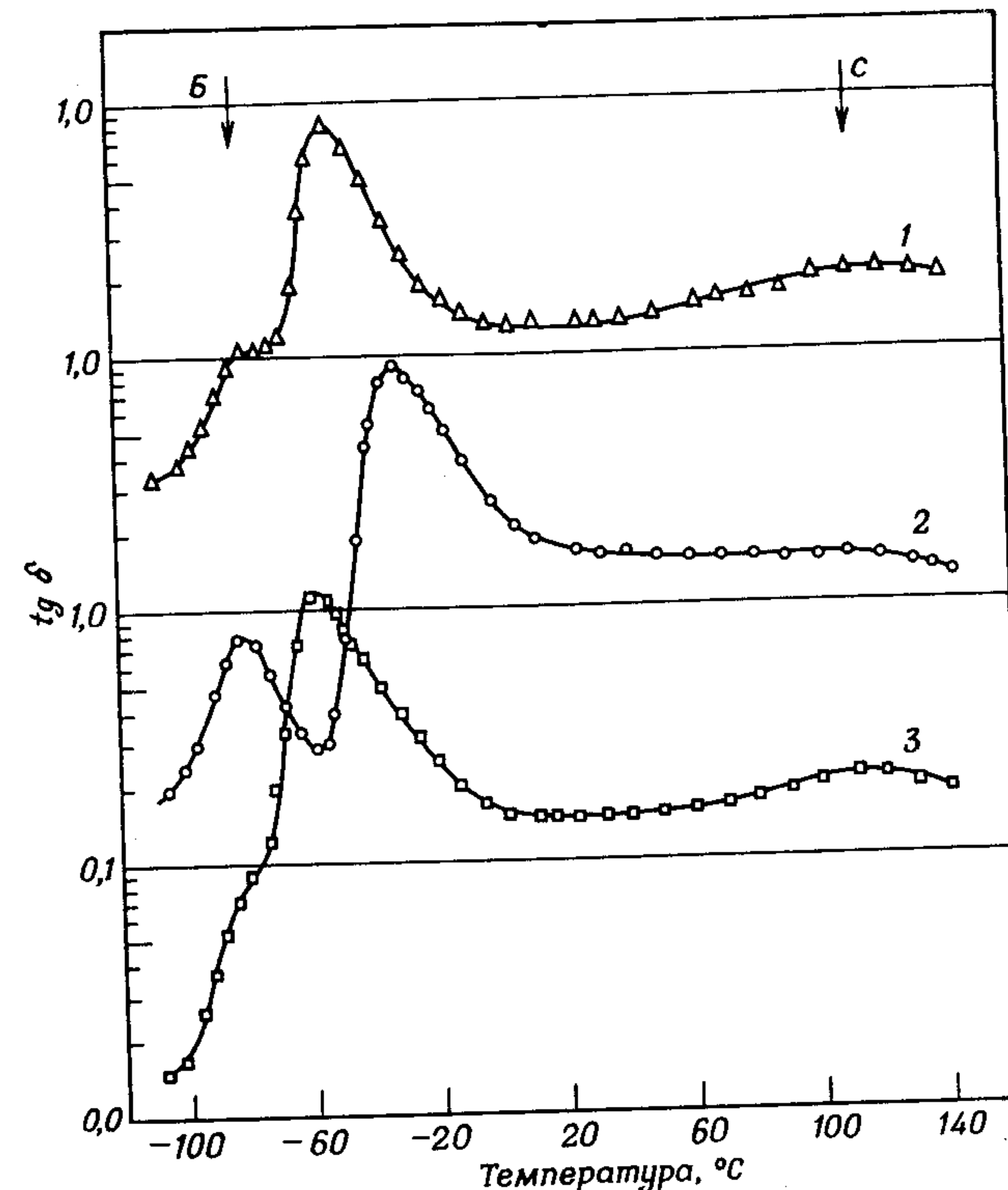
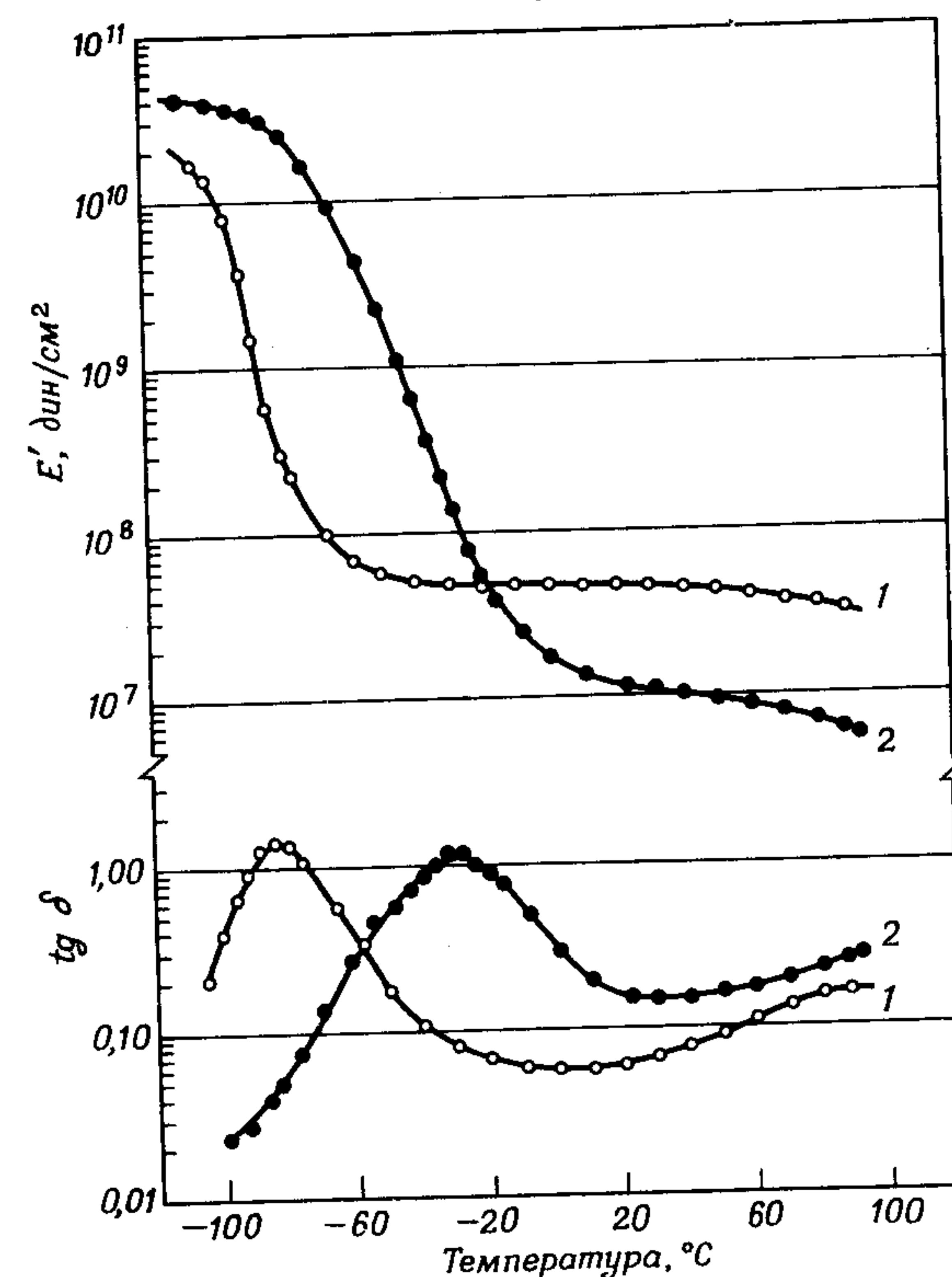


Рис. 18.5. Зависимость модуля упругости и тангенса угла механических потерь (частота 35 Гц) от температуры для смеси (3:4) радиального бутадиен-стирольного блок-сополимера состава 20:80 с низкомолекулярной смолой, совместимой с полибутадиеном.

1 — чистый блок-сополимер; 2 — смесь.





Смолы, растворимые в полистироле, не обладают хорошей схватывающей способностью, однако они могут повышать температуру стеклования твердой фазы, улучшая свойства смеси при повышенных температурах.

## В. Некоторые общие замечания относительно морфологии и физических свойств смесей

Свойства смеси блок-сополимера с гомополимером или статистическим сополимером определяются той фазой, которая становится после смешения непрерывной. Например, полистирол, содержащий небольшое количество тройного блок-сополимера СБС, по-прежнему остается жестким пластиком, хотя и с более низким модулем и с более высокой гибкостью. Однако произойдет ли при этом улучшение его прочностных свойств, таких, как ударопрочность, в значительной мере зависит от размера и формы каучуковых включений, молекулярного веса блоков, от дополнительного сшивания каучуковых включений и других деталей. В то же время небольшие добавки блок-сополимера СБС усиливают каучук вследствие наличия полистирольных доменов. И в этом случае прочностные свойства определяются тонкими структурными характеристиками.

Механическое поведение смесей, в которых обе фазы непрерывны и образуют, например, длинные цилиндры или стержни, чередующиеся ламелярные структуры или более сложную морфологию, оказывается обычно более сложным. Рассмотрим сначала в качестве примера такую смесь бутadiен-стирольного блок-сополимера с каждым из гомополимеров, для которой характерна цилиндрическая (полистирольные цилиндры в каучукоподобной матрице) или ламелярная морфология. Если каучуковую фазу в такой смеси не сшить дополнительно химическими способами, ее механические свойства будут очень низкими. Если же в такой смеси используют не двойной, а тройной блок-сополимер СБС, то ее прочностные свойства во многом напоминают свойства самого блок-сополимера. Высокая прочность такого блок-сополимера определяется тем, что полибутadiеновая матрица оказывается связанной в бесконечную сетку полистирольными доменами, которые одновременно являются мелкодисперсным наполнителем. При растяжении такой смеси или чистого блок-сополимера полистирольные цилиндры или ламели разрушаются. Это разрушение сопровождается образованием шейки и ориентацией, а дальше материал ведет себя вплоть до разрушения подобно каучукам.

Другим очевидным следствием цилиндрической или ламелярной морфологии является наличие механической анизотропии в таких системах. Часто значительная анизотропия возникает в процессе литьевого формования и легко обнаруживается при изучении поведения в области небольших деформаций. Разрушение исходных доменов при больших деформациях сводит начальную ориентацию и анизотропию к минимуму.

Композиты с непрерывной пластиковой матрицей и со стержневыми каучуковыми включениями характеризуются значительно меньшей анизотропией. Количественные исследования механических свойств таких композитов обобщены в гл. 8 тома 1.

## III. ПРИМЕНЕНИЯ И СВОЙСТВА

Ниже детально рассматриваются некоторые области применения полимерных смесей, в которых одним из компонентов является блок-сополимер. Это рассмотрение не претендует на исчерпывающий обзор возможных применений таких полимерных смесей, и в нем сделана попытка проиллюстрировать как обычные, так и необычные области применения, которые, как можно надеяться, подскажут читателям дальнейшие пути использования блок-сополимеров для создания композиционных материалов с необходимыми свойствами.

### А. Модификация стеклообразных и частично кристаллических пластиков блок-сополимерами

Известны два способа придания ударной прочности хрупким пластикам введением в них каучуковых включений. Наиболее простой путь — механическое смешение каучука с пластиком. В общем случае такой процесс приводит к созданию материалов низкого качества, и потому фактически все большие по объему промышленные производства ударопрочных пластиков, таких, как ударопрочный полистирол и АБС-пластики, используют привитую сополимеризацию (гл. 12—14). Добавки блок-сополимеров дают третью возможность в этом направлении, и этот способ обладает многими преимуществами, присущими методу привитой сополимеризации.

Рисс и сотр. [18] изучили тройную систему полистирол — полиизопрен — двойной сополимер СИ. Им удавалось получить ударопрочные композиции на основе как двойных, так и тройных смесей. Наилучшие результаты достигались в тех случаях, когда смесь включала блок-сополимер высокого молекулярного веса с содержанием стирола около 40%. Значительное увеличение ударной прочности полистирола (по сравнению со смесью полистирола с полиизопреном) происходит лишь при введении в него большого количества блок-сополимера. Некоторые из полученных в этой работе результатов приведены в табл. 18.1. Никаких других механических свойств, кроме твердости, которая во всех случаях превышала 80° по Шору, в этой работе не приведено. Была сделана попытка установить корреляцию между ударной прочностью и морфологией, о которой судили по фазово-контрастным оптическим микрофотографиям. Авторы пришли к выводу, что в этих системах имеются области, в которых компоненты совместимы. Однако все данные электронной микроскопии и динамических механических измерений, имеющиеся в настоящее время относительно таких систем, свидетельствуют



о том, что эти так называемые «совместимые» системы в действительности несомненно двухфазны и отличаются от «несовместимых» только размером и формой доменов.

Чайлдерс и др. [8, 19] исследовали смеси бутadiен-стирольных блок-сополимеров с полистиролом, содержащие и не содержащие перекись

Таблица 18.1

Ударная прочность двойных и тройных смесей [18]

ПС <sup>а</sup>	ПИ <sup>б</sup>	СИ-блок <sup>в</sup>	Ударная прочность (по Шарпи)
100,0	0	0	0,4
82,5	17,5	0	1,9
80	10	10	2,5
72,5	0	27,5	> 5,0
75	25	0	1,6
67,5	16,25	16,25	2,9
55	0	45	> 5,0

<sup>а</sup>  $\bar{M}_w = 165\,000$ .

<sup>б</sup>  $\bar{M}_w = 160\,000$ .

<sup>в</sup>  $\bar{M}_w = 475\,000$ , 38,8% стирола.

дикумила, которая вводилась для вулканизации каучуковых образований. Изучены следующие блок-сополимеры: СБ, СБС, (СБ)<sub>х</sub> и С:СБ (последнее обозначение относится к двухблочному сополимеру, содержащему блоки чистого полистирола и блоки бутadiен-стирольного статистического сополимера). Некоторые результаты для смеси состава 1:3 блок-сополимера с 25%-ным содержанием стирола и полистирола приведены в табл. 18.2. Из этих данных видно, что введение любого блок-сополимера увеличивает ударную прочность в значительно большей степени, чем введение полибутадиена или статистического сополимера. Вулканизация каучуковой фазы эффективна во всех случаях, особенно для такого показателя, как разрывная прочность смесей, содержащих блок-сополимер.

Молекулярный вес полистирольных блоков в исследованных блок-сополимерах был 18000 и выше. Если же молекулярный вес полистирольных блоков составлял 8000—9000, то ударная прочность резко снижалась. Не вызывает, по-видимому, сомнения тот факт, что связанные с каучуковыми включениями стирольные блоки служат своего рода сшивками с полистирольной матрицей, выполняя ту же роль, которую играют привитые цепи в обычном ударопрочном полистироле или в АБС-пластиках.

Смеси полистирола с тройными блок-сополимерами СБС исследовали также Дюрст и др. [20]. Путем тщательной оптимизации состава смеси композиции с прекрасными свойствами были получены даже без использования перекиси.

Поли-ε-капролактон характеризуется удивительно большой сте-

Таблица 18.2

Смеси <sup>а</sup>) полистирола с бутadiен-стирольными блок-сополимерами [8]

Каучук	Добавка перекиси дикумила, %	Индекс расплава (5 кГ, 200°C)	Прочность по Изоду, кГ·см/см	Модуль изгиба, кГ/см <sup>2</sup>	Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %
Полибутадиен	0	4,5	2,16	15 100	165	3
	0,1	0,6	4,32	14 900	162	6
Статистический сополимер	0	7,2	3,25	15 100	149	2
	0,1	0,8	6,5	15 700	175	21
С:БС-блок-сополимер (20% блоков С)	0	2,8	20,5	14 300	125	4
	0,1	1,1	23,2	16 200	224	47
БС-блок-сополимер	0	—	—	—	—	—
	0,1	0,8	22,7	17 000	253	54
СБС-блок-сополимер	0	0,8	19,4	17 200	207	15
	0,1	1,1	21,6	17 500	252	32
(СБ) <sub>х</sub> -блок-сополимер	0	2,3	15,7	17 500	164	12
	0,1	1,7	24,8	19 200	242	7

<sup>а</sup>) Все сополимеры содержат 25% стирола. Состав смеси ПС—каучук 3:1.

пенью совместимости с другими полимерами (см. гл. 22), включая некоторые статистические сополимеры стирола и акрилонитрила (САН-смолы). Путем смешения САН с блок-сополимерами стирола, бутadiена и ε-капролактона Чайлдерс и Кларк [21] приготовили системы, очень походящие на АБС-пластики, полученные из латексов привитой сополимеризацией (табл. 18.3). Снижая содержание блок-сополимера в смеси, можно увеличить текучесть расплава, модуль и разрывную прочность, однако ударная прочность при этом снижается.

Таблица 18.3

Смеси стирол-акрилонитрильного сополимера с блок-сополимерами, содержащими последовательности поли-ε-капролактона [21]

	С—Б—ПКЛ	(С:Б) <sup>а</sup> —ПКЛ
Содержание блок-сополимера в смеси, %	22,5	25
Добавка перекиси дикумила, %	0,1	0,1
Индекс расплава (5 кГ, 200°C)	0,3	0,4
Прочность по Изоду образца с надрезом, кГ·см/см	60	81
Модуль изгиба, кГ/см <sup>2</sup>	20 800	17 800
Прочность на растяжение, кг/см <sup>2</sup>	393	322
Разрывное удлинение, %	57	79

<sup>а</sup>) (С:Б) представляет собой блок статистического сополимера.



Введение блок-сополимера СБС при получении ударопрочного полистирола (УПС) обычным способом прививки описано в работе Булла и Холдена [22]. Было достигнуто увеличение ударной прочности, однако модуль и твердость при этом снизились. При использовании тройной смеси — УПС, полистирол и СБС-блок-сополимер — ударную прочность удалось повысить, не снизив при этом модуля упругости УПС. Для смеси состава 40—60—15 ударная прочность по Изоду была выше на 64% по сравнению с прочностью обычного УПС при одинаковом значении модуля.

Некоторые данные, полученные Буллом и Холденом [22] при изучении модификации полипропилена СБС-блок-сополимером, содержащим

Таблица 18.4

Смеси полипропилена с СБС-блок-сополимером [22]

Содержание полипропилена, %	100	90	80
Содержание СБС-блок-сополимера, %	0	10	20
Ударная прочность (падающий вес). кДж/м при 23°C	2,5	5,8	Не разрушается
при -29°C	<0,8	1,1	6,4
Модуль изгиба, МПа	1310	1110	890
Твердость по Роквеллу, шкала А	98	87	71

30% стирола, приведены в табл. 18.4. Эти результаты типичны для смесей стирол-диеновых блок-сополимеров с полиолефинами. Исследования автора этой главы свидетельствуют о том, что ни полистирольный, ни полибутадиеновый блоки несовместимы ни с полипропиленом, ни с полиэтиленом. Даже небольшие добавки СБС-блок-сополимера в полиэтилен низкой плотности (<10%) резко повышали его стойкость к образованию трещин под действием напряжений [22].

Увеличивается применение линейных тройных или разветвленных полиблочных стирол-диеновых сополимеров в производстве полиэтиленовой пленки. Введение 5—20% блок-сополимера существенно улучшает износостойкость и стойкость к ударным растягивающим нагрузкам. Описано также применение для этих целей и двойных блок-сополимеров [22a].

## Б. Смешение термоэластопластов с другими полимерами

Смеси термоэластопластов типа СБС, СИС и подобных блок-сополимеров с другими полимерами часто используют на практике. Почти во всех случаях важным фактором является стоимость таких материалов, поскольку блок-сополимеры дороже, чем другие компоненты смеси. Однако не менее важна также возможность получения комплекса необходимых физических свойств.

Наиболее широко используемый полимер в смесях с СБС- и (СБ)<sub>x</sub>-термоэластопластами, несомненно, полистирол. Считается, что полистирол увеличивает жесткость и твердость. Большинство промышленных марок полистирола увеличивает также текучесть расплава. Важным применением таких смесей является получение из них литых подошв для обуви. В такие композиции дополнительно вводится значительное количество пластифицирующих масел и наполнителей, а также

Таблица 18.5

Состав некоторых композиций на основе смесей бутадиен-стирольного эластомерного блок-сополимера (термоэластопласта) с другими полимерами [23]

Композиция	Состав для различных целей, вес. ч.			
	литые подошвы обуви	экструдированные заготовки	шланги, тубинги	озоностойкая композиция для экструзии или литья
Блок-сополимер	150 <sup>a</sup>	100 <sup>b</sup>	100 <sup>b</sup>	150 <sup>a</sup>
Полистирол	80	—	40	40
Полиэтилен	—	5	—	—
Полиинден	—	—	20	—
ЭПД-каучук	—	—	—	20
Твердая глина	50	40	—	80
Карбонат кальция	50	—	120	—
Двуокись титана	10	—	5	—
Сажа	—	—	—	5
Окись железа	—	2	—	—
Нафтенное масло	80	—	80	50
Стеариновая кислота	3	—	3	3
Канифоль	—	20	—	—
Парафин	—	—	—	6

<sup>a</sup> Бутадиен-стирольный термоэластопласт (40% стирола) с добавкой 50 вес. ч. нафтенного масла.  
<sup>b</sup> Бутадиен-стирольный термоэластопласт (40% стирола).  
<sup>c</sup> Бутадиен-стирольный термоэластопласт (30% стирола).

других технологических добавок [23]. Такие композиции литьем под давлением соединяют непосредственно с верхом обуви (например, обуви для игры в теннис). Очень важным преимуществом таких композиций по сравнению с обычно используемыми СБР и высокостирольными композициями (и те и другие относятся к статистическим сополимерам) является их улучшенная эластичность при низких температурах, обусловленная очень низкой температурой стеклования (—98°C) центральных полибутадиеновых блоков, без потери твердости при повышенных температурах. При этом, конечно, необходимо проводить вулканизацию, а отработанные изделия могут быть подвергнуты вторичной переработке. Полистирольные смеси используют также для экструзии таких изделий, как трубки и гибкие шланги.

В бутадиен-стирольные термоэластопласты иногда добавляют небольшие количества полиэтилена. Это повышает твердость и устойчи-



вость к абразивному износу [23] и часто придает смеси гляцевитость [16]. Сообщалось [23] о том, что введение в термоэластопласты инденоксовой смолы повышает долговечность при изгибе, а добавки кумарон-инденоксовых смол увеличивают разрывную прочность при повышенных температурах. Полагают [15], что этот последний эффект обусловлен совместимостью этих смол с полистирольными доменами блок-сополимера.

Введение в бутадиен-стирольные термоэластопласты этилен-пропиленовых сополимеров или тройных сополимеров с небольшим содержанием ненасыщенного сомономеров придает термоэластопластам озоностойкость [23]. Такой же эффект наблюдается и при введении в термоэластопласты сополимеров этилена с винилацетатом [16]. Подобные функции этилен-пропиленовый каучук и ЭПД выполняют и при введении их в другие ненасыщенные эластомеры, причем обычно вводимые количества составляют 20—25% (см. гл. 19).

Некоторые конкретные композиции, используемые для описанных выше целей, представлены в табл. 18.5. Более полный анализ их свойств и возможностей можно найти в работе [23].

## В. Адгезивы на основе блок-сополимеров

Одним из принципиальных преимуществ СБС, СИС и аналогичных блок-сополимеров при создании адгезивов, способных плавиться при нагревании и чувствительных к давлению, является их нетекучесть при обычной температуре. Ниже температуры стеклования полистирольных доменов вязкое течение может происходить только с разрушением доменной структуры. При таком течении отдельные блоки полистирола вырываются из полистирольных доменов и присоединяются к другим полистирольным доменам. Обратимая ползучесть не имеет существенного значения для адгезивов: например, для перемещения на 1 мм ленты со слоем адгезива толщиной 0,002 см необходима сдвиговая деформация, равная 50, что несравненно больше обратимой деформации ползучести адгезива. Такое свойство адгезивов, как схватывание (склеивание), легко может быть достигнуто введением в них клеящих смол, являющихся также эффективными компонентами для каучукоподобных гомополимеров или статистических сополимеров, например натурального каучука или статистического бутадиен-стирольного сополимера.

Далквист [24] показал, что для образования хорошего сцепления нужно, чтобы полный контакт адгезива с микроскопически грубой поверхностью субстрата достигался в течение времени, необходимого для образования связи, т.е. в пределах 1 с. Такие условия обычно осуществляются в том случае, если 1-секундная податливость адгезива составляет примерно  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/дин или больше. Если податливость ниже  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/дин, то возникают серьезные трудности для образования хорошего контакта. С этой точки зрения наилучшими блок-сополимерами СИС или СБС для получения адгезивов являются блок-сополимеры

с содержанием стирола 30% и менее, лучше всего 15—20%. При большем содержании полистирола в блок-сополимере полистирольные домены начинают сильно агломерировать, что затрудняет их использование в качестве адгезивов при комнатной температуре. Однако блок-сополимеры с содержанием полистирола 30—40% могут быть хорошими адгезивами при повышенных температурах.

Роль клеящих добавок не сводится лишь к увеличению податливости полимера при формировании связи с субстратом. Они увеличивают также модуль и способствуют рассеянию энергии деформации за более короткое время, когда адгезионная связь должна выдерживать большие усилия при высоких скоростях деформирования. Это достигается вследствие повышения температуры стеклования каучуковой матрицы в результате растворения в ней добавки (см. рис. 18.5). Однако избыток клеящей добавки может настолько повысить температуру стеклования (и одновременно модуль), что хороший контакт в этом случае окажется невозможным. Таким образом, в любом адгезиве должно быть оптимальное содержание клеящей добавки. Обычно этот оптимум для блок-сополимеров как СИС, так и СБС лежит в области 100 вес.ч.

В качестве клеящих добавок в блок-сополимеры используют поли-терпены и частично или полностью гидрированные эфиры глицерола и канифольной кислоты. Они совместимы с центральными диеновыми блоками, хотя из этого правила имеются и исключения [25]. С полистирольными блоками совместим поли- $\alpha$ -метилстирол, сополимеры стирола с  $\alpha$ -винилтолуолом, кумарон-инденоксовые и другие смолы [15,16]. Хотя эти последние добавки не обладают клеящей способностью, их часто добавляют в адгезивы для улучшения других свойств, например прочности при повышенных температурах. Обычно в адгезивы вводят и пластификаторы. Однако основными компонентами адгезивов обычно являются блок-сополимеры, клеящие добавки и один или несколько стабилизаторов.

Необходимость удовлетворения таких требований, как хорошая схватывающая способность и высокое сопротивление к необратимым деформациям при окружающей температуре, а также вязкость адгезивов требует определенных компромиссов при выборе блок-сополимеров для них. Так, хорошее сопротивление необратимым деформациям достигается благодаря повышению молекулярного веса полистирола и увеличению его содержания в блок-сополимере, т.е. в результате удлинения полистирольного блока. К сожалению, увеличение молекулярного веса полистирола сопровождается значительным ростом вязкости адгезива, а большое содержание полистирола снижает схватывающую способность адгезива. В связи с этим некоторыми преимуществами обладают блок-сополимеры (СБ)<sub>x</sub> и (СИ)<sub>x</sub> радиальной структуры, поскольку их вязкость при одинаковом молекулярном весе меньше, чем у линейных блок-сополимеров, что позволяет использовать блок-сополимеры более высокого молекулярного веса [26].



### Г. Смеси блок-сополимеров с каучуками

Смеси блок-сополимеров с каучуками находят различное применение. Наиболее целесообразно использовать для этой цели двойной блок-сополимер АВ, например двойной блок-сополимер бутадиена со стиролом при соотношении компонентов 75:25. Поскольку такая смесь в конечном счете подвергается вулканизации, то использование блок-сополимеров типа СБС или (СБ)<sub>х</sub> не дает никакого преимущества. В любом случае бутадиеновые блоки сшиваются с образованием пространственной сетки, строение которой мало зависит от числа блоков в блок-сополимере и потому не оказывает существенного влияния на физические свойства такой смеси.

Вязкость расплава двойного блок-сополимера СБ при фиксированном молекулярном весе и данном содержании стирола значительно больше вязкости статистического сополимера, причем температурный коэффициент вязкости также выше [14]. Это позволяет использовать в качестве модификаторов реологических свойств невулканизованных каучуков только блок-сополимеры относительно малого молекулярного веса ( $\bar{M}_w \approx 10^5$ ). СБ-блок-сополимеры получают полимеризацией с алкиллитиевыми катализаторами, и потому они обладают узким молекулярновесовым распределением, в результате их добавка не приводит к существенному изменению свойств резин. Добавка СБ-блок-сополимеров в ненасыщенные каучуки общего назначения (натуральный каучук, стирол-бутадиеновый каучук) позволяет уменьшить усадку материала при вальцевании, повысить скорости экструдирования, уменьшить разбухание изделия при выходе из формующего инструмента и уменьшить шероховатость поверхности экструдата [14, 27]. Например, было установлено, что добавка 5—10 вес. ч. СБ-блок-сополимера состава 75:25 в натуральный каучук уменьшает усадку изделий из такой смеси с 35 до 10—15%, не ухудшая других свойств. Смеси стирол-бутадиеновых статистических сополимеров с двойными блок-сополимерами обладают прекрасными экструзионными свойствами. При переработке таких смесей литьем под давлением время заполнения пресс-форм может быть существенно уменьшено, что значительно повышает производительность.

Другим интересным свойством СБ-блок-сополимеров, которое можно использовать при разработке смесей блок-сополимеров с каучуками, является их несовместимость с каучуками на молекулярном уровне (см. рис. 17.4). Такие смеси характеризуются большей твердостью при обычных температурах и лучшей эластичностью при низких температурах, о которой уже упоминалось выше. Улучшенная экструдированность и эластичность при низких температурах очень важны в кабельной технологии [14].

Использование СБ-блок-сополимеров не рекомендуется в таких каучуковых смесях, которые предполагается применять для изготовления изделий с низкими характеристиками диссипативных потерь, например

в протекторах и каркасах автомобильных шин. Относительно низкий молекулярный вес блок-сополимера и наличие максимума потерь у доменов полистирола вблизи 100°C служат источниками дополнительных гистерезисных потерь.

### Д. Другие области применения

Интересные и необычные области использования блок-сополимеров в смесях с другими полимерами описаны Шраммом и Бланчардом [28], а также Полом с сотр. [29, 30]. Они установили, что хлорированный суспензионным способом полиэтилен представляет собой блок-сополимер (в том смысле, что атомы хлора располагаются в цепи блоками, а не статистически), и использовали его для утилизации отходов пластмассовых производств. Такие отходы содержат полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ) и полистирол (ПС), однако смеси этих компонентов имеют плохие механические свойства вследствие несовместимости этих полимеров. Хлорированный полиэтилен (ХПЭ) улучшает межфазную адгезию благодаря наличию в нем участков, подобных как ПВХ, так и ПЭ, и, кроме того, он уменьшает размеры фазовых структур. Пластичность и ударная вязкость при этом возрастают, однако модуль и прочность при растяжении снижаются. С практической точки зрения первые два свойства более важны. Хорошие результаты были получены для смесей ПЭ—ПВХ, отходы которых особенно значительны в кабельной промышленности.

Стали выпускаться в промышленном масштабе гидрированные тройные блок-сополимеры СБС, в которых центральный блок представляет собой фактически статистический сополимер этилена и бутена-1 [16]. Такой блок-сополимер обладает значительно большей устойчивостью к окислению и озоностойкостью, что можно использовать при создании каучуковых смесей. Дэвисон и Уэлс [31] изучили смеси таких блок-сополимеров с полипропиленом, модифицированным ненасыщенными карбоновыми кислотами или их солями.

Можно надеяться, что появятся новые области применения смесей блок-сополимеров с другими полимерами. Хотя здесь было рассмотрено использование в смесях только блок-сополимеров, аналогичное поведение должно наблюдаться и при смешении с другими полимерами привитых сополимеров.

## IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смещение блок-сополимеров с другими полимерами позволяет получить материалы с уникальными свойствами. Хотя образующиеся смеси почти всегда многофазные системы, основной принцип использования блок-сополимеров в смесях основан на способности одного из блоков совмещаться с гомополимером или статистическим сополимером. Наиболее широко в настоящее время в смесях с другими полиме-



рами используются стирол(С)-диеновые (Д) блок-сополимеры типа СД, СДС или радиальные (СД)<sub>х</sub>. Они применяются для модификации хрупких пластиков, особенно полистирола, для придания ударной прочности и улучшения прочности на раздир и стойкости к ударным растягивающим нагрузкам полиолефиновым пленкам. Добавки небольших количеств блок-сополимеров в каучуки улучшают их перерабатываемость, увеличивают их жесткость и придают им определенную эластичность при низких температурах. В тех случаях, когда блок-сополимер является основным компонентом смеси, к нему добавляют низкомолекулярные смолы, такие, например, как клеящие добавки в адгезивах, или высокомолекулярные полимеры. Особенно широко используются смеси бутадиен-стирольных термоэластопластов с полистиролом для изготовления подошв обуви.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kraus G., Rollmann K. W., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **14**, 1133 (1976).
2. Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H., in: "Block Polymers", S. L. Aggarwal, ed., Plenum, New York, 1970, p. 73.
3. Bradford E. B., in: "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Polymers", G. E. Molau, ed. Plenum, New York, 1971, pp. 29—31.
4. Kraus G., Rollmann K. W., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **15**, 385 (1977).
5. Kramer O., Greco R., Neira R. A., Ferry J. D., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **12**, 2361 (1974).
6. Kramer O., Greco R., Ferry J. D., McDonel E. T., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **13**, 1075 (1975).
7. de Gennes P. G., J. Chem. Phys., **55**, 572 (1971).
8. Childers C. W., Kraus G., Gruver J. T., Clark E., in: "Colloidal and Morphological Behavior in Block and Graft Polymers", G. E. Molau, ed., Plenum, New York, 1971, pp. 193—207.
9. McIntyre D., Campos-Lopez E., in: "Block Polymers", S. L. Aggarwal, ed., Plenum, New York, 1970, p. 29.
10. Harpell G. A., Wilkes C. E., in: "Block Polymers", S. L. Aggarwal, ed., Plenum, New York, 1970, pp. 31—41.
11. Baer M., J. Polym. Sci., A **2**, 417 (1964).
12. Robeson L. M., Matzner M., Fetters L. J., McGrath J. E., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1973, pp. 281—300.
13. Hansen D. R., Shen M., Macromolecules, **8**, 903 (1975).
14. Kraus G., Railsback H. E., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1973, pp. 241—267.
15. Holden G., in: "Block and Graft Polymerization" R. I. Ceresa ed., Vol. 1, Chapter 6. Wiley, New York, 1973.
16. Holden G., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1973, pp. 269—279.
17. Sherriff M., Knibbs R. W., Langley P. G., J. Appl. Sci., **17**, 3495 (1973).
18. Kohler J., Riess G., Banderet A., Eur. Polym. J., **4**, 173, 187 (1968).
19. Childers C. W., пат. США 3429951 (to Phillips Petroleum Company) 25/II 1969.
20. Durst R. R., Griffith R. M., Urbanic A. J., Van Essen W. J., Amer. Chem. Soc. Organ. Coatings Plast. Div. Prepr., **34** (2), 320 (1974).
21. Childers C. W., Clark E., пат. США 3649716 (to Phillips Petroleum Company), 14/III 1972.
22. Bull A. L., Holden G., paper presented at Amer. Chem. Soc. Rubber Division meeting, Minneapolis, Minnesota IY 1976.

- 22a. Asai H., Wada A., япон. пат. 7376939 (to Nippon Zeon Ltd.), 16/X 1973.
23. Haws J. R., Middebrok T. C., Rubber World, **167** (4), 27 (1973).
24. Dahlquist C. A., in: "Treatise on Adhesion and Adhesives" R. L. Patrick, ed., Dekker, New York, 1969, p. 219.
25. Kraus G., Jones F. B., Marrs O. L., Rollmann K. W., J. Adhesion, **8**, 235 (1977).
26. Marrs O. L., Zelinski R. P., Doss R. C., J. Elastom. Plast., **6**, 246 (1974).
27. Railsback H. E., Porta G., Mater. Plast. Elastom., **35** (1), 63 (1969).
28. Schramm J. N., Blanchard R. R., Tech. Papers, Regional Tech. Conf., Palisades Sect., Soc. Plast. Eng. (October 1970).
29. Paul D. R., Locke C. E., Vinson C. E., Polym. Eng. Sci. **13**, 202 (1973).
30. Locke C. E., Paul D. R., Polym. Eng. Sci., **13**, 308 (1973).
31. Davison S., Wales M., пат. ФРГ 2312752 (to Shell International) 27/IX 1973.



# ПРИМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ В ШИНАХ

Е. Мак-Донел, К. Беренуол, Дж. Эндрюес

E. T. McDonel, K. C. Baranwal, J. C. Andries,  
The B. F. Goodrich Company, Brecksville, Ohio

## I. ВВЕДЕНИЕ

### A. Основы развития шинной промышленности

Индустрия транспортных средств в целом, как известно, не могла бы существовать без промышленности пневматических шин. В 1975 г. на производство шин в Соединенных Штатах Америки было затрачено 64% от всего потребления новых каучуков, при этом было произведено 208,5 млн. штук шин, 95% из которых предназначались для легкового и грузового транспорта[1]. В табл. 19.1 показано потребление в США каучуков, имеющих наиболее важное значение для шинной промышленности. Важность смесей эластомеров становится очевидной, если учесть, что практически все основные конструкционные элементы в шине состоят из смесей двух или более каучуков, перечисленных в таблице.

Таблица 19.1

Потребление новых каучуков в Соединенных Штатах Америки [2, 3]

Каучук	Потребление, тыс. т.	
	1975 г.	1976 г. (прибли- тельная оцен- ка)
Бутадиен-стирольный (БСК)	1158	1325
Натуральный полиизопреновый (НК)	620	740
Синтетический полиизопреновый (СКИ)	62	100
Полибутадиеновый (ПБК)	321	335
Бутилкаучук (БК)	110	140
Этилен-пропиленовый (ЭПК) или тройной этилен-пропиленовый (ТЭПК)	92	100

## Б. Вопросы, рассматриваемые в настоящей главе

Пневматические шины находят широкое применение во многих отраслях промышленности—от авиационной до производства многих сельскохозяйственных машин и велосипедов. В этой главе обсуждаются лишь наиболее важные эксплуатационные характеристики легковых и грузовых шин.

Рассматриваются смеси каучуков, используемые обычно в производстве шин, т.е. смеси, получаемые путем физического смешения в стандартном для технологии резинового производства оборудовании, а не с помощью специальных препаративных методик, применяемых при синтезе привитых и блок-сополимеров.

## В. Эксплуатационные особенности пневматических шин

Для правильной оценки и обоснования требований, предъявляемых к свойствам смесей эластомеров в шинах, рассмотрим, что представляет собой шина. Говоря коротко, шина поддерживает транспортное средство, поглощает энергию его ударов о дорогу, преобразует мощность двигателя в поступательное движение; с помощью шины происходит управление транспортным средством и торможение его. Необходимо, чтобы шина была твердой и эластичной. Конструкции, позволяющие сочетать такие разнообразные требования, рассмотрены в работе [4]. Шина имеет сравнительно тонкостенный корпус с двойной кривизной профиля протектора; она изготавливается из высокомолекулярных текстильных волокон, заключенных в низкомолекулярную каучуковую матрицу. Кроме достаточной жесткости, необходимой для передачи значительных сил в любом направлении, шина должна быть достаточно эластичной, чтобы выдерживать многократные деформации при ее контакте с дорогой во время движения транспортного средства, не испытывая при этом напряжений, превосходящих предел текучести, и не подвергаясь усталостному разрушению.

Обычная шина имеет три основных конструктивных элемента: 1) композицию резин для обеспечения сцепления шины с дорожным покрытием, для удержания воздуха и для изоляции текстильного корда; 2) текстильный корд для придания конструкции жесткости и прочности; 3) стальную бортовую проволоку с резиновым покрытием для связи шины с ободом колеса автомобиля.

На рис. 19.1 схематически показан разрез типичной легковой радиальной бескамерной шины. В каждой детали шины используются смеси эластомеров для достижения лучшего соотношения свойств. Речь идет именно о соотношении свойств, так как обычно стремятся достичь компромисса между противоречивыми требованиями. Например, протектор должен обладать износостойкостью, хорошими фрикционными свойствами, высоким сопротивлением утомляемости, высокой вязкостью при ударе, обеспечивающей повышенное сопротивление разре-



зам, проколам и раздиру. Наряду с этим необходимо, чтобы протектор шин, особенно грузовых, имел низкие гистерезисные потери, поскольку, чем ниже температура, до которой разогревается шина при эксплуатации, тем больше срок ее службы. Композиция для изготовления брекера, т.е. для пропитки высокомодульного корда ограничительного пояса, должна отличаться хорошей адгезией к текстилю, чтобы обеспечить его надежную изоляцию, и высоким модулем для передачи напряжения на

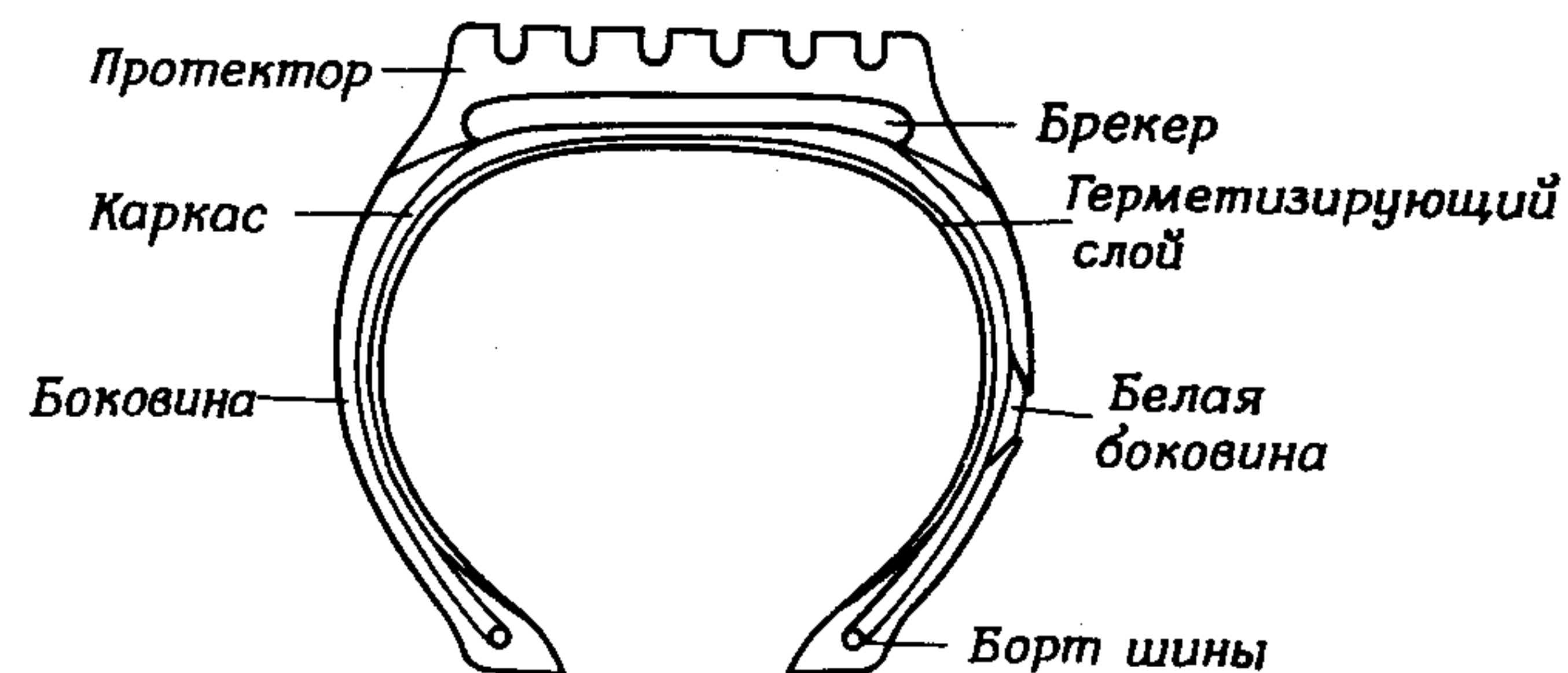


Рис. 19.1. Схематический разрез типичной легкой радиальной бескамерной шины.

текстильные волокна. Композиция для каркаса, т.е. каучук, предназначенный для пропитки текстильных волокон в каркасе, также должна надежно изолировать волокна для сохранения целостности пучков корда при многократных деформациях и иметь при этом низкие гистерезисные потери, отличное сопротивление усталости при многократных деформациях и низкий модуль для согласованной деформации с кордом. Предполагается, что состав для герметизирующего слоя будет обладать хорошей усталостной прочностью при многократных деформациях и минимальной проницаемостью для воздуха, которым наполнена шина. Смеси эластомеров, используемые в полимерной композиции для герметизирующего слоя, обычно подбираются таким образом, чтобы они обладали низкими диффузионными свойствами и минимальной стоимостью. Такие смеси не обсуждаются в этой главе.

К композициям, особенно для боковин, предъявляется требование высокого сопротивления разрушению при многократных деформациях и прорастанию порезов, так как именно боковина подвержена максимальным деформациям изгиба. Необходимо также, чтобы она обладала сопротивлением растрескиванию под влиянием солнечных лучей и атмосферы (например, озона). Особый интерес представляет декоративная белая боковина, так как ее сопротивление озонному растрескиванию может быть увеличено путем получения специальных полимерных смесей, а не более традиционным методом введения химических антиозонантов, которые обычно ухудшают цвет белых композиций.

## Г. Краткий обзор смесей эластомеров в шинах

Использование смесей эластомеров в резиновых композициях для шин позволяет понизить стоимость изделий, облегчить возможность получения шин более сложной конструкции, существенно улучшить свойства композиций.

По этим причинам уже на протяжении многих лет смешивают натуральный каучук и бутадиен-стирольный сополимер. В течение последних пятнадцати лет наблюдается очень быстрый рост использования смесей, одним из компонентов которых является стереорегулярный полибутадиен. Эти смеси обеспечивают увеличение износостойкости и усталостной прочности протектора и улучшение сопротивления порезам и утомлению при многократных деформациях каркаса и боковин шины. В табл. 19.2 приведены наиболее типичные комбинации каучуков, используемые в настоящее время в шинах.

Таблица 19.2

Комбинации эластомеров, используемые в легковых и грузовых шинах

Деталь шины	Легковые шины	Грузовые шины
Протектор	БСК — ПБК	НК <sup>a</sup> — ПБК или БСК — ПБК
Брекер	НК	НК
Каркас	НК — БСК — ПБК	НК — ПБК
Черная боковина	НК — БСК или НК — ПБК	НК — ПБК
Белая боковина	НК — БСК — ТЭПК — БК <sup>b</sup>	—
Герметизирующий слой	НК — БСК или НК — БСК — БК	НК — БК

<sup>a</sup> Может использоваться и синтетический полиизопреновый каучук СИИ.  
<sup>b</sup> Также и галогенированный бутылкаучук.

Уникальным компонентом, используемым при производстве шин, является углеродная сажа. Это особый ингредиент, придающий эластомерным композициям такое свойство, как «усиление», выражающееся в повышении твердости, модуля упругости, сопротивления раздиру и износу. Явление усиления каучука углеродными сажами исчерпывающе изучено [5] и не будет рассматриваться в этой главе. Однако многие свойства композиций каучука зависят от того, как сажа распределена между фазами эластомеров в смесях. Наличие сажи в композициях чрезвычайно затрудняет экспериментальные исследования.

Недавно появился довольно полный обзор, посвященный смесям эластомеров [6], который может служить хорошей основой для анализа литературы в целом.

## II. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ШИНАХ

Для изучения морфологии смесей эластомеров и для идентификации индивидуальных полимеров в смесях используются различные методы



исследования полимеров и их композиций. Ниже обсуждаются наиболее важные из этих методов, в том числе фазово-контрастная и электронная микроскопия, термический анализ, спектроскопия и газовая хроматография продуктов пиролиза.

### А. Микроскопические методы

Оптическая и электронная микроскопия — методы, позволяющие исследовать морфологию смесей эластомеров, т.е. изучать размеры областей индивидуальных фаз и распределение каждого полимерного компонента в смеси, а также поверхности раздела между ними. Проще говоря, микроскопия позволяет нам видеть, какие компоненты содержатся в смеси. Прекрасная обзорная статья, посвященная исключительно вопросам исследования каучуков с помощью микроскопии, написана Крузе [7]. Уолтерс и Кейте [8], исследуя смеси каучуков, использовали фазово-контрастную оптическую микроскопию для идентификации компонентов в смесях натурального полиизопренового каучука (НК), полибутадиенового каучука (ПБК) и бутадиен-стирольного каучука (БСК). Они обнаружили области одного полимера, диспергированного в другом, при этом размеры областей зависели от метода смешения и вязкости полимеров.

Электронная микроскопия более пригодна для изучения морфологии смесей эластомеров, чем оптическая, в связи с тем что при смешении эластомеров иногда образуются дисперсные области очень малых размеров (порядка 0,5 мкм). Гесс с сотр. [9] получил электронные микрофотографии отвержденных смесей НК с БСК и ПБК с хлорбутилкаучуком (С1-БК), имевшие хороший фазовый контраст. Образцы готовили, проводя набухание отвержденных смесей в метилметакрилате, бутилметакрилате и стироле и полимеризуя затем эти мономеры. С полученных твердых образцов делали микротомные срезы для электронной микроскопии. Достаточно высокий фазовый контраст возникал в результате различного набухания компонентов смесей в мономерах. Марш и др. [10, 11] также получили контрастные электронные микрофотографии, используя другую методику набухания, в соответствии с которой набухшие в лигроине образцы наносили кисточкой на подложку и исследовали в растянутом состоянии после испарения растворителя.

Оба рассмотренных метода искажают размеры областей дисперсной фазы, так как вследствие большой разницы в набухании компонентов возникают затруднения в проведении точных пространственных измерений. Смит и Эндрис [12] преодолели эти трудности, превращая композицию эластомеров в твердый образец (аналогичный эбониту) путем отверждения ее в присутствии смеси серы, сульфенамида и стеарата цинка и получая с него затем микротомные срезы. При таком методе приготовления образцов для электронно-микроскопических исследований контраст возникает в результате различной степени отверждения компонентов смеси, в результате чего они приобретают различную плот-

ность по отношению к пучку электронов. Метод контрастирования с помощью тетраоксида осмия, который тем сильнее окрашивает полимер, чем выше его ненасыщенность, также позволяет избежать искажения размеров областей дисперсных фаз. Эндрюс [13] использовал эту методику, исследуя смеси НК — ТЭПК, а Авгеропулос и др. [14] применили ее для изучения смеси ТЭПК — ПБК. Льюис с сотр. [15] смог провести точную идентификацию фаз в смеси БСК — НК, сочетая электронную микроскопию с методом автордиографии.

### Б. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия интенсивно используется для качественного и количественного анализа каучуков, в том числе и смесей эластомеров. Хэмптон [16] опубликовал детальную обзорную статью об исследовании эластомерных систем с помощью инфракрасной спектроскопии. В целом инфракрасная спектроскопия полезна для простой идентификации компонентов, но не дает информации о морфологии смесей.

### В. Термический анализ

Методы термического анализа, такие, как дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), позволяют получить исключительно полезную информацию при исследовании смесей эластомеров. Моррис [17] и Де Деккер [18] применили метод ДТА при исследовании смесей эластомеров и предположили, что кривые ДТА для гетерогенных смесей, характеризующихся наличием дисперсной фазы, являются простой суммой кривых для индивидуальных полимеров, входящих в состав смеси. Гомогенные смеси (отсутствие дисперсной фазы) обнаруживают единственную температуру стеклования ( $T_{ст}$ ), которая либо совпадает с  $T_{ст}$  одного из компонентов смеси, либо находится между  $T_{ст}$  обоих компонентов. Бразье и Никель [19] определили методом ДСК теплоту вулканизации ( $\Delta H_v$ ) смеси НК — ПБК; они изучили влияние соотношения компонентов, концентрации серы и стеариновой кислоты, а также содержания сажи на величину  $\Delta H_v$ . Сиркар и Ламонд [20] использовали ДСК и ТГА наряду с измерениями  $T_{ст}$  для идентификации компонентов в композициях, предназначенных для протектора и черной боковины и содержащих смеси ПБК с НК, СКИ (синтетический полиизопреновый каучук) или БСК. Сиркар и Ламонд применили эти же методы для идентификации всех полимеров в композиции для белой боковины [21, 22] и для идентификации компонентов смеси на основе бутилкаучука и галогенированного бутилкаучука, используемых в составах для герметизирующего слоя [23]. Методом термического анализа Бразье и Никель [19] провели исследование основных компонентов ряда натуральных резиновых смесей.



## Г. Газовая хроматография

Сравнительно недавно Кришен и Такер [24] применили метод газовой хроматографии для анализа продуктов пиролиза в точке Кюри с целью количественного определения эластомерных компонентов в сырых резиновых смесях на основе БСК, ПБК, ТЭПК и НК. Сугики [25] использовал газовую хроматографию продуктов пиролиза в сочетании с методом возбуждения продуктов распада радиочастотами для исследования трехкомпонентных смесей НК, БСК и ПБК.

## Д. Растворимость

Различия в растворимости полимеров в общем растворителе использованы для измерения совместимости компонентов в смеси [26]. Хотя различия в растворимости дают некоторую информацию о совместимости, тем не менее поведение полимерных компонентов в разбавленных растворах отличается от такового при смешивании их в твердом состоянии.

## Е. Ядерный магнитный резонанс

Использование ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изучения вулканизованных наполненных смесей эластомеров ограничено вследствие сильного уширения линий в спектрах. Тем не менее Фуджимото [27] использовал ЯМР в сочетании с другими методами для изучения гетерогенности наполненных эластомерных систем.

# III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ

## А. Смешение латексов полимеров или их растворов

Для получения смесей эластомеров пользуются смешением их латексов, растворов или механическим перемешиванием твердых компонентов. Два первых метода не нашли широкого распространения в практике шинной промышленности, но представляют интерес как дополнительная возможность получения смесей наряду с механическим смешением. Процессы смешения латексов, вопросы экономики получения латексных смесей и их свойства рассмотрены в обзоре [28]. Исследуя смешение латексов, Блэкли [29, 30] проанализировал влияние состава латексных смесей НК—БСК на их вязкость и механическую стабильность. В настоящее время установлено, что смешение латексов не улучшает свойства смесей для шин в большей степени, чем при других методах смешения, тем не менее в работе [31] установлено, что в латексных смесях ПБК с БСК или НК наблюдается более равномерное распределение сажи ISAF.

При смешении растворов вследствие высокой подвижности макромолекул до испарения растворителя компоненты легко разделяются

и образуют макрорегетерогенную морфологию с крупными областями дисперсного полимера. Уолтерс и Кейте [8] смешивали БСК с НК и ПБК с НК в виде 5%-ных растворов в бензоле, испаряли растворитель и исследовали морфологию смесей методом фазово-контрастной микроскопии. Получающаяся полимерная смесь состояла из больших изолированных плоских областей БСК или ПБК, размеры которых составляли около 400 мкм, окруженных непрерывной фазой НК. Как будет показано ниже, эти дисперсные области намного крупнее аналогичных образований, получаемых при механическом смешении. Замена растворителя или изменение концентрации раствора практически не оказывали влияния на морфологию. Гардинер [32] исследовал смеси, содержавшие различные количества НК, БСК, ПБК, ТЭПК и БК, которые получал путем смешения их растворов в толуоле. Методом фазово-контрастной микроскопии он обнаружил дисперсные области размером 1—100 мкм и предположил, что, чем меньше разница между критическими поверхностными натяжениями, параметрами растворимости и параметрами взаимодействия с растворителем полимеров, образующих смесь, тем меньше должны быть размеры областей. Шундо и др. [33] приготовили смеси НК с БСК совместным высаживанием их из общего растворителя при добавлении в раствор спирта. Они показали, что при этом образуются однородные смеси.

## Б. Морфология механических смесей

Для получения смесей эластомеров в шинной промышленности наиболее широко используется метод механического смешения. Механическое смешение можно производить только с помощью такого мощного оборудования, как смеситель Бэнбери, вальцы открытого типа и специально сконструированные винтовые экструдеры, поскольку они позволяют развивать высокие сдвиговые усилия, необходимые для смешения высокомолекулярных эластомеров, и, что особенно важно, вводить и диспергировать в них углеродную сажу.

Уолтерс и Кейте [8] были первыми, кто начал интенсивные исследования морфологии смесей и факторов, оказывающих влияние на размеры областей дисперсной фазы в полимерных смесях. Эти авторы исследовали двухкомпонентные смеси БСК, НК, ПБК, БК и неопрена (НП) методом фазово-контрастной микроскопии. Они обнаружили гетерогенную морфологию, состоящую из дисперсных областей диаметром 0,5—100 мкм, которые распределены в непрерывной матрице второго полимера. Наряду с этим наблюдали возникновение морфологии, которая состояла из фаз с менее отчетливо выраженной дисперсностью или непрерывностью. При увеличении времени или температуры смешения размеры дисперсных областей уменьшались и достигали своих минимальных значений. Области дисперсного полимера имели наименьшие размеры при смешении полимеров с близкими вязкостями или молекулярными весами. При большой разнице в вязкостях полимер с большей вязкостью диспергировался в непрерывной матрице полимера, имевше-



го меньшую вязкость. Сходство молекулярной структуры также способствует уменьшению размеров морфологических образований, однако эффект мал по сравнению с влиянием вязкости. Интересно отметить, что гомогенных смесей (или молекулярных растворов) не было получено ни при каких условиях, т.е. возникали либо четко сформированные дисперсная и непрерывная фазы, либо обе фазы обладали менее отчетливо выраженной непрерывностью.

Изучая смеси БК с ТЭПК, Каллан [34] сообщил об аналогичной морфологии, состоящей из дисперсных областей компонента, взятого в меньшей концентрации, в непрерывной матрице большего по концентрации полимера. Инверсия наблюдалась при соотношении компонентов 50:50; при этом соотношении смесь состояла из двух фаз, морфологические образования которых не обладали четкой непрерывностью. Гесс [9] использовал электронную микроскопию для исследования смесей НК с БСК, ПБК и С1-БК. Он также наблюдал аналогичную морфологию с наличием диспергированной фазы и подтвердил существенное влияние на размеры областей дисперсной фазы различий в величине вязкости полимеров.

Марш и др. [10], используя методику электронной микроскопии, о которой упоминалось выше, обнаружили отчетливую разницу между фазами для всех исследованных смесей, за исключением смеси БСК—ПБК. Они пришли к выводу, что смеси БСК—ПБК являются гомогенными, т.е. что они образуют молекулярный раствор. Позднее Марш [11] подтвердил эти результаты и сообщил, что при исследовании подшитых смесей БСК с ПБК методом ДТА обнаружена только одна температура стеклования, что указывает на их гомогенность. Каллан [38], используя другую по сравнению с Маршем методику электронной микроскопии, обнаружил, что смеси БСК с тремя типами ПБК при всех условиях смешения образовывали гетерогенную морфологию с дискретными областями дисперсного полимера. В подтверждение он привел данные по исследованию невулканизированных образцов смесей методом ДТА, из которых следует, что во всех смесях наблюдаются две температуры стеклования, характерные для индивидуальных полимеров. Позднее Смит и Эндрис [12] также исследовали смеси БСК—ПБК методом электронной микроскопии, обеспечивающим высокий контраст между полимерными фазами и не связанным с набуханием образцов. Эти авторы установили, что при всех исследованных условиях смеси БСК с ПБК гетерогенны, и пришли к выводу, что методики, использованные в более ранних исследованиях, из которых следовала гомогенность смесей, не позволяли установить разницу между обоими полимерами в смеси. В соответствии с данными работы [12], размеры областей дисперсной фазы уменьшались при увеличении времени смешения (ср. рис. 19.2 и 19.3), при сближении вязкостей компонентов (ср. рис. 19.3 и 19.4), при повышении температуры (ср. рис. 19.4 и 19.5) и при увеличении сходства молекулярной структуры. Из этой работы и из многих других следует, что все смеси эластомеров, используемые при



Рис. 19.2. Размеры областей дисперсной эластомерной фазы. Смесь (75:25) БСК—ПБК получена смешением в течение 1 мин на вальцах при температуре 25°C. Фаза ПБК более светлая [12, рис. 9].

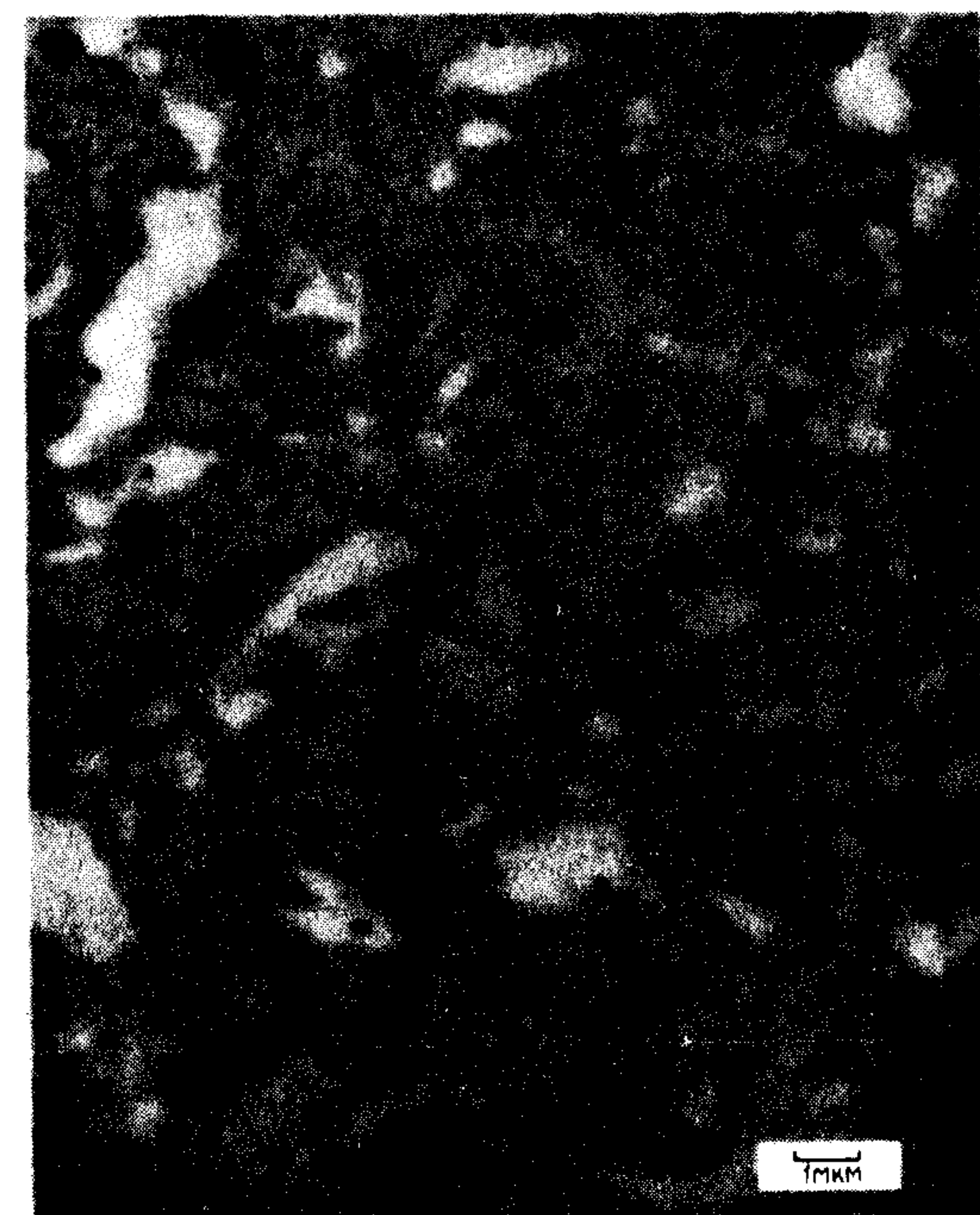


Рис. 19.3. Размеры областей дисперсной эластомерной фазы. Смесь (75:25) БСК—ПБК получена смешением в течение 10 мин на вальцах при температуре 25°C. Фаза ПБК более светлая [12, рис. 10].



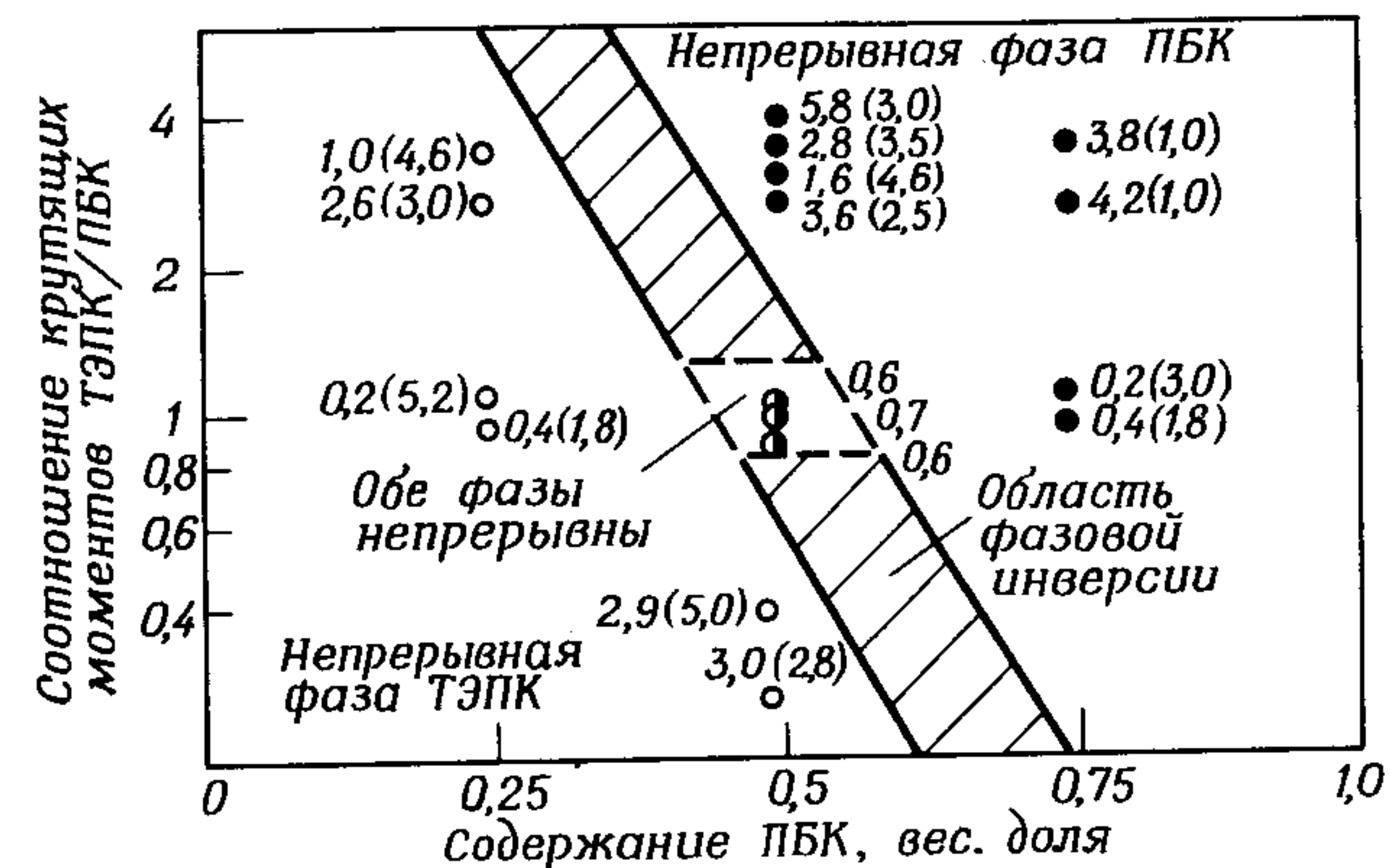
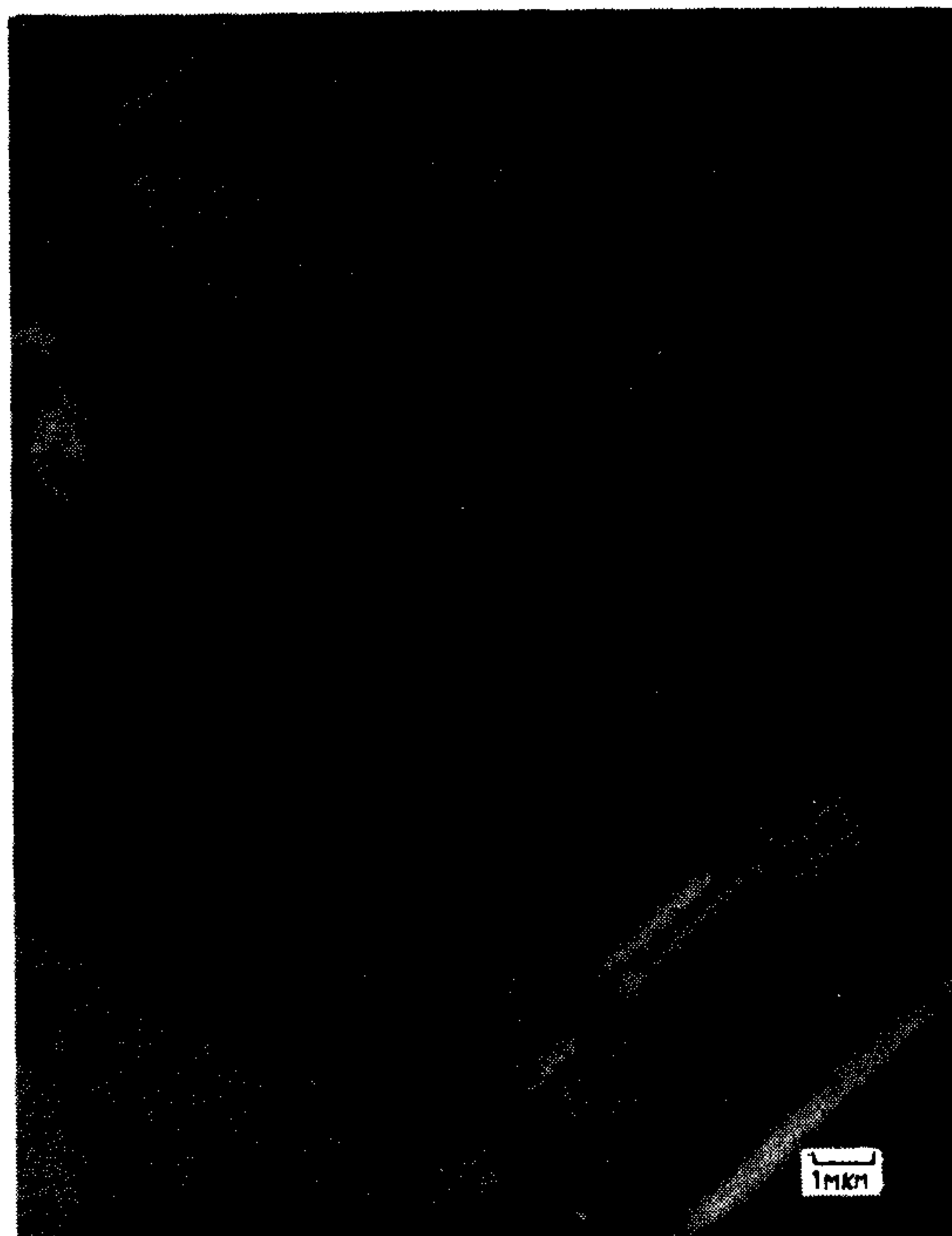
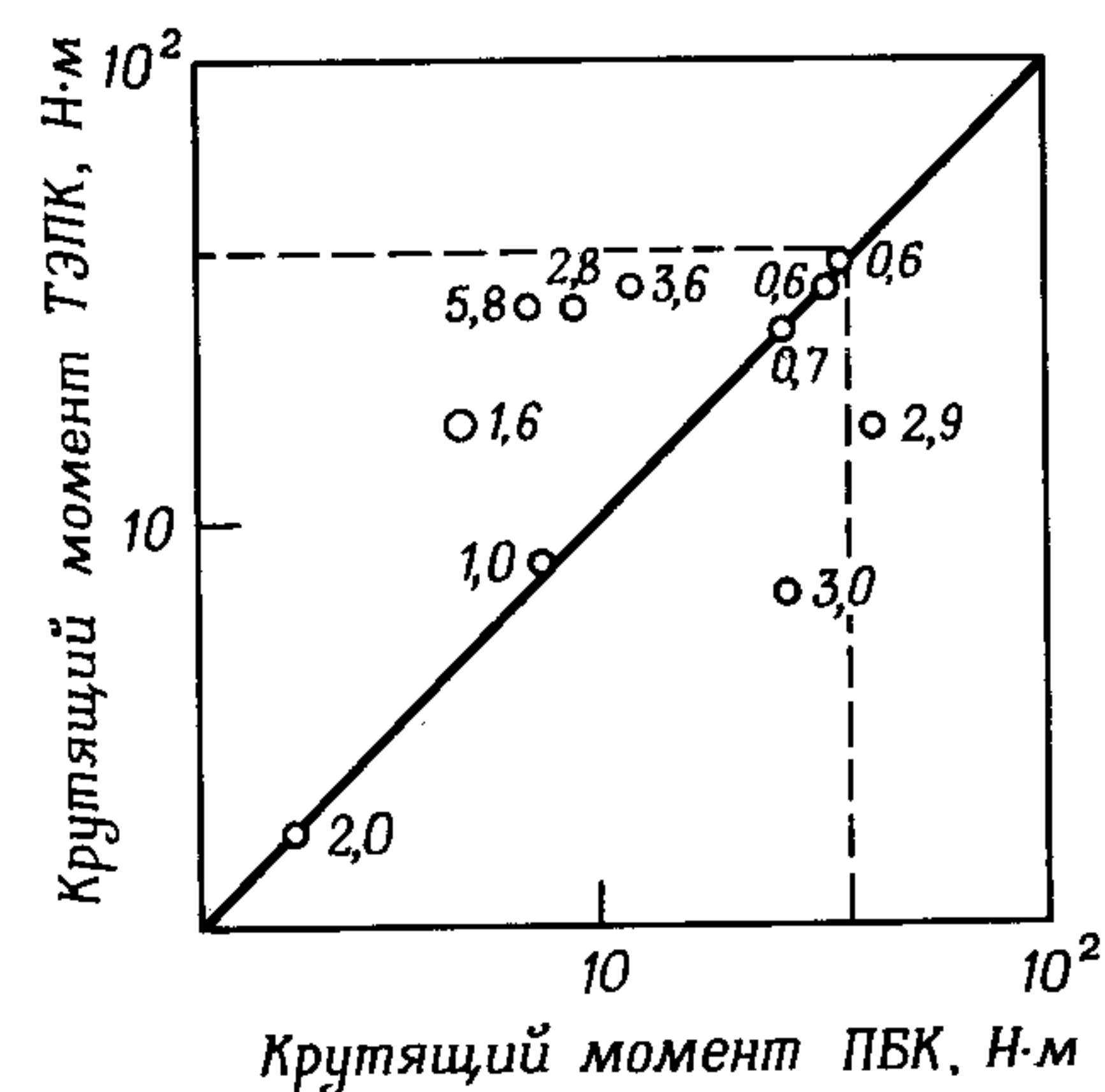


Рис. 19.6. Зависимость морфологии от вязкости (соотношения крутящих моментов при смешении в пластографе Брабендера) и состава смесей ТЭПК—ПБК [14, рис. 8].

Цифры на рисунке указывают средний диаметр доменов (в микронах) и отношение их длины к диаметру (цифры в скобках). Зачерненные кружки относятся к дисперсной фазе ТЭПК; светлые — к дисперсной фазе ПБК.

в друге, что приводит к образованию дискретных областей при их смешении (том 1, гл. 2 и 3).

Недавно Авгеропулос и др. [14] исследовали связь между реологией смесей ТЭПК—ПБК (с высоким содержанием винильных групп в последнем) и их морфологией. Они нашли, что морфология смеси зависит от состава и от соотношения вязкостей обоих полимеров (рис. 19.6). В определенной области составов смесей ТЭПК—ПБК тот полимер





образует непрерывную фазу, вязкость которого ниже. Авгеропулос подтвердил тот факт, что размер областей гетерогенности уменьшается при приближении соотношения вязкостей двух полимеров к единице (рис. 19.7). При этом он также наблюдал уменьшение размера областей с увеличением вязкости компонентов (том 1, гл. 7). Это означает, что в смесях с одинаковой или близкой вязкостью компонентов размеры дискретных областей тем меньше, чем выше вязкости обоих полимеров. Однако изменение размеров областей гетерогенности с увеличением вязкости происходит медленнее, чем при изменении соотношения вязкостей.

## В. Распределение углеродной сажи между фазами эластомеров

Как упоминалось ранее, углеродная сажа добавляется во все составы, предназначенные для производства шин, в качестве усиливающего наполнителя. Очевидно, что изменение распределения сажи между индивидуальными фазами и возможный перенос сажевых частиц из одной фазы в другую может оказать влияние на физические свойства смесей. В связи с очевидной важностью эта область интенсивно исследована. Однако вследствие методических трудностей многие из полученных результатов противоречивы.

Уолтерс и Кейте [8], используя фазово-контрастную микроскопию, изучили распределение углеродной сажи в смеси НК—ПБК (последний имел высокий молекулярный вес). Они нашли, что на первой стадии смешения сажа предпочтительно распределяется в фазе НК, но затем постепенно переходит и во вторую фазу. По-видимому, сажа первоначально смешивается с менее вязким полимером, повышая его вязкость до тех пор, пока она не станет равной вязкости второго компонента; после этого сажа распределяется между обоими полимерами. Гесс [9] подтвердил эти результаты с помощью электронной микроскопии. Он наблюдал предпочтительную локализацию углеродной сажи в полимере с меньшей вязкостью в смеси НК—ПБК и высказал предположение о возможном переносе сажевых частиц из одной фазы в другую. Гесс [36] сообщил позднее о том, что частицы сажи, введенные в раствор смеси ПБК—НК, действительно мигрируют из фазы НК в фазу ПБК. Из наблюдений Марша [11] следует, что углеродная сажа предпочтительно внедряется в полихлоропрен [или неопрен (НП) в смесях НК—НП], но при этом фактически не происходит переноса частиц из одной фазы в другую. Марш [37] изучал также распределение сажи в трехкомпонентной смеси НК—ТЭПК—НП и пришел к выводу, что частицы сажи в этой смеси не переходят из одной фазы эластомера в другую фазу.

Противоречивые результаты о распределении сажевых частиц и их переносе были проанализированы Калланом и др. [38]. При этом было установлено, что сродство сажи к полимерам в смесях состава 50:50

уменьшается в ряду ПБК, БСК, НК, ТЭПК и БК. Сродство сажи зависело от степени ненасыщенности, вязкости, полярности каучуков и метода их смешения. Перенос частиц наблюдался лишь при слабом взаимодействии между сажей и эластомером. Такая ситуация возникает, если маточная смесь имеет минимальную тепловую или механическую предысторию (как в случае наполнения растворов в смеси), либо состоит из эластомеров низкого молекулярного веса или малой степени ненасыщенности. И соответственно такой ситуации не возникает, если резиновая смесь готовится на стандартном оборудовании, например в смесителях Бэнбери или с помощью вальцов, способных развивать высокие напряжения сдвига. В достаточно хорошем соответствии с результатами этой работы Сиркар [35], используя методы ДТА, механический и электропроводности, показал, что частицы сажи не переносятся от БСК, ПБК и НК, представляющих собой эластомеры с высокой степенью ненасыщенности, если смешение проводится обычным методом в смесителе Бэнбери. Однако было установлено, что перенос частиц имеет место в таких смесях от полимера с низкой степенью ненасыщенности (СІ-БК) к полимеру с высокой степенью ненасыщенности (ПБК). Очевидно, что перенос частиц сажи— скорее исключение, чем правило. Важным фактором, как будет ясно из обсуждения физических свойств вулканизатов, является не только распределение углеродной сажи между отдельными фазами эластомеров, но и диспергирование частиц сажи внутри фаз.

## IV. СВОЙСТВА НЕВУЛКАНИЗОВАННЫХ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ

### А. Текучесть

Смеси эластомеров не гомогенны. Даже в «наиболее» совместимой системе, например БСК—ПБК, при самом тщательном приготовлении смесей полимеры не совмещаются на молекулярном уровне [12, 38]. Процесс образования и размеры областей гетерогенности оказывают влияние на текучесть смесей, а также на свойства вулканизатов. Размеры областей дисперсной фазы в значительной степени зависят от таких факторов, как вязкость и  $T_{ст}$  эластомеров [14], условия смешения [9, 14, 39], например скорость сдвига и температура смешения, а также состав смеси.

#### 1. Смеси эластомеров, не содержащие сажи

Гесс с сотр. [9], исследуя смеси НК—ПБК, обнаружил, что крутящий момент при смешении для данного соотношения компонентов в смеси не является аддитивной величиной. Более того, величина крутящего момента для смеси всегда была выше, чем для любого из исходных компонентов. Растворимость смесей, полученных при высоких



сдвиговых деформациях, значительно ухудшается—до 40% от общего количества полимеров оказывается труднорастворимым. Авторы сделали вывод, что в процессе смешения образуются привитые сополимеры высокого молекулярного веса, что затрудняет растворимость и повышает сопротивление текучести.

Аналогичные закономерности для крутящего момента наблюдали Фолт и Смит [39] для смесей НК—ПБК (рис. 19.8). Однако эти смеси

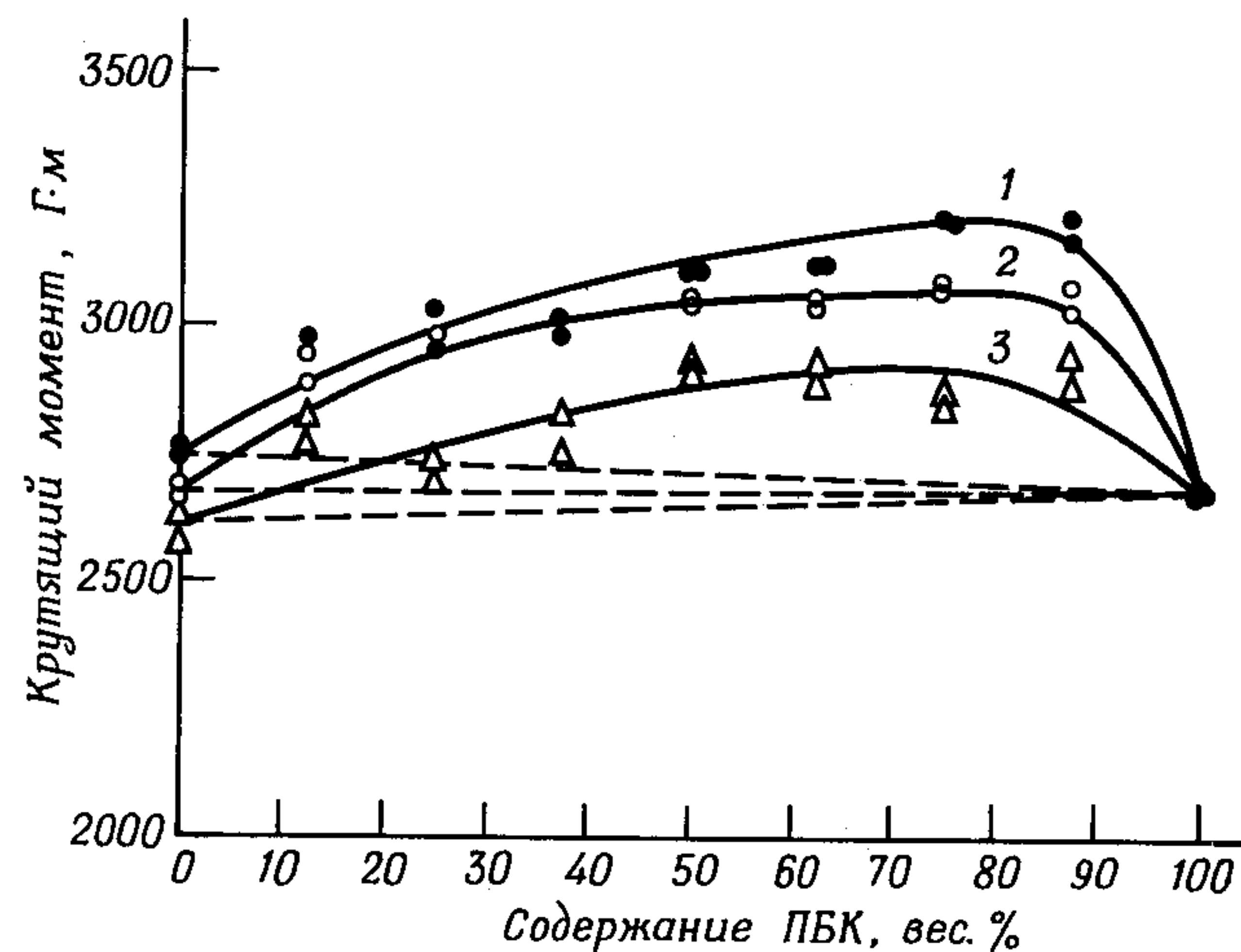


Рис. 19.8. Зависимость крутящего момента, измеренного в пластографе, от состава смеси НК—ПБК при различном времени смешения [39, рис. 13]. Штриховые кривые представляют собой линейные зависимости, полученные в соответствии с правилом аддитивности.

Время смешения, мин: 1) 2; 2) 4, 3) 10.

были полностью растворимы. Авторы не дали никаких объяснений факту отклонения величины крутящих моментов от линейной зависимости. В той же работе Фолт и Смит привели график зависимости крутящего момента (при исследовании в пластографе Брабендера) от времени смешения для смеси НК—ТПП (*транс*-полипентенилен) [39] при различных соотношениях компонентов. На графике имеется начальный минимум после смешения в течение 30—60 с. После этого крутящий момент быстро возрастает и достигает максимального значения примерно через 2 мин смешения. При продолжении смешения крутящий момент уменьшается. Это явление объяснено резким изменением морфологии смеси. В течение первых 2 мин смешения в образце существуют, как показывают электронно-микроскопические наблюдения, дисперсные области макроскопических размеров. При дальнейшем смешении формируются области микроскопических размеров.

Подобное влияние на реологию смеси НК—ПБК оказывает соотно-

шение компонентов. Это было показано измерениями вязкости по Муни и силы, необходимой для экструдирования смеси через капилляр при различных скоростях сдвига вплоть до  $1,5 \text{ с}^{-1}$  [39]. Для смеси, в которой содержание ПБК составляет 30—40 вес. ч., наблюдали минимум. При содержании ПБК в смеси выше 60 вес. ч. текучесть смеси совпадает

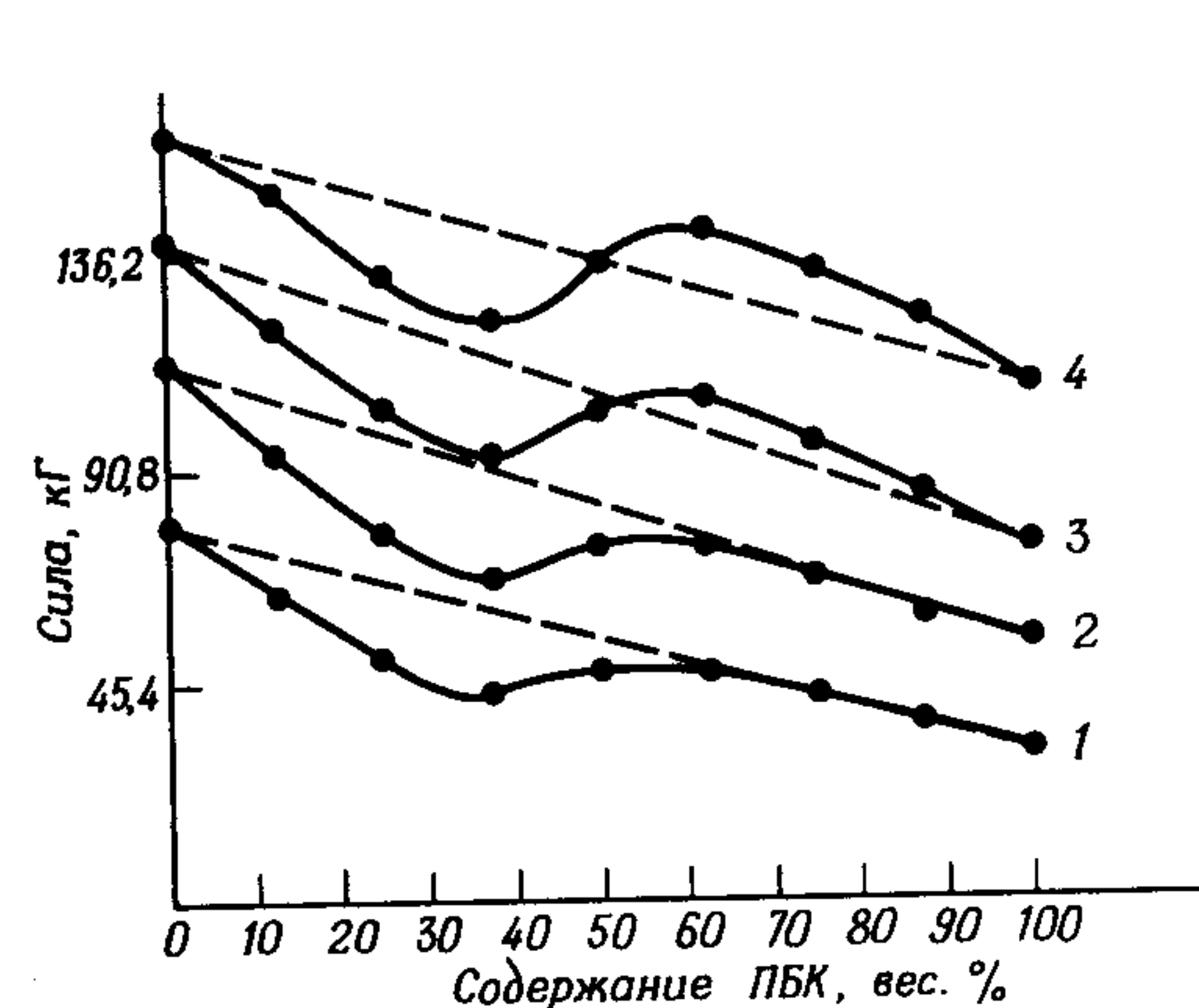


Рис. 19.9. Зависимость силы капиллярной экструзии от состава смеси НК—ПБК при различных скоростях сдвига [39, рис. 14].

Скорость сдвига,  $\text{с}^{-1}$ : 1) 0,3, 2) 0,75, 3) 1,5, 4) 3,0.

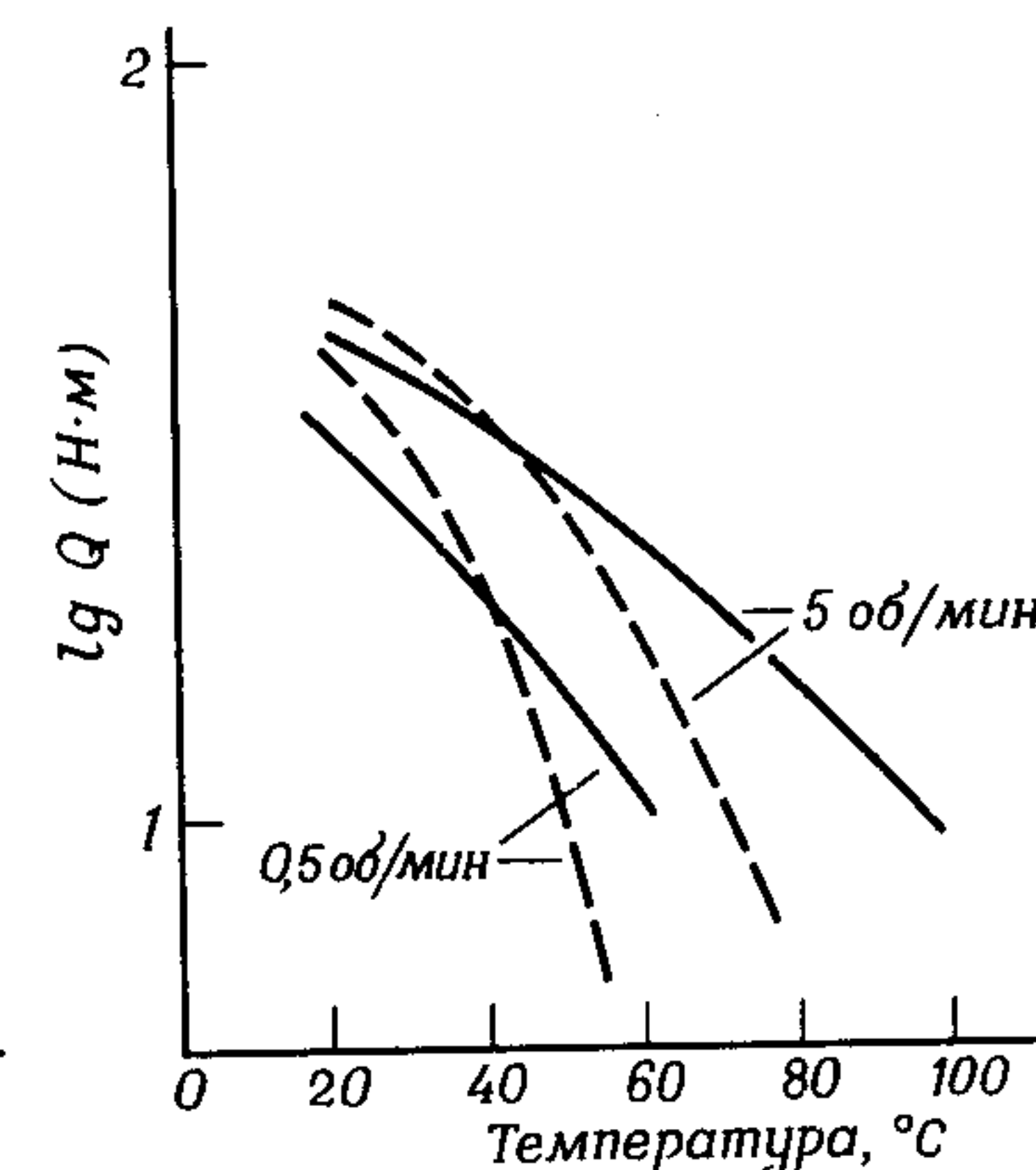


Рис. 19.10. Зависимость крутящего момента  $Q$  от температуры при перемешивании в пластографе Брабендера эластомеров ТЭПК (сплошные кривые) и ПБК (штриховые кривые) [14, рис. 3].

с линейной зависимостью, полученной в соответствии с правилом аддитивности (рис. 19.9). При более высоких скоростях сдвига кривые течения становятся сходными с зависимостями крутящего момента от состава. При очень высоких скоростях сдвига вязкость смеси перестает зависеть от состава [14, 39, 40], что указывает на достижение области «плато зацеплений».

В двухкомпонентных полимерных смесях полимер с более высокой концентрацией превращается в непрерывную фазу, в то время как компонент с меньшей концентрацией образует дисперсную фазу. При соотношении компонентов 50:50 в смесях эластомеров полимер с меньшей вязкостью может стать непрерывной фазой, в которую включены области дисперсной фазы полимера с большей вязкостью. Если смесь состоит из двух полимеров с различными температурами стеклования, то текучесть зависит от условий смешения и экструзии. Полимер, для которого разница  $(T - T_{\text{ст}})$  окажется больше, будет служить жидкой фазой. Это было отчетливо показано [14] для ТЭПК и ПБК (при содержании в последнем 98% винильных групп). Температуры стеклования



ТЭПК и ПБК с высоким содержанием винильных групп составляли соответственно  $-60$  и  $-5^{\circ}\text{C}$ . При низкой температуре ( $20^{\circ}\text{C}$ ) ТЭПК имел более низкий крутящий момент и образовывал непрерывную фазу (рис. 19.10). При  $112^{\circ}\text{C}$  непрерывной фазой служил ПБК с высоким содержанием винильных групп.

## 2. Саженаполненные смеси эластомеров

Текущность саженаполненных смесей эластомеров значительно сложнее, чем текущность ненаполненных смесей. Наряду с факторами, которые оказывают влияние на свойства при течении ненаполненных смесей, существует ряд факторов, влияющих на реологическое поведение наполненных смесей; к ним относятся распределение сажевых частиц в полимерных фазах, изменения вязкости в результате усиления сажей, способы смешения.

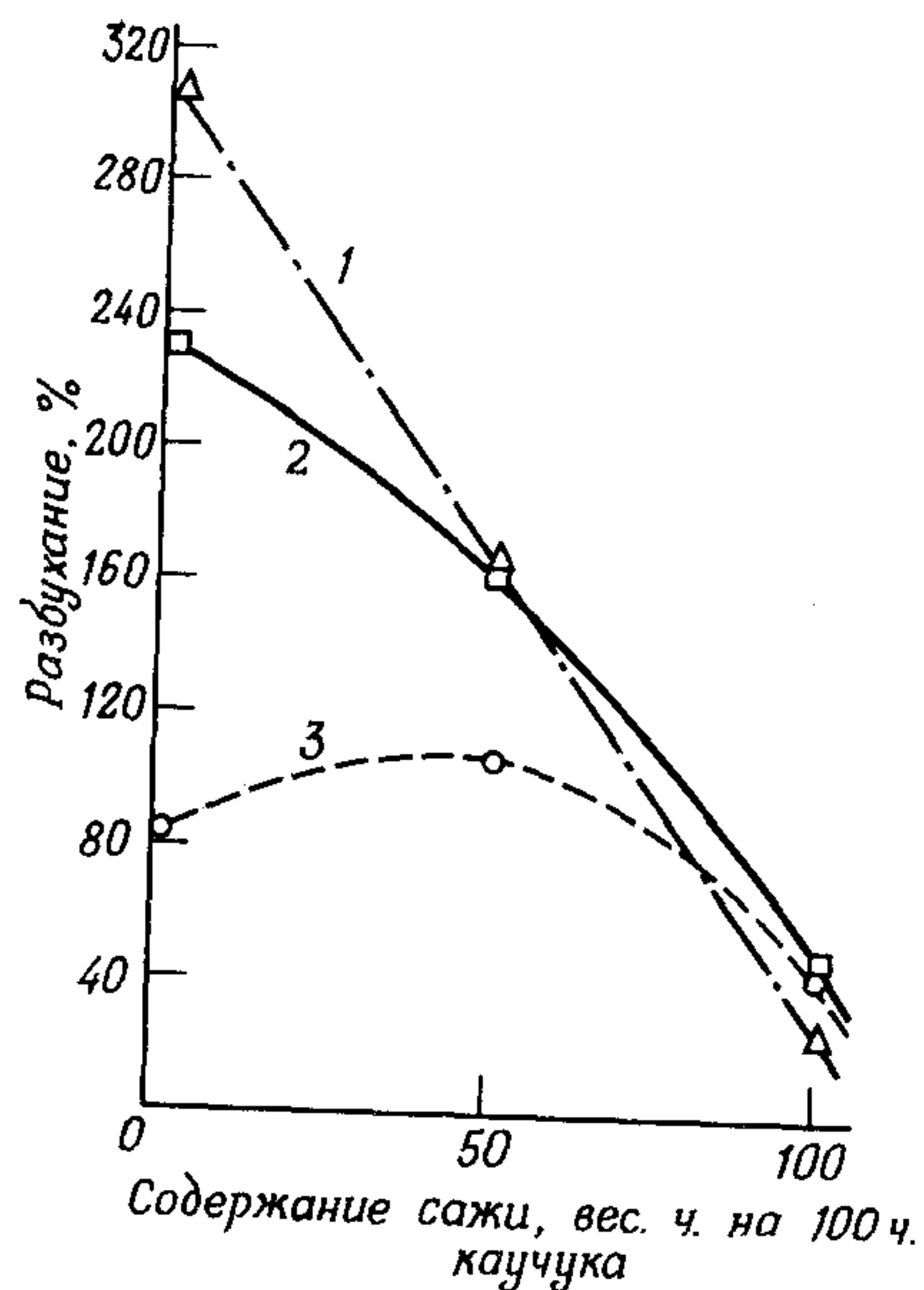


Рис. 19.11. Влияние степени наполнения углеродной сажей на разбухание экструдированного потока эластомеров [41, рис. 1].  
1 — НК; 2 — БСК; 3 — ПБК.

Наибольшим сродством к саже обладают бутадиен-стирольный и полибутадиеновый каучуки; НК также имеет сильное сродство к саже; ТЭПК и бутилкаучук проявляют наименьшую реакционную способность при совмещении с сажей [38]. Сиркар с сотр. [41] сделал попытку установить корреляцию между разбуханием экструдированного потока наполненной смеси и индивидуальных полимеров и вязкостью ненаполненных полимеров. Разбухание экструдированного потока при исследовании индивидуальных полимеров показано на рис. 19.11.

Сиркар приготовил смеси четырьмя способами: 1) все количество углеродной сажи (50 вес. ч. на 100 ч. полимеров) смешивали с полиме-

Таблица 19.3

Физические свойства ПБК, БСК и смесей БСК — ПБК [41]

Номер образца	Эластомер или смесь (50:50)	Метод введения сажи*	Разбухание экстрадата, %	Вязкость по Муни (ML-4, $100^{\circ}\text{C}$ )	Температура образования, $^{\circ}\text{C}$	Упругость по отскоку, %	Прочность при растяжении, $\text{кг}/\text{см}^2$	Удлинение, %	Модуль при 300%-ном удлинении, $\text{кг}/\text{см}^2$	Твердость по Шору (шкала А)
632	ПБК ненаполненный	Без сажи	83	27	—	—	10,5	220	—	27
628В	БСК ненаполненный	Без сажи	230	32	—	—	19,6	520	6,3	35
447	ПБК	Вся сажа вводится сразу	108	43	120,5	60,2	115,5	610	33,6	47
449	БСК	Вся сажа вводится сразу	161	40	120,0	52,9	230,3	750	49,0	48
587	БСК — ПБК	Вся сажа смешивается с ПБК	152	35	100,5	62,6	170,1	580	52,5	49
588	БСК — ПБК	Вся сажа смешивается с БСК	114	33	103,3	60,7	159,6	665	49,0	48
589	БСК — ПБК	Вся сажа вводится в смесь полимеров	147	39	114,4	57,2	190,4	730	46,2	47
590	БСК — ПБК	Вся сажа и эластомеры смешиваются одновременно	142	38	111,1	59,8	163,1	650	49,7	46

\* Добавка сажи 50 вес. ч. на 100 ч.



ром А, затем эту смесь разбавляли полимером В; 2) аналогично способу 1, но порядок добавления полимеров менялся на обратный; 3) всю сажу добавляли к предварительно полученной смеси полимеров; 4) полимеры и вся сажа смешивались одновременно. Разбухание экструдированного потока всех четырех смесей менялось нерегулярным образом, поэтому не удалось обнаружить какой-либо закономерности или тенденции. Авторы считают, что разбухание экструдата композиций ПБК меньше, чем композиций БСК и НК, при содержании сажи менее 50 вес. ч. Таким образом, экструдаты тех смесей, в которых ненаполненный ПБК является непрерывной фазой, должны разбухать в меньшей степени, чем смеси, в которых непрерывной фазой служат НК или БСК. Это справедливо для смесей БСК—ПБК (табл. 19.3), но не выполняется для смесей НК—БСК или НК—ПБК. Вязкость по Муни коррелирует с данными по разбуханию экструдированного потока. Экструдаты смеси БСК—ПБК имеют шероховатую поверхность, в то время как у экструдатов с непрерывной фазой НК поверхность гладкая. Это было объяснено меньшей вязкостью НК в результате его значительного разрушения в процессе смешения.

Из изложенного ясно, что необходима дальнейшая работа по исследованию реологии смесей эластомеров, используемых в шинном производстве. Этот поиск необходимо сконцентрировать на решении проблемы получения смесей с высокими реологическими свойствами в сочетании с хорошими свойствами вулканизаторов при минимальных затратах энергии на их получение.

## Б. Клейкость

Клейкость, т.е. способность материала самослипаться и не прилипать к другим материалам, является одним из наиболее важных свойств резиновых смесей в производстве и сборке шин. Избыточная липкость резиновых смесей приводит к образованию воздушных включений между компонентами, что способствует ухудшению эксплуатационных свойств шин. Невысокая липкость резиновой смеси уменьшает прочность соединения различных деталей шины в невулканизованном изделии. Отвечающая требованиям клейкость является абсолютно необходимым свойством композиций для изготовления каркаса и брекера, позволяющим обеспечить удовлетворительную конфигурацию слоев каркаса, хорошую адгезию между слоями каркаса, между каркасом и брекером и герметизирующим слоем в неотвержденном состоянии.

Натуральный каучук обладает отличной клейкостью [26, 42], в то время как клейкость синтетических каучуков довольно низкая [42, 43]. Для изготовления брекера в радиальных шинах, как правило, используется НК, чтобы обеспечить удовлетворительную клейкость при сборке шин. В то же время композиции для каркаса представляют собой обычно смеси БСК, ПБК и НК.

Клейкость синтетических каучуков можно увеличить добавкой к ним

либо смол, либо НК; часто используются оба эти метода. Недостатком первого метода является невозможность введения любого количества добавки; слишком большое количество смолы ухудшает свойства вулканизаторов. В связи с этим на практике чаще всего используют комбинацию НК с веществом, повышающим клейкость.

Смеси двух или более полимеров с низкой клейкостью, например БСК и ПБК или БСК и ТЭПК, не обладают повышенной клейкостью. При смешении с этими синтетическими полимерами натурального каучука клейкость смеси увеличивается практически линейно с концентрацией НК [44]. При получении смесей на стандартном оборудовании необходимо ввести минимум 30% НК для достижения требуемой клейкости. В каркасе легковых шин обычно содержится 30–60% НК.

На клейкость оказывают влияние многие другие факторы, такие, как наличие масла, сажи, антиоксидантов, поверхностное старение и условия испытания. Однако рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей главы.

## В. Вулканизационная совместимость

Как отмечено выше, в шинном производстве чаще всего используются такие эластомеры, как БСК, ПБК, НК, БК и ТЭПК. Скорости отверждения ПБК, БСК и НК приблизительно одинаковы, поэтому смеси БСК—ПБК, БСК—НК и НК—ПБК относительно совместимы с точки зрения такого свойства, как отверждение. Физические свойства этих полимерных смесей обладают практически линейной аддитивностью по отношению к свойствам исходных компонентов. Недостаточная совместимость компонентов по скоростям отверждения наблюдается в смесях этих сильно ненасыщенных эластомеров с ТЭПК, который представляет собой эластомер с низкой степенью ненасыщенности, или в таких смесях, как НК с С1-БК, компоненты которых отверждаются по двум различным механизмам.

## V. СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗОВАННЫХ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ

### А. Прочность

Прочность ненаполненных смесей эластомеров очень низка, поэтому их необходимо усиливать с помощью углеродной сажи. Свойства таких наполненных вулканизаторов чрезвычайно сложны вследствие различного сродства эластомерных компонентов к саже; они не подчиняются правилу линейной аддитивности по отношению к свойствам исходных компонентов.

Кориш [45] показал, что в случае смесей НК с БСК те композиции, которые были получены добавлением сырого БСК в фазу НК, содержащую все ингредиенты, обладали значительно более высокой про-



чностью по сравнению с композициями, которые компоновались введением сырого НК в БСК, предварительно смешанный со всеми ингредиентами. Он сделал вывод о том, что БСК обладает большим сродством к саже, чем НК. Гесс и др. [9] нашли, что прочность при раздире и растяжении смеси НК-ПБК с соотношением эластомеров 50:50, содержащей 40 вес. ч. сажи ISAF, возрастала по мере увеличения сажи в фазе ПБК. Как следует из данных рис. 19.12, оптимум этих свойств наблюдается при приблизительно 60%-ном содержании сажи в фазе ПБК.

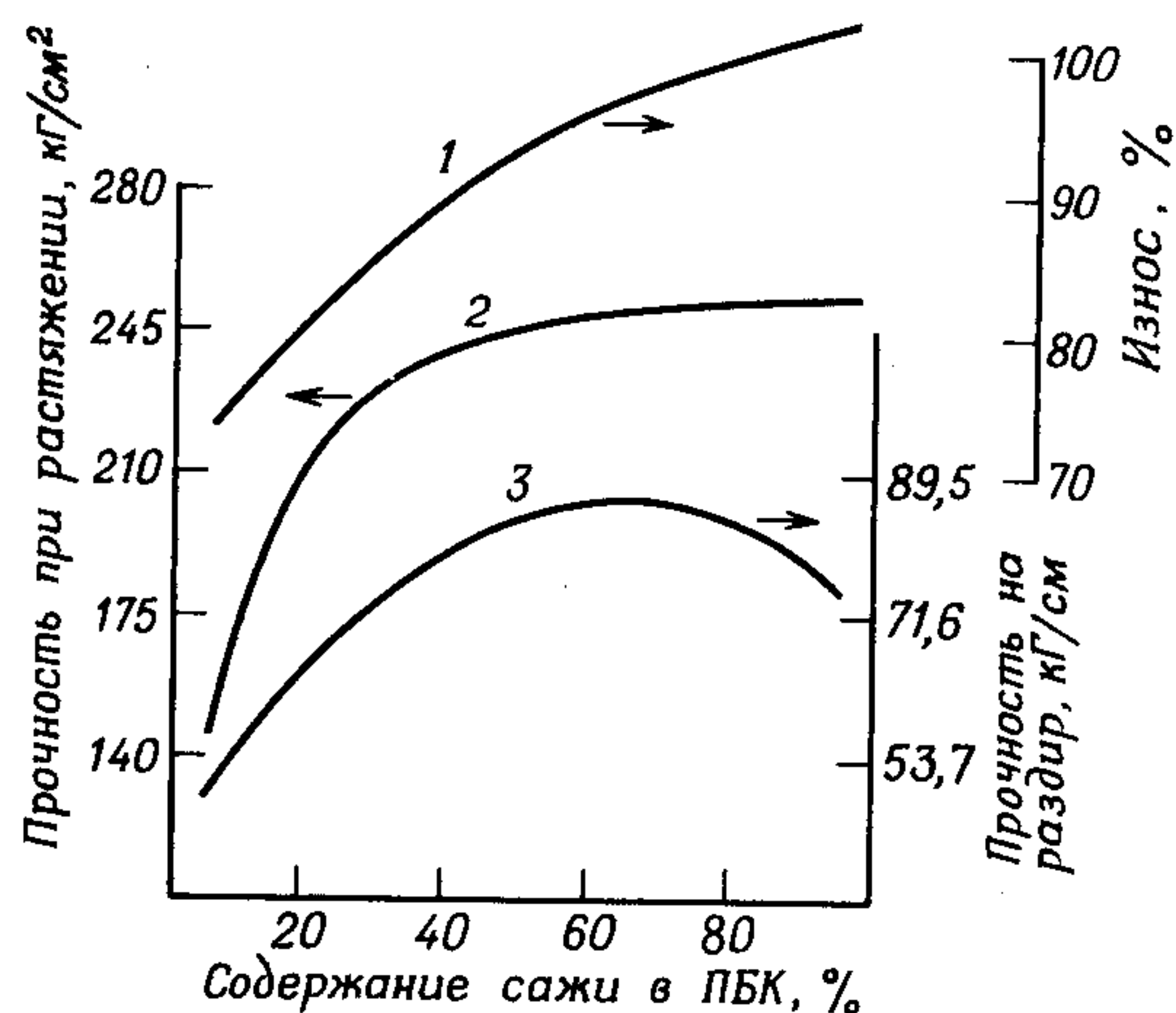


Рис. 19.12. Влияние распределения углеродной сажи на свойства вулканизатов. Смесь НК—ПБК состава 50:50 содержит 40 вес. ч. сажи ISAF [9, рис. 14].

1 — износостойкость; 2 — прочность при растяжении; 3 — прочность на раздир серповидного образца с надрезом в центре.

Сиркар и сотр. [41] наблюдали аналогичный эффект. Они нашли, что композиции смесей БСК-ПБК, в которых сажа вводилась в фазу ПБК, имели несколько более высокую прочность при растяжении (см. табл. 19.3).

Для получения высокой прочности чрезвычайно важно не только относительное распределение углеродной сажи между различными полимерными фазами, но и такие факторы, как хорошее диспергирование сажи в каждой из полимерных фаз, хорошее диспергирование самих полимерных фаз, относительное распределение сшивающих агентов между фазами эластомеров, молекулярные веса полимеров и их вулканизационная совместимость. Если скорости отверждения двух полимеров не совпадают, то в процессе отверждения смеси сшивающий агент распределяется между фазами неравномерно: его расход больше в том эластомере, у которого скорость вулканизации выше. Фаза с более медленной скоростью отверждения обедняется сшивающим агентом. Неравномерность его распределения приводит к ухудшению свойств вулканизатов. Все диеновые каучуки, используемые в производстве шин, относительно совместимы по скорости отверждения. Однако возникают проблемы, если эти эластомеры используются в смесях с ненасыщенными каучуками, такими, как ТЭПК, которые обладают значительно меньшей скоростью сшивания. Введение ускорителей, удерживающихся

в ТЭПК благодаря прививке [46], или алкилзамещенных ускорителей с длинными алкильными группами [47] позволяет улучшить прочностные характеристики смесей диеновых каучуков с ТЭПК.

## Б. Сопротивление абразивному износу и проскальзыванию

Протектор шины чаще всего изготавливается из НК, БСК и ПБК. Полибутадиеновый каучук обладает более высоким сопротивлением износу [48], чем натуральный и бутадиен-стирольный каучуки. Наличие в композициях ПБК увеличивает срок службы протектора, изготовленного на основе НК [49] и БСК [50]. Это связывают с чрезвычайно низкой температурой стеклования ПБК, составляющей  $-105^{\circ}\text{C}$ , в то время как  $T_{\text{ст}}$  НК и БСК лежит вблизи  $-57^{\circ}\text{C}$ . При смешении этих каучуков с ПБК температуры стеклования смесей снижаются, при этом улучшается их износостойкость. К сожалению, при понижении температуры стеклования материала протектора ухудшается сила сцепления его с дорожным покрытием при сырой погоде [50]. Наилучшее сочетание устойчивости к абразивному износу с сопротивлением проскальзыванию получено для смесей БСК-неопрен при соотношении компонентов 60:40. БСК с линейной структурой макромолекул, полученный полимеризацией в растворе, имеет лучшую износостойкость, чем у эмульсионного БСК, макромолекулы которого разветвлены. Смешение образцов растворного БСК с ПБК не увеличивает срока службы протектора, изготовленного на основе такой смеси [51].

На износостойкость протектора оказывает влияние также распределение углеродной сажи в полимерных компонентах смеси. Как показано на рис. 19.12, срок службы протектора на основе смеси НК-ПБК состава 50:50, содержащей 40 вес. ч. углеродной сажи ISAF, увеличивается с ростом концентрации сажи в фазе ПБК [9]. С увеличением содержания сажи в ПБК возрастает степень его усиления, что сопровождается также улучшением его износостойкости. Усиление НК происходит главным образом в результате кристаллизации под напряжением.

Устойчивость к абразивному износу БСК уменьшается с увеличением содержания стирола; однако коэффициент мокрого трения при этом возрастает [52]. При смешении различных БСК с ПБК температуры стеклования смесей уменьшаются, коэффициент мокрого трения снижается пропорционально содержанию ПБК. Вейт [53] установил аналогичное влияние содержания ПБК на коэффициент бокового увода шины с протектором из смеси БСК-ПБК на гладкой булыжной мостовой при скорости 32, 48 и 56 км/ч. Однако при скорости 80 км/ч эффект не наблюдался.

При увеличении наполнения коэффициент мокрого трения БСК и композиции БСК-ПБК улучшается [52]. Этот эффект наполнения является следствием повышения твердости. Вейт [53] исследовал аналогичное влияние твердости экспериментально. Он предположил, что бо-



лее жесткие композиции значительно легче выжимают воду из пространства между резиной и испытуемой поверхностью. Вследствие этого между поверхностями возникает более прочная адгезионная связь, что проявляется в увеличении коэффициента трения. Однако при очень высоких наполнениях тепловыделение, сухое трение и сопротивление абразивному износу ухудшаются.

Грош [54] сообщил, что если свойства маслonaполненных НК и БСК на мокрых поверхностях эквивалентны, то на обледеневших поверхностях проскальзывание маслonaполненного НК намного меньше. Шины, изготовленные из смеси НК-ПБК состава 80:20, весьма удачно сочетают низкую износостойкость с высокой силой сцепления с мокрыми и обледеневшими поверхностями. Гнерич и Грош [55] недавно сообщили, что смеси БСК-ПБК состава 60:40, содержащие 50 вес. ч. углеродной сажи НАФ, имеют более высокие коэффициенты трения в температурном интервале от  $-25$  до  $-5^{\circ}\text{C}$  по сравнению с любым из исходных полимеров. Трение было максимальным при  $-15^{\circ}\text{C}$  и увеличивалось с повышением содержания масла. Следует ожидать, что распределение сажи между фазами эластомеров должно оказывать влияние на результаты, однако этот вопрос экспериментально не изучался.

Износостойкость и сопротивление проскальзыванию зависит и от других факторов, таких, как тип дорожного покрытия, тип шины, скорость и температура испытания. Влияние этих факторов не рассматривается в настоящей главе, так как оно детально изложено в работах [56, 57].

## В. Динамические свойства

Процессы образования тепла и диссипации энергии в шинах рассмотрены в обзоре [58]. Предпочтительными являются условия, при которых температура шин в процессе их эксплуатации остается низкой. Температура шины оказывает заметное влияние на эксплуатационные характеристики, ее сопротивление абразивному износу, а в случае экстремальных скоростей или деформаций существенно влияет на срок службы. Когда тяговая энергия передается от двигателя к шине, большая ее часть сообщается автомобилю при восстановлении сжатой шины в виде движения. Некоторая часть энергии рассеивается в виде тепла. Отношение потерянной энергии к возвращаемой представляет собой термический гистерезис. Сопротивление деформации эластичной компоненты шины измеряется комплексным модулем упругости при растяжении  $E^*$  (или модулем сдвига  $G^*$ ), который состоит из упругой составляющей  $E'$  (или  $G'$ ) и запаздывающей вязкой составляющей  $E''$  (или  $G''$ ). Гистерезис определяется отношением  $E''/E'$  или  $\tan \delta_E$  (тангенсом угла механических потерь).

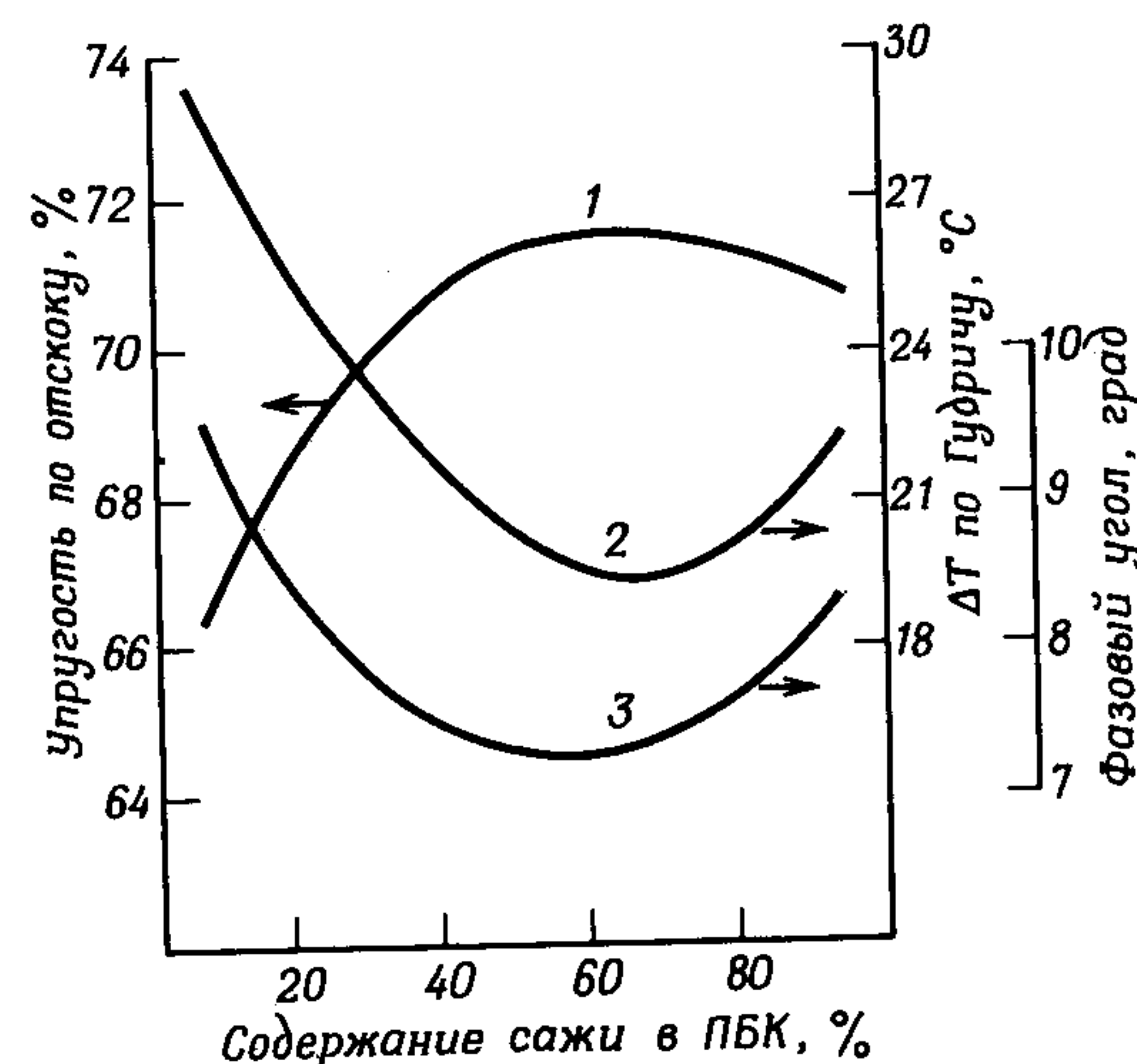
Студебекер и Бетти [59] показали, что можно приготовить композиции на основе каучуков, обладающие различной степенью жесткости и механических потерь. Основными факторами, определяющими свой-

ства композиций, являются: 1) природа каучука, 2) тип и концентрация сшивающего агента, 3) тип и концентрация усиливающего наполнителя и 4) пластификатор. Плотность сшивания, а также тип и концентрация углеродной сажи оказывают наиболее сильное влияние на динамические свойства типичных композиций для шин.

Рассмотрение динамических свойств смесей эластомеров усложняется вследствие различий в сродстве сажи и сшивающих агентов к двум

Рис. 19.13. Влияние распределения углеродной сажи на величину гистерезисных потерь. Смесь НК-ПБК состава 50:50 содержит 40 вес. ч. сажи ISAF [9, рис. 13].

1 — упругость по отскоку; 2 — тепловыделение по Гудричу, измеряемое разностью температур  $\Delta T$ ; 3 — фазовый угол.



эластомерным фазам. Процесс сшивания гетерогенных фаз, обладающих различной реакционной способностью, обсуждается в работах [60, 61]. Однако при компоновке большинства смесей для шин используют каучуки, имеющие приблизительно одинаковую реакционную способность в реакциях сшивания. Поэтому свойства таких смесей определяются главным образом тем, как распределяется сажа между четко сформированными эластомерными фазами. Влияние распределения сажи между фазами на динамические свойства вулканизованных смесей изучено Гессом и др. [9]. Количество сажи в фазе ПБК в смеси НК-ПБК варьировали, используя специальную методику перемешивания. Как видно из данных рис. 19.13, гистерезисные потери были наименьшими при приблизительно 60%-ном содержании сажи в фазе ПБК. При стандартном методе смешения сажи с предварительно перемешанными эластомерами в фазу ПБК переходит около 75% ее.

Аналогичная работа проведена Сиркаром и др. [41]. Они обнаружили, что в смесях НК-ПБК, НК-БСК и БСК-ПБК наблюдается значительно меньшее тепловыделение (см. табл. 19.3), если наполненную сажей смесь разбавить ненаполненным эластомером. Таким образом, если в качестве непрерывной фазы выступает более мягкий второй полимер, то комплекс свойств вулканизатов сильно меняется. При дальнейшем исследовании динамических свойств при сдвиге Сиркар и Ла-



монд [62] установили, что свойства смесей зависят от распределения и степени диспергирования сажи в фазах, однако после достижения предельных условий перемешивания свойства смеси больше не изменяются.

### Г. Усталостные свойства

Под усталостной прочностью резины подразумевают накопление в образце повреждений (зарождение и рост трещины или надреза) в процессе его многократного периодического нагружения при напряжении, не превышающем предела прочности образца. Усталостная прочность резины имеет важное значение в процессе эксплуатации шин. Она проявляется в растрескивании канавок протектора в шинах с диагональным расположением корда, в разрушении боковин и потере адгезии между резиновой композицией и текстильным кордом в радиальных шинах.

Влияние изменений состава композиции на растрескивание канавок протектора рассмотрено в работах [63, 64]. Лейк [65] использовал методы механики разрушения и развил подход для предсказания усталостной прочности резины, исходя из данных по энергии раздира и рассеяния энергии в вершине растущей трещины. Он применил этот подход для оценки способности к растрескиванию канавок протекторного рисунка грузовых шин [66] и показал, что смесь НК-ПБК имела преимущества перед чистым НК.

Бетти [67] исследовал влияние циклического нагружения на усталостную прочность смесей каучуков. Он деформировал образцы на 75%, при этом образцы подвергались либо только сжатию (т.е. от 0 до -75%), либо сжатию и растяжению (т.е. от -37,5 до +37,5%), либо только растяжению (от +50 до +125%). Результаты изучения смесей НК-БСК приведены на рис. 19.14. Натуральный каучук обладает наибольшей усталостной прочностью при растяжении, которая может быть еще улучшена путем смешения с БСК. БСК имеет наибольшую усталостную прочность при сжатии, которая дополнительно повышается при смешении с НК. Резкая разница между усталостной прочностью при растяжении смесей НК-БСК состава 25:75 и 50:50 указывает на возможную инверсию фаз, при которой происходит переход от непрерывной фазы БСК к непрерывной фазе НК. Аналогичные данные для смесей маслonaполненных БСК и ПБК показаны на рис. 19.15. В данном случае усталостная прочность маслonaполненного БСК непрерывно повышается при увеличении в смеси маслonaполненного ПБК.

Сиркар и др. [41] сообщили о существенном влиянии степени диспергирования углеродной сажи в обеих фазах эластомеров на усталостную прочность при многократных деформациях. Они нашли заметное увеличение усталостной прочности при деформациях изгиба смесей НК-ПБК и БСК-ПБК, если ПБК образовывал непрерывную фазу

Рис. 19.14. Влияние состава смесей НК—БСК на усталостную прочность при 75%-ной циклической деформации растяжения и сжатия [67, рис. 7].

1—НК; 2—смесь НК—БСК состава 75:25; 3—то же состава 50:50; 4—то же состава 25:75; 5—БСК.

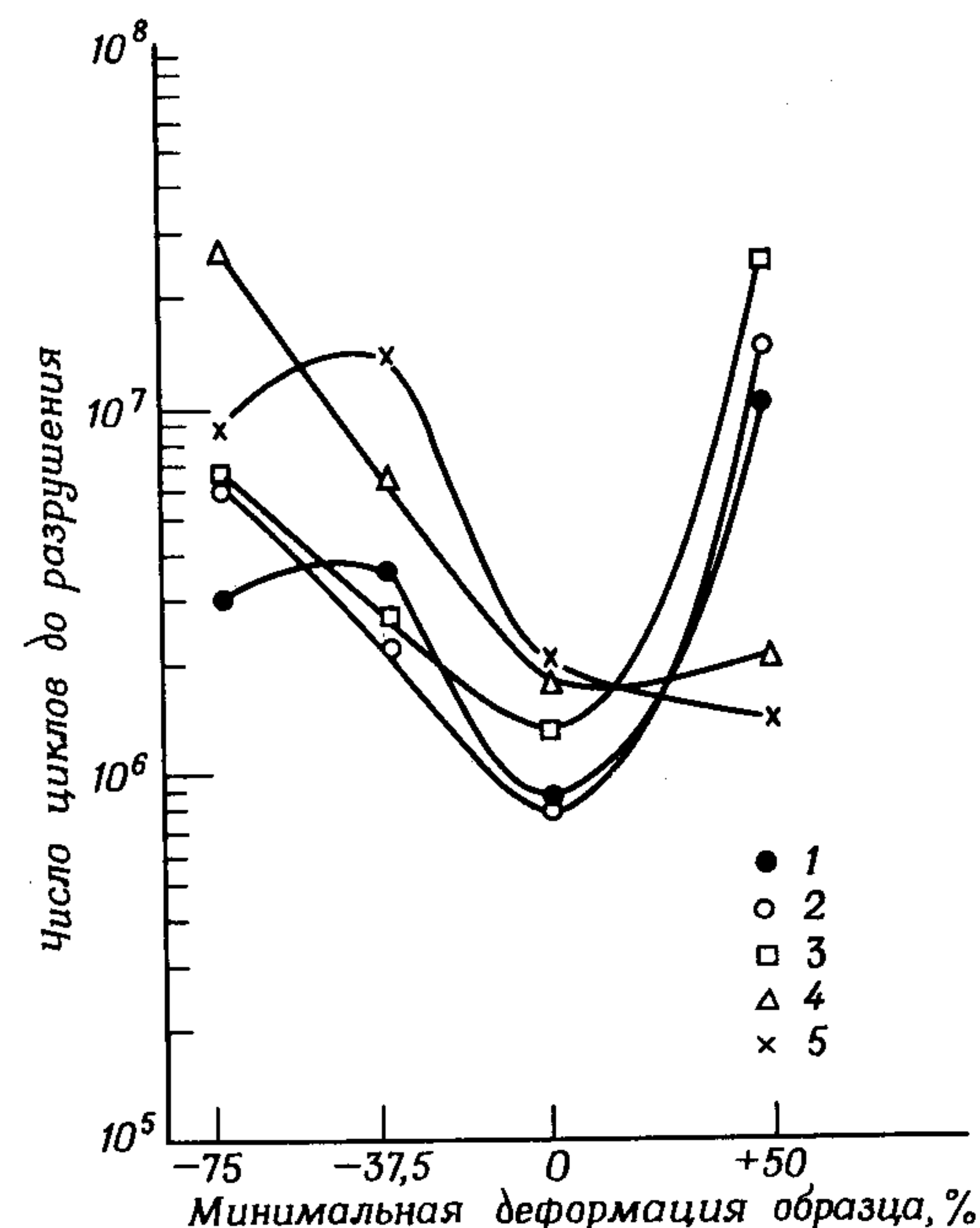
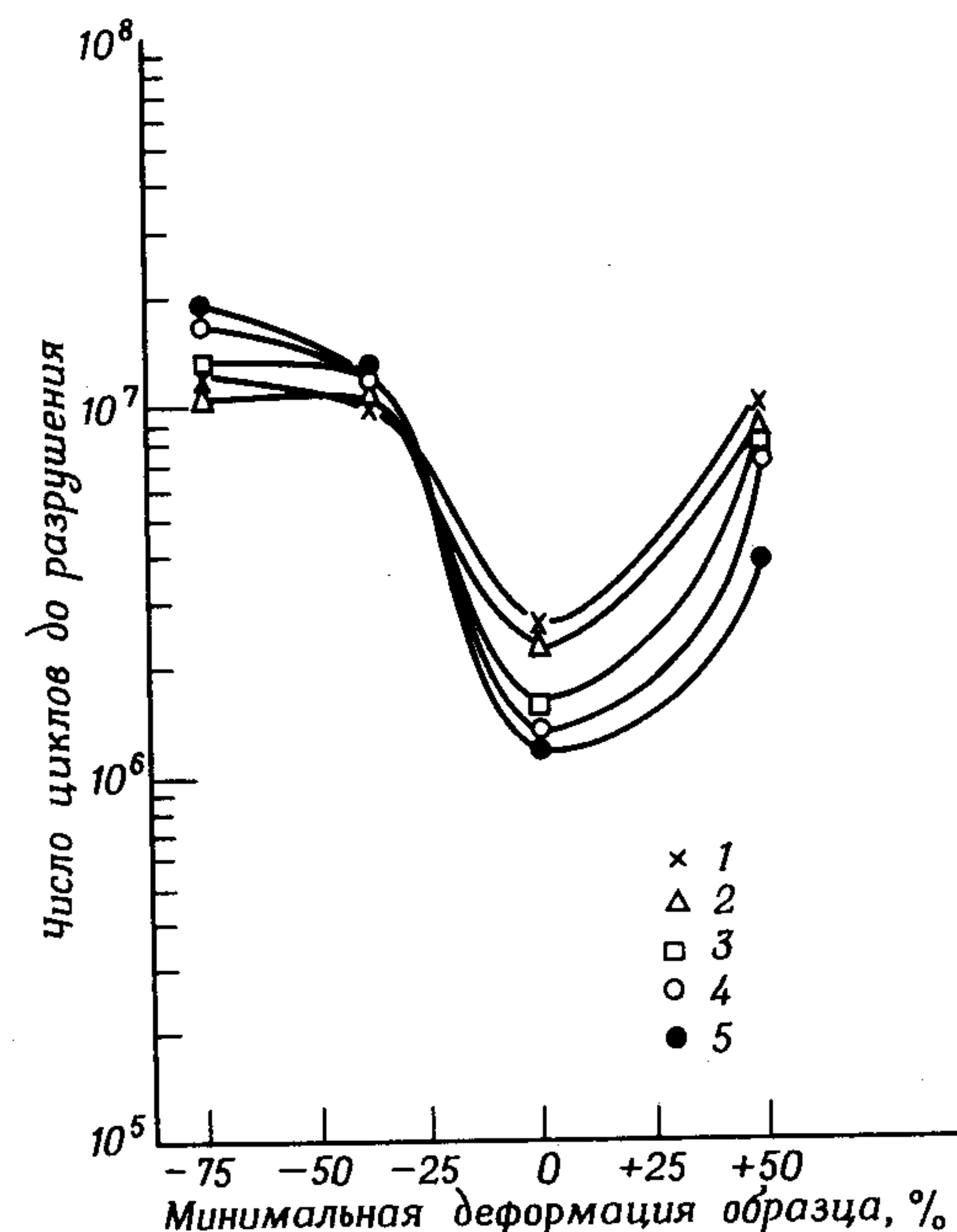


Рис. 19.15. Влияние состава смесей маслonaполненных БСК и ПБК на усталостную прочность при 75%-ной циклической деформации растяжения и сжатия [67, рис. 17].

1—ПБК; 2—смесь БСК—ПБК состава 25:75; 3—то же состава 50:50; 4—то же состава 75:25; 5—БСК.





с низким содержанием сажи. Аналогичные результаты получены Ли [68] при испытании кольцевых образцов. Как показано на рис. 19.16, рост трещины в смеси БСК–ПБК замедлялся при увеличении количества сажи в фазе БСК. Смеси с заданным распределением сажи между

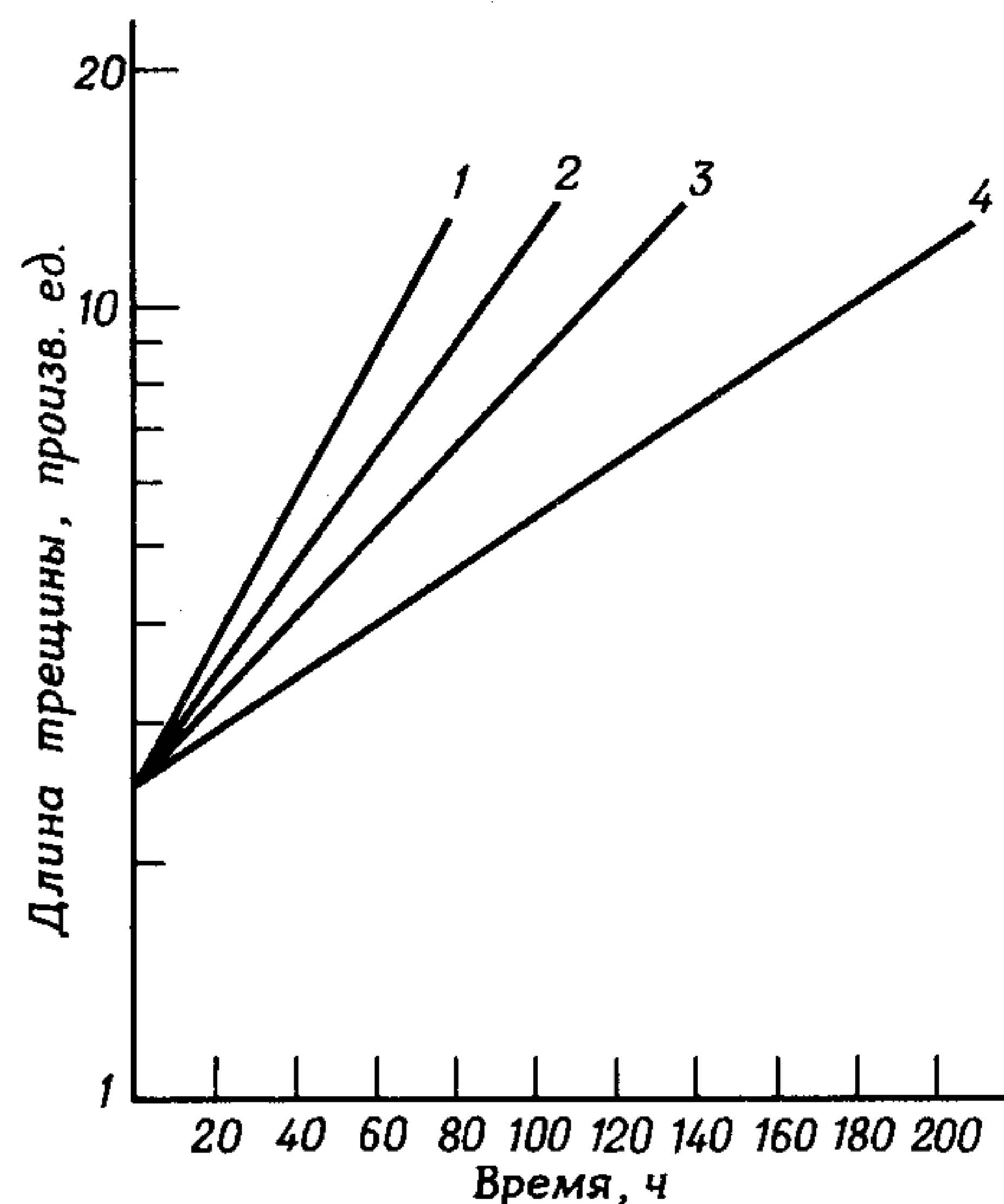


Рис. 19.16. Влияние распределения углеродной сажи на рост трещины при усталостных испытаниях смесей БСК—ПБК состава 60:40, содержащих 85 вес. ч. сажи [68].

Содержание сажи в фазе ПБК, %: 1) 60; 2) 40; 3) 25; 4) 10.

фазами получали путем смешения ее различных количеств с отдельными каучуками с последующим их совместным смешением. Интересно отметить, что если всю сажу вводили в смесь каучуков БСК–ПБК, то усталостная прочность полученного вулканизата описывалась кривой 1 для смеси с 60% сажи в ПБК.

#### Д. Старение и озоностойкость

Свойства каучуков при нагреве, а также при контакте с кислородом или озоном обычно ухудшаются. В целом механизмы старения композиций резин под влиянием тепла и кислорода воздуха и методы ингибирования этих процессов исследованы достаточно полно [69]. Вместе с тем работ, специально посвященных изучению процесса старения смесей эластомеров, очень мало. Обычно механические свойства смесей эластомеров при старении близки к свойствам того эластомера, который в смеси образует непрерывную фазу, хотя и занимают промежуточное положение между свойствами исходных компонентов.

Действие атмосферного озона на резину обнаруживается по образованию и росту поверхностных трещин. Растрескивание резины под действием озона происходит в том случае, если образец находится в деформированном состоянии, при этом величина деформации (или плотность

запасенной энергии) превышает некоторое критическое значение [70, 71]. В ряде работ [72–74] исследована возможность использования каучуков с низкой степенью ненасыщенности, таких, как ТЭПК и С1-БК, для повышения стойкости к действию озона резин, идущих на изготовление черных и белых боковин шин. ТЭПК оказался более эффективным антиозонантом, чем С1-БК. Смеси НК с 35–40% любого из выпускаемых в промышленном масштабе ТЭПК устойчивы к озонному растрескиванию. При таких концентрациях степень непрерывности фазы ТЭПК в смеси становится достаточно высокой. Вследствие большой разницы в скоростях отверждения НК и ТЭПК на практике часто используются меньшие концентрации ТЭПК или его комбинации с С1-БК. Хотя С1-БК — менее эффективный антиозонант, тем не менее он придает вулканизатам лучшие физико-механические свойства благодаря близости скоростей вулканизации его и НК.

Эндрюс [70] предложил объяснение механизма защиты от озона ненасыщенных резин при добавлении к ним каучуков с малой степенью ненасыщенности. В соответствии с его представлениями инертный каучук выполняет роль физического барьера, препятствующего развитию микроскопических трещин и превращению их в макротрещины. При определенных условиях трещина может огибать частицы инертного каучука и тем самым преодолевать барьер. Амбеланг и др. [75] подтвердили правильность изложенного механизма растрескивания. Тот факт, что ТЭПК является более эффективным антиозонантом в смесях, чем этилен-пропиленовый каучук (ЭПК), они объяснили тем, что при одинаковых условиях перемешивания первый более тонко диспергируется в полимерной матрице. В смеси ТЭПК с БСК при их соотношении 30:70 максимальное расстояние между частицами ТЭПК 42 мкм, в то время как для ЭПК это расстояние составляет 64 мкм.

Чрезвычайно важными и критическими для защиты от озона факторами являются способность фазы насыщенного каучука хорошо течь и диспергироваться в ненасыщенной матрице. Разницу в поведении ЭПК и двух ТЭПК, содержащих в качестве третьего мономера наиболее часто используемые для этих целей диеновые соединения, можно отчетливо увидеть путем сравнения свойств смесей с 20 вес. ч. насыщенных каучуков, что составляет пороговую концентрацию, ниже которой защитный эффект не проявляется. На рис. 19.17 показано влияние ЭПК и типа ТЭПК, а также качества перемешивания на озонное растрескивание композиций, предназначенных для изготовления белых боковин шин [76]. Тщательное перемешивание эластомеров способствует улучшению свойств всех представленных на рисунке смесей. Из рисунка видно также, что ТЭПК, содержащий дициклопентадиен (ДЦПД) в качестве третьего, ненасыщенного мономера, является наиболее эффективным антиозонантом по сравнению с другими инертными каучуками. Надежных корреляций между защитными свойствами каучуков от озона и их молекулярным весом или молекулярновесовым распределением не обнаружено.



Течение рассмотренных полимеров (при исследовании, например, экструзии с помощью пластометра в соответствии со стандартом ASTM D1238-73) подчиняется выражению

$$Q = Kp^m,$$

где  $Q$  — количество экструдированного полимера в единицу времени,  $p$  — приложенное давление,  $K$  и  $m$  — параметры, характеризующие полимер. Возрастание показателя степени  $m$  интерпретируется как увеличение степени разветвленности полимерных цепей. Результаты, показанные на рис. 19.17, подтверждают, что с увеличением степени

### Перемешивание:

хорошее плохое хорошее плохое хорошее плохое

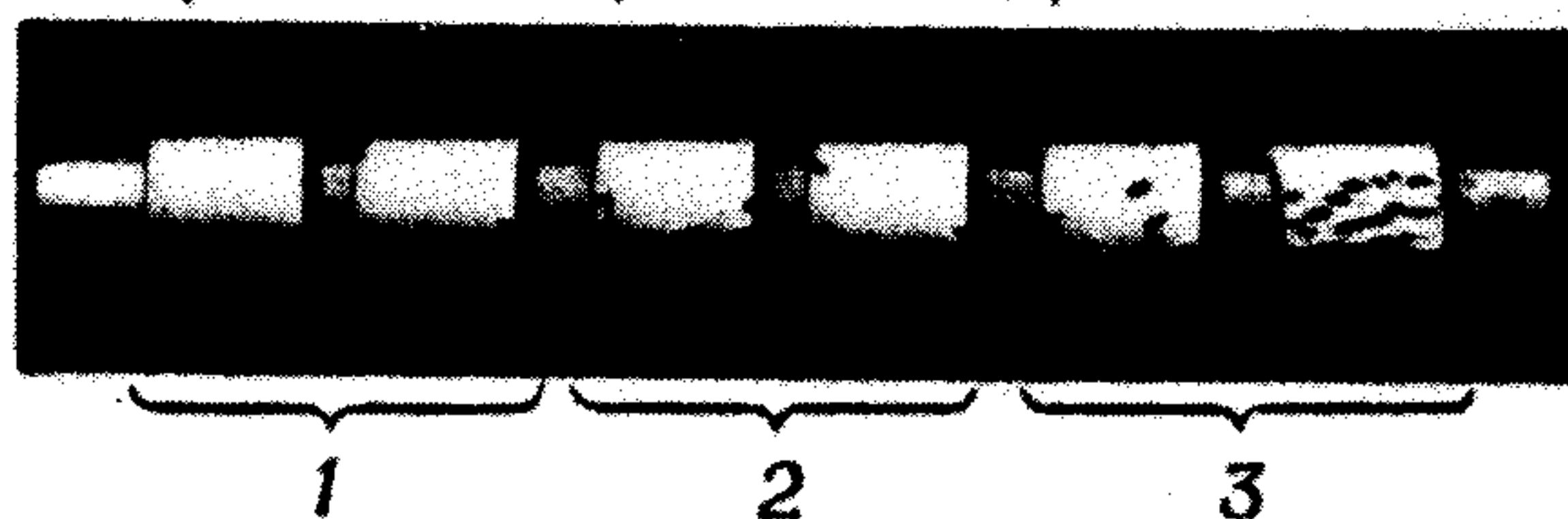


Рис. 19.17. Влияние типа насыщенного каучука и качества перемешивания на статическую озоностойкость типичного состава для белой боковины шины. Выдерживание на открытом воздухе в течение 65 сут в статических условиях.

1 — ТЭПК, содержащий дициклопентадиен; 2 — ТЭПК, содержащий гексадиен-1,4; 3 — ЭПК, не содержащий диенового мономера.

разветвления (ниже точки гелеобразования) противоозонные защитные свойства насыщенных каучуков возрастают, так как  $m$  составляет 1,5 для ЭПК и 1,8 и 2,5 для ТЭПК, содержащего гексадиен-1,4 и ДЦПД соответственно. Это также согласуется с данными по кинетике полимеризации, из которых следует, что ЭПК должен быть линейным, в то время как ДЦПД способен образовывать небольшие количества разветвленных макромолекул, поскольку реакционная способность его второй двойной связи относительно велика и составляет примерно 10% активности первой.

Исследование [76], результаты которого приведены в табл. 19.4, хорошо иллюстрирует корреляцию между степенью разветвленности ТЭПК и его противоозонными свойствами. ТЭПК с различной степенью разветвленности получали путем нагревания его в присутствии перекиси дикумила. Оценивали свойства составов, предназначенных для изготовления белых боковин шины, при содержании в смеси 20 вес. ч. ТЭПК. Защитные противоозонные свойства улучшались пропорционально увеличению параметра  $m$ . Хотя целью этой работы не было исследование слишком сильного нагревания, тем не менее хорошо известно, что такая

Таблица 19.4

Связь между экструзионным параметром  $m$  и сопротивлением озонному растрескиванию состава белой боковины шины, содержащей 20 вес. ч. ТЭПК

Эластомер	$m$	Время до появления первой видимой трещины <sup>а)</sup> , ч
ТЭПК	1,5	2
ТЭПК, имеющий различную степень разветвленности, с добавкой 0,5% перекиси дикумила	1,5	2
	1,8	24
	2,1	120
	2,4	> 168

а) Испытания проводили в озонной камере при концентрации озона  $5 \cdot 10^{-2}$  об. %. Образцы растягивали на 20%.

обработка ТЭПК приводит к образованию геля, что ухудшает его диспергируемость и, как следствие, озоностойкость смесей, в которые его добавляют. Несмотря на найденные корреляции между диспергируемостью и защитными свойствами насыщенных каучуков, количественная связь между этими параметрами не исследована: отсутствуют работы, в которых были бы определены размеры образований дисперсной фазы, дающие максимальную защиту от озона при данной концентрации насыщенного каучука в смеси.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Modern Tire Dealer, 1, 62 (1976).
2. Rubber Age, 108, 26 (1976).
3. Rubber Manufacturers Association, Statistical Report (1975).
4. Gough V. E., in: "Mechanics of Pneumatic Tires", S. K. Clark, ed., Nat. Bur. Std. Monograph 122, Nat. Bur. Std., Washington, D. C., 1971, p. 356.
5. Dannenberg E. M., Rubber Chem. Technol., 48, 410 (1975).
6. Corish P. J., Powell B. D. W., Rubber Chem. Technol., 47, 481 (1974).
7. Kruse J., Rubber Chem. Technol., 46, 653 (1973).
8. Walters M. H., Keyte D. N., Trans. Inst. Rubber Ind., 38, 40 (1962); Rubber Chem. Technol., 38, 62 (1965).
9. Hess W. M., Scott C. E., Callan J. E., Rubber Chem. Technol., 40, 371 (1967).
10. Marsh P. A., Voet A., Price L. D., Rubber Chem. Technol., 40, 359 (1967).
11. Marsh P. A., Voet A., Price L. D., Rubber Chem. Technol., 41, 344 (1968).
12. Smith R. W., Andries J. C., Rubber Chem. Technol., 47, 64 (1974).
13. Andrews E. H., J. Appl. Polym. Sci., 10, 47 (1966).
14. Avgeropoulos G. N., Weissert F. C., Biddison P. H., Böhm G. G. A., Rubber Chem. Technol., 49, 93 (1976).
15. Lewis E., Mercer H. V., Deviney M. L., Hughes L., Jewell J. E., paper presented to Div. of Rubber Chem., Amer. Chem. Soc., Chicago, Illinois X 1970; Abstract, Rubber Chem. Technol., 44, 855 (1971).
16. Hampton R. R., Rubber Chem. Technol., 45, 546 (1972).



17. Morris M. C., Rubber Chem. Technol., **40**, 341 (1967).
18. deDecker H. K., Sabatine D. J., Rubber Age, **99**, 73 (1967).
19. Brasier D. W., Nickel G. H., Rubber Chem. Technol., **48**, 26 (1975).
20. Sircar A. K., Lamond T. G., Rubber Chem. Technol., **48**, 301 (1975).
21. Sircar A. K., Lamond T. G., Rubber Chem. Technol., **48**, 631 (1975).
22. Sircar A. K., Lamond T. G., Rubber Chem. Technol., **48**, 640 (1975).
23. Sircar A. K., Lamond T. G., Rubber Chem. Technol., **48**, 653 (1975).
24. Krishen A., Tucker R. G., Anal. Chem., **46**, 29 (1974).
25. Sugiki S., et al., J. Soc. Rubber Ind. Jpn., **45**, 299 (1972).
26. Воюцкий С. С., Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960.
27. Fujimoto K., J. Soc. Rubber Ind. Jpn., **43**, 54 (1970).
28. Angone S. N., Rubber J., **149** (5), 37 (1967).
29. Blackley D. C., Charnock R. C., J. Inst. Rubber Ind., **7**, 60 (1973).
30. Blackley D. C., Charnock R. C., J. Inst. Rubber Ind., **7**, 113 (1973).
31. Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., англ. пат. 1046215, 19/X 1966.
32. Gardiner J. B., Rubber Chem. Technol., **43**, 370 (1970).
33. Shundo M., Imoto M., Minoura Y., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 939 (1966).
34. Callan J. E., Topcik B., Ford F. P., Rubber World, **151**, 60 (1965).
35. Sircar A. K., Lamond T. G., Rubber Chem. Technol., **46**, 178 (1973).
36. Scott C. E., Callan J. E., Hess W. M., Natural Rubber Conf., Kuala Lumpur, Malaysia (1968).
37. Marsh P. A., Mullens T. J., Price L. D., Rubber Chem. Technol., **43**, 400 (1970).
38. Callan J. E., Hess W. M., Scott C. E., Rubber Chem. Technol., **44**, 814 (1971).
39. Folt V. L., Smith R. W., Rubber Chem. Technol., **46**, 1193 (1973).
40. Graessley W. W., Adv. Polym. Sci., **16**, 38 (1975).
41. Sircar A. K., Lamond T. G., Putter P. E., Rubber Chem. Technol., **47**, 48 (1974).
42. Baranwal K. C., Rubber Age, **102**, 52 (1970).
43. Railsback H. E., Howard W. S., Stumpe N. A., Jr., Rubber Age, **106**, 46 (1974).
44. Morrissey R. T., Rubber Chem. Technol., **44**, 1029 (1971).
45. Corish P. J., Rubber Chem. Technol., **40**, 324 (1967).
46. Baranwal K. C., Son P. N., Rubber Chem. Technol., **47**, 88 (1974).
47. Woods M. E., Mass T. R., Copolymers, Polyblends, and Composites, N. A. J. Platzer, ed., Amer. Chem. Soc. Adv. in Chem. Ser. 142. Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1975.
48. Gelinas L. P., Harris I. W. E., Storey E. B., Rubber Chem. Technol., **35**, 354 (1962).
49. Krol L. H., Rubber Chem. Technol., **39**, 452 (1966).
50. Kastein B., paper presented at the Tire Mater. Decisions Symp., Minneapolis, Minnesota (August 1972).
51. Baranwal K. C., McDonel E. T., unpublished data.
52. Baranwal K. C., paper presented at the Rubber Div. Amer. Chem. Soc. Meeting, Miami Beach, Florida (April 1971).
53. Veith A. G., Rubber Chem. Technol., **44**, 962 (1971).
54. Grosch K. A., Rubber Age, **99** (10), 63 (1967).
55. Gnörich W., Grosch K. A., Rubber Chem. Technol., **48**, 527 (1975).
56. Schallamach A., Rubber Chem. Technol. Rubber Rev., **41**, 209 (1968).
57. Grosch K. A., Schallamach A., Rubber Chem. Technol. Rubber Rev., **49**, 862 (1976).
58. Kainradl P., Kaufman G., Rubber Chem. Technol., **49**, 283 (1976).
59. Studebaker M. L., Beatty J. R., Rubber Chem. Technol., **47**, 803 (1974).
60. Rehner J., Jr., Wei P. E., Rubber Chem. Technol., **42**, 985 (1969).

61. Zapp R. L., Rubber Chem. Technol., **46**, 251 (1973).
62. Sircar A. K., Lamond T. G., Rubber Chem. Technol., **48**, 89 (1975).
63. Beatty J. R., Rubber Chem. Technol., **37**, 1341 (1964).
64. Studebaker M. L., Rubber Chem. Technol., **41**, 373 (1968).
65. Lake G. L., Rubber Chem. Technol., **45**, 309 (1972).
66. Clapson B. E., Lake G. J., Rubber Chem. Technol., **44**, 1186 (1971).
67. Beatty J. R., paper presented at the Int. Rubber Symp., Rubber Div., Amer. Chem. Soc., San Francisco, California (October 1976).
68. Lee B., private communication.
69. Shelton J. R., Rubber Chem. Technol., **30**, 1251 (1957).
70. Andrews E. H., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 47 (1966).
71. Wilchinsky Z. W., Kresge E. N., Rubber Chem. Technol., **47**, 895 (1974).
72. Speranzini A. H., Drost S. J., Rubber Chem. Technol., **43**, 482 (1970).
73. Ossefort Z. T., Bergstrom E. W., paper presented at a Meeting Rubber Div., Amer. Chem. Soc., Atlantic City, New Jersey (September 1968).
74. Gursky L., Masiello F. J., Wallace A. J., paper presented at a Meeting Rubber Div., Amer. Chem. Soc., Cleveland, Ohio (May 1975).
75. Ambelang J. C., Wilson F. H., Jr., Porter L. E., Turk D. L., Rubber Chem. Technol., **42**, 1186 (1969).
76. McDonel E. T., unpublished results.



# СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ СО СВОЙСТВАМИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Э. Кресге

E. N. Kresge Elastomers Technology Division,  
Exxon Chemical Company, Linden, New Jersey

## I. ВВЕДЕНИЕ

Смеси полимеров со свойствами термоэластопластов представляют собой эластичные материалы, которые могут перерабатываться как «расплавы» при повышенных температурах, но обладают свойствами вулканизованных эластомеров при температурах эксплуатации. В этой главе рассматриваются вопросы, связанные с морфологией смесей полимеров, обладающих свойствами термоэластопластов, и зависимость между морфологией и физическими свойствами смесей. Обсуждаются важные в практическом отношении смеси. Упрочненные каучуками пластики, т.е. высокомодульные композиции, рассмотрены в гл. 13.

Известны два основных типа смесей полимеров со свойствами термоэластопластов (ТЭП): модифицированные термоэластопласты и термоэластопласты, получаемые смешением полимеров. Модифицированные термоэластопласты являются смесями композиционно гомогенных термоэластопластов, таких, как полиуретановый термоэластопласт (ПУТЭП), со вторым полимером, добавляемым с целью получения композиции с новыми свойствами. Например, ПУТЭП смешивают с пластифицированным поливинилхлоридом (ПВХ) для уменьшения твердости или для варьирования ее в определенных пределах. ПУТЭП может быть смешан также со стирол-акрилонитрильным сополимером для повышения модуля системы. Термоэластопласты, получаемые смешением полимеров, представляют собой композиции на основе жесткого пластика и эластичного полимера, который сам по себе не обладает свойствами термоэластопласта.

Различия между термопластичными материалами, обладающими свойствами термоэластопластов и не обладающими таковыми, довольно условные. На рис. 20.1 приведены три основных типа деформационных кривых для полимерных материалов. Полимерные композиции и смеси столь многообразны, что среди них можно найти как высокомодульные материалы для конструкционных целей, так и сшитые эла-

стомеры, которые имеют низкий модуль упругости и могут растягиваться на несколько сотен процентов и возвращаться к исходным размерам после прекращения действия напряжения. Вообще считают, что материалы обладают свойствами резин, если они могут деформироваться более чем на 100% без разрушения и сравнительно быстро принимать размеры, близкие к исходным после снятия нагрузки. Модифицированные термоэластопласты и смеси со свойствами термоэластопластов обладают промежуточными деформационными свойствами между

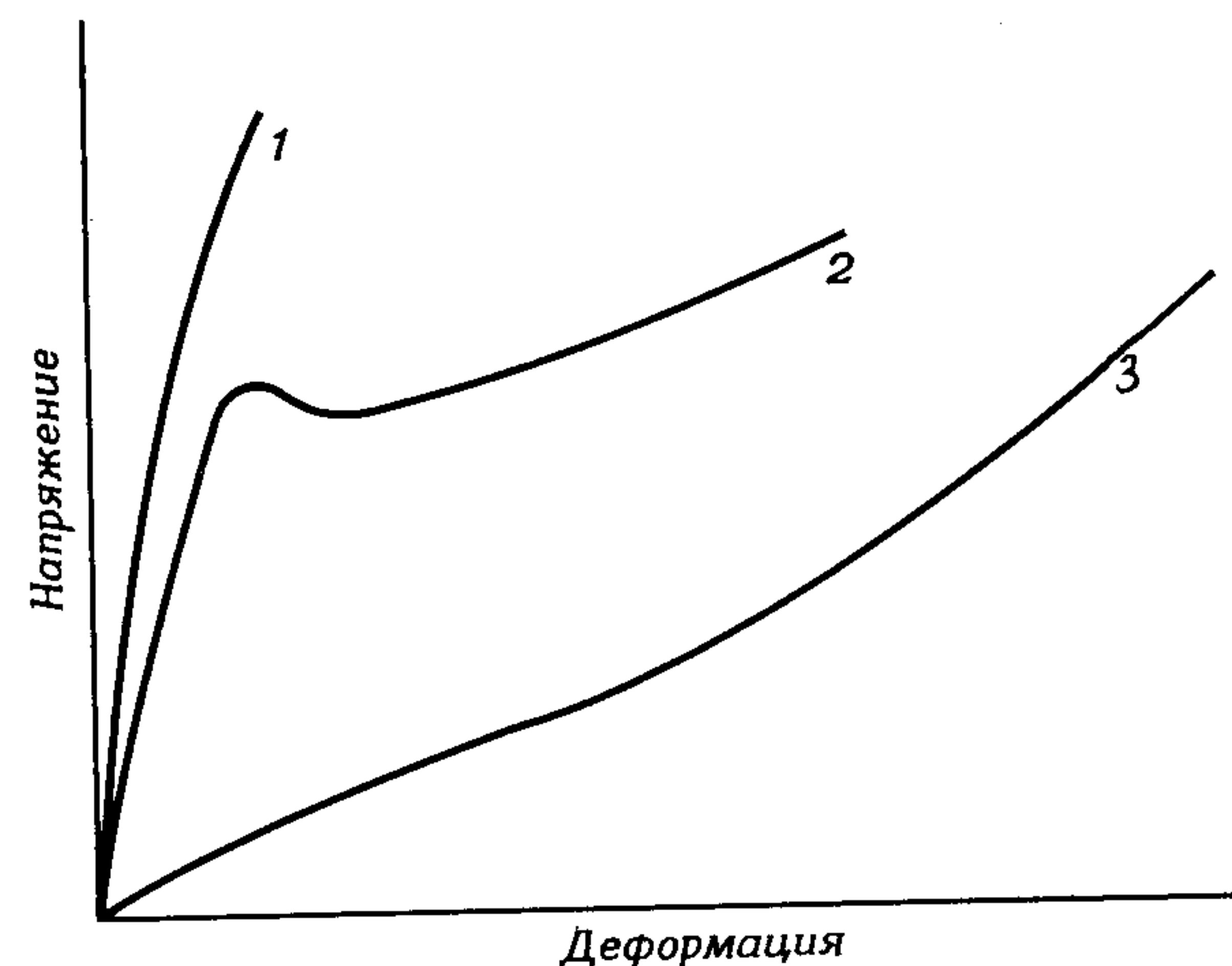


Рис. 20.1. Три основных типа кривых напряжение — деформация, характерных для высокомодульных хрупких пластиков (1), высокомодульных податливых пластичных материалов (2) с пределом текучести и слабой способностью восстанавливать размеры при снятии нагрузки и низкомоульных сшитых эластомеров (3).

свойствами низкомоульных сшитых эластомеров (кривая 3) и высокомоульных материалов, способных течь под нагрузкой, испытывая при этом большие пластические деформации (кривая 2).

Используя полимерные смеси, можно в широких пределах менять физические свойства материалов, пригодных для различных практических целей. Во многих случаях материалы с желаемым комплексом свойств могут быть получены значительно легче путем правильного подбора смеси, чем полимеризацией новых полимеров. Задача промышленности, производящей эластомерные смеси со свойствами термоэластопластов, состоит в том, чтобы по возможности полнее удовлетворять растущие потребности в материалах специального назначения. Кроме того, определенные смеси полимеров со свойствами термоэластопластов обладают таким сочетанием физических и реологических свойств, которого нельзя достигнуть, используя в практических целях



простые полимеры. Замечено также, что некоторые свойства полиолефинов, например теплостойкость и влагостойкость, более полно реализуются в смесях ТЭП, чем в блок-сополимерах на их основе.

## II. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

### А. Морфологические требования

#### 1. Термоэластопласты

Термоэластопласты проявляют некоторые физические свойства сшитых эластомеров при температуре эксплуатации и могут перерабатываться при повышенных температурах. Высокоэластическая, или резиноподобная, природа этих материалов определяется наличием трехмерной сетки, сходной со структурой, возникающей при сшивании эластомера химическим путем, а текучесть связана с разрушением поперечных связей при температурах переработки. Для образования

Таблица 20.1

Термоэластопласты		
Поперечная связь	Макроцепь термоэластопласта	Литература
Стеклообразный полимерный блок	Стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер	1
	Стирол-диметилсилоксановый блок-сополимер	2
	$\alpha$ -Метилстирол-диметилсилоксановый блок-сополимер	3
Кристаллизующийся полимерный блок	Тетраметил- <i>n</i> -силфениленсилоксан-диметилсилоксановый блок-сополимер	4
	Тетраметиленгликольтерефталат-тетраметилентерефталатный (сегментированный сложный полиэфир) блок-сополимер	5
Водородная с кристаллизующимися или стеклообразными блоками	Бутиленадипинат- <i>n</i> , <i>n'</i> -дифенилметандиизоцианат-бутандиоловый-1,4 (сегментированный полиуретан) блок-сополимер	6
Ионная	Сополимер бутадиена с солью метакриловой кислоты	7

временных поперечных связей используются различные способы сшивания, при этом некоторые типы полимерных структур приводят к получению композиций со свойствами термоэластопластов. Основным условием для их получения является необходимость «сшивания» аморфных цепей каучука по какому-либо термически обратимому механизму. В табл. 20.1 приведены примеры типов поперечных связей некоторых аморфных полимеров.

Свойства стирол-бутадиен-стирольных термоэластопластов, имеющих блочное строение, зависят от стеклообразной полистирольной фазы, а свойства некоторых полиэфиров блочного строения — от кристаллической фазы, которые выполняют роль лабильных поперечных сшивок. В иономерных материалах, например в сополимере бутадиена с метакриловой кислотой в форме соли или в сополимере бутадиена со стиролом и вилпиридином, содержащем координированный хлорид никеля, роль термически обратимых поперечных связей играют ионные кластеры.

#### 2. Смеси

Для того чтобы смесь термоэластопласта с другими полимерами сохраняла резиноподобные свойства, его фаза должна быть непрерывной. Эластомерная природа смесей зависит также от свойств термоэластопласта, а эти свойства меняются путем модификации одной или обеих фаз или введением дополнительной, отличающейся от двух первых фазы. Это иллюстрируется примером модификации стирол-бутадиен-стирольных блок-сополимеров путем введения гомополимеров стирола или бутадиена. Гомополимер бутадиена локализуется в полибутадиеновой фазе блок-сополимера, и это сопровождается снижением модуля упругости. Гомополимер стирола внедряется в фазу полистирола, при этом модуль возрастает. Свойства стирол-бутадиен-стирольного (СБС) блок-сополимера заметно изменяются, если в него вводят третий полимер в виде самостоятельной фазы [8, 9], например путем смешения его с полиэтиленом или полипропиленом. В таких смесях полиолефин, по видимому, образует независимую непрерывную фазу, поэтому морфологически структура смеси представляет собой две непрерывные взаимопроникающие фазы. Фаза блок-сополимера, очевидно, сохраняет присущую ей морфологию и состоит в свою очередь из фазы полибутадиена и полистирола.

Если термоэластопласт не сохраняется в виде непрерывной фазы в смеси, то ее свойства определяются преимущественно другой фазой, которая непрерывна. Смесь, состоящая из 10 вес. ч. блок-сополимера СБС и 90 вес. ч. полистирола, является, конечно, высокомодульным неэластичным материалом.

Фазовую морфологию смесей термоэластопластов с другими полимерами можно регулировать, варьируя их вязкоупругие характеристики (том 1, гл. 7). Степень дисперсности фазы, концентрация которой в смеси меньше, зависит при интенсивном перемешивании как от вязких, так и от упругих свойств компонентов при конкретных условиях перемешивания. Важными переменными являются скорость сдвига и температура, так как маловероятно, чтобы оба полимера в смеси обладали одинаковой реакцией на механическое воздействие. Для эффективной модификации свойств совсем не обязательна хорошая совместимость или взаиморастворимость компонентов.



## Б. Смеси, имеющие практическое применение

Термоэластопласты нашли широкое практическое применение благодаря их уникальным свойствам и легкой перерабатываемости. Однако в результате синтеза не всегда удается получить термоэластопласты с желаемым комплексом физико-механических характеристик, поэтому их подвергают модификации путем смешения с другими полимерами.

### 1. Стирол-бутадиен-стирольные блок-сополимеры

Известны четыре пути модификации трехблочных сополимеров [8]:

- 1) разбавление эластомерной фазы полимерами или пластификаторами, растворяющимися в этой фазе;
- 2) введение в эластомерную фазу третьей дискретной фазы, например минеральных наполнителей;
- 3) разбавление полистирольной фазы совместимыми с ней полимерами;
- 4) смешение блок-сополимера с высокомолекулярным пластиком, например полиолефином, с целью образования дополнительной непрерывной фазы.

Разбавление эластомерной фазы маслами (продуктами нефтепереработки) желательно для снижения вязкости системы. При этом предпочтение отдают парафиновым и нефтяным маслам по сравнению с ароматическими. Последние способны образовывать сольваты и с полистирольной фазой, что приводит к снижению температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) полистирольной фазы и ухудшению основных свойств композиции. Введение масел вызывает уменьшение модуля упругости.

При интенсивном перемешивании можно ввести в блок-сополимеры минеральные наполнители. Этот тип наполнителей обуславливает сравнительно небольшое увеличение модуля упругости блок-сополимеров. Их основное назначение состоит в разбавлении и удешевлении полимера. Применение усиливающих наполнителей, например углеродной сажи, для получения высоких предельных механических свойств в данном случае не требуется, как это необходимо для некристаллизующихся однофазных эластомерных систем, в частности вулканизатов бутадиен-стирольного каучука (БСК). Термоэластопласты имеют высокие механические свойства вследствие наличия в них дискретных доменов полистирола в количестве, превышающем 0,2 вес. доли [10]. Роль узлов пространственной сетки в термоэластопластах по аналогии с обычными вулканизатами каучуков играют молекулярные зацепления, если молекулярный вес эластомерных блоков в несколько раз превышает отрезок цепи между узлами зацеплений. Поскольку зацепления скользят под напряжением, то цепи эластомера могут очень сильно удлиняться и ориентироваться при вытяжке. Таким образом наряду с эффектом упрочнения наполнителями наблюдается упрочнение эластомера в результате ориентации его цепей.

Введение гомополимера стирола в блок-сополимер увеличивает его модуль упругости, что часто используют для компенсации его уменьшения в процессе пластификации маслами. Механические свойства при этом практически не меняются, поэтому, выбирая полистирол подходящего молекулярного веса, можно улучшить реологические свойства системы и сделать ее пригодной для литья под давлением и для других технологических операций. Действительно, чистый стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер обладает достаточно сильно выраженными высокоэластическими свойствами в расплаве при обычных условиях переработки вследствие сохранения двухфазной структуры выше  $T_{ст}$  полистирольных блоков [11]. По мере повышения температуры полистирольные блоки и полибутадиен, по-видимому, становятся взаимно растворимыми, и блок-сополимер начинает проявлять ньютоновское течение. Благодаря смешению СБС с полистиролом и маслами получают системы с варьируемыми в широких пределах модулем упругости, прочностными и реологическими свойствами, что позволяет использовать их в качестве композиций для изготовления большого числа различных изделий методом формования.

Модифицируя полистирольную фазу введением других полимеров, можно повысить ее температуру стеклования, что позволяет расширить температурный диапазон практического использования блок-сополимера. Например, СБС совмещают в хлороформном растворе с полифениленоксидом или замещенным полифениленоксидом. Смесь 80% СБС и 20% поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида имеет прочность при растяжении 20 кГ/см<sup>2</sup> при 300°C, в то время как чистый блок-сополимер обнаруживает такую прочность только при 85°C [12], т.е. при гораздо более низкой температуре.

Тройные смеси стирол-изопренового блок-сополимера типа АВ с полистиролом и полиизопреном, полученные из общего растворителя, изучены в работе [13] методами световой и электронной микроскопии. Из результатов этого исследования следует, что существуют определенные соотношения молекулярных весов гомополимеров и соответствующих сегментов блок-сополимера, при которых происходит растворение гомополимеров в их родственных блоках. Если доля блок-сополимера в смеси высока, то характер морфологических образований, присущий чистому блок-сополимеру, сохраняется и для тройных или бинарных систем. Приложимость аналогичных закономерностей и для смесей на основе блок-сополимерных термоэластопластов типа АВА позволяет указать, каким образом их можно модифицировать, используя методы смешения с другими полимерами.

Как было доказано, смешение СБС с высокомолекулярными пластиками, образующими дополнительную непрерывную фазу, является важным в практическом отношении приемом улучшения свойств термоэластопластов [8, 9]. Например, смесь СБС с сополимером этилена и винилацетата при соотношении компонентов 80:20 обладает резиноподобными свойствами с исключительно хорошей озоностойкостью.



## Патенты, посвященные модифицированным термоэластопластам

Страна, номер патента	Дата регистрации патента	Объект исследования
США 3839501	26/X 1972	Смеси бутадие-стирольного блок-сополимера с кристаллическим чередующимся сополимером изопрена и акрилонитрила
США 3641205	25/III 1968	Смеси стирол-бутадие-стирольного сополимера со смолами, имеющими более высокую температуру размягчения, например с полиацетиленом или поли- $\alpha$ -метилстиролом
Япония 50082-162	21/XI 1973	Сложные полиэфиры блок-сополимерного строения, смешанные со стирол-бутадие-стирольными блок-сополимерами
Япония 49000-344	17/IV 1972	Смеси СБС, полиэтилена и силиконового масла
Япония 7242728		Смеси СБС с поли- $\alpha$ -олефинами, пластификаторами и наполнителями
США 3801529	2/XII 1970	Композиции, содержащие пластифицированную поливинилхлоридную смолу и олефиновые блок-сополимеры. Композиции обладают улучшенной перерабатываемостью
США 3589036	16/I 1970	Бутадие-стирольные блок-сополимеры, используемые в композициях для изготовления подошв обуви
США 3506740	12/X -1966	Полибутиленовая смазка для ударопрочных полистиролов (смесь содержит бутадие-стирольный блок-сополимер)
США 3865776	11/II 1974	Композиции на основе алкенил-аренового блок-сополимера, содержащие минеральное белое масло и полипропилен, пригодные для изготовления изделий с повышенным сопротивлением разрушению при перекручивании
США 3830767	2/V 1973	Композиции блок-сополимера (например, полистирол-гидрированный полибутадие-полистирол), содержащие углеводородную смолу (из нефтепродуктов) с уменьшенным выпотеванием пластификатора
США 3827999	9/XI 1973	Стабильные эластомерные композиции полимер—масло, содержащие селективно гидрированный блок-сополимер и неароматическое углеводородное масло
ФРГ 2353314	26/X 1972	Композиция термоэластопласта, полученная смешением селективно гидрированного сопряженного диенового блок-сополимера с АБС-пластиком
США 3792124	24/II 1972	Полимерные композиции блок-сополимера и ионного сополимера
ФРГ 2312752	16/III 1972	Гидрированные блок-сополимеры, модифицированные продуктом реакции полипропилена с малеиновым ангидридом и т. д.
Канада (англ.) 880945	7/VIII 1968	Композиция термоэластопласта (например, полистирол — полибутадие — полистирол с добавкой асфальтового битума)

## Продолжение табл. 20.2

Страна, номер патента	Дата регистрации патента	Объект исследования
США 3562355	20/III 1968	Смеси блок-сополимеров с определенными полиуретанами или с сополимерами этилена и ненасыщенных сложных эфиров
Англия 1160198	19/VII 1967	Эластомерная композиция бутадие-стирольного блок-сополимера и минерального масла-пластификатора
США (Нидерл.) 3562204	11/II 1966	Композиция термоэластопласта, включающая блок-сополимеры (на основе ароматических виниловых соединений и сопряженных диенов) и статистические сополимеры
США 3562356	24/IX 1965 19/XI 1968	Смеси блок-сополимеров (на основе ароматических виниловых соединений и сопряженных диенов) с определенными сополимерами этилена и ненасыщенных сложных эфиров
США 3639163	5/XI 1965 26/XI 1969	Блок-сополимер (например, гидрированный полистирол — полиизопрен — полистирол), используемый в качестве электроизоляции
США 3459831	24/IX 1965	Пленки на основе стирол-бутадие-стирольного блок-сополимера и полиэтилена
Канада 761526	5/II 1965	Смеси поливиниларенов низкого молекулярного веса с самовулканизирующимися блок-сополимерами
Канада 761525	6/I 1965	Смеси поливиниларенов и самовулканизирующихся стирол-бутадие-стирольных блок-сополимеров
США 3239478	26/VI 1963	Композиции адгезивов на основе блок-сополимеров ароматических виниловых соединений и сопряженных диенов и изделия, полученные из них (составы содержат увеличивающие клейкость смолы и пластифицирующее масло)
Канада 761530	22/V 1963	Смеси диеновых эластомеров (например, полиизопрена) с определенными изопренстирольными блок-сополимерами
Канада 762544	17/VI 1963	Термоэластопласты (блок-сополимеры на основе ароматических виниловых соединений и сопряженных диенов) и перерабатываемые композиции (с добавками пластифицирующих масел)
США 3963802	20/VI 1975	Смеси полиэфирных термоэластопластов с эластичными сополимерами этилена
Нидерланды 2502638	28/I 1974	Смесь полиуретанового термоэластопласта с ПВХ или его сополимерами
Нидерланды 2130938	22/VI 1970	Смеси полиуретановых термоэластопластов с ПВХ и сополимером бутадие-стирола и акрилонитрила
США 3974240	18/XI 1974	Смеси эластомерного этилен-пропиленового ионного сополимера с кристаллическими полиолефинами
США 3974241	18/XI 1974	Смеси низковязких эластомерных этилен-пропиленовых ионных сополимеров с кристаллическими полиолефинами



Смеси с полипропиленом, полиэтиленом и другими поли- $\alpha$ -олефинами рассмотрены в патентной литературе (табл. 20.2). Смеси, состоящие примерно из равных частей полипропилена и СБС, сочетают эластичность с хорошими механическими характеристиками при высоких и низких температурах. В этих смесях, по-видимому, сохраняется морфология, представляющая собой две непрерывные фазы в широком диапазоне соотношений компонентов. Это было показано методом сканирующей электронной микроскопии при исследовании образцов, из которых фаза СБС была экстрагирована растворителем, инертным по отношению к полипропилену.

## 2. Полиэфирные термоэластопласты

Термоэластопласты на основе сегментированных сополимеров сложных полиэфиров сравнительно недавно нашли практическое применение. Сополимеры обычно получают из терефталевой кислоты, политетраметилэтиленгликоля и бутандиола-1,4 [14]. Эти исходные компоненты позволяют синтезировать сополимеры с кристаллизующимися тетраметилтерефталатными сегментами и аморфными политетраметилэтиленгликольтерефталатными сегментами, статистически распределенными вдоль полимерной цепи. Основу морфологии сополимеров составляют [5] кристаллические ламелярные домены толщиной около 100 Å и длиной несколько тысяч ангстрем. Кристаллические области, будучи в сильной степени взаимосвязанны, образуют, по-видимому, непрерывную фазу. Эти области представляют собой полную противоположность дискретным полистирольным доменам, найденным в типичных блок-сополимерах СБС. Поведение сегментированных сложных полиэфиров при растяжении соответствует такому характеру морфологии. При удлинении наблюдается высокий начальный модуль, отвечающий деформации непрерывной кристаллической матрицы. Деформация в этой области в значительной степени обратима. При более высоких деформациях материал удлиняется необратимо, при этом происходит разрушение кристаллической матрицы и наблюдается значительная ориентация кристаллитов. При достижении предельной ориентации кристаллиты более не удлиняются, и напряжение передается главным образом благодаря непрерывной аморфной фазе.

Полиэфирные термоэластопласты могут быть модифицированы по аналогии с трехблочными сополимерами смешением с другими полимерами, наполнителями и пластификаторами. Конечно, при этом необходимо принимать во внимание морфологические различия этих двух систем. Как показывают данные патентной литературы, смеси СБС с полиэфирными термоэластопластами обладают улучшенным комплексом свойств. Для снижения твердости полиэфирных термоэластопластов их смешивают с этилен-пропиленовыми каучуками [15]. Более предпочтительными являются полукристаллические сополимеры этилена с температурой плавления 35 – 65°C, позволяющие получать смеси

обычными методами при интенсивном перемешивании. Смеси сохраняют высокие значения прочности и удлинения при разрыве в довольно широком диапазоне соотношения компонентов. Известны также композиции смесей, состоящие из полиэфирного термоэластопласта, сополимеров этилена и наполнителей, таких, как гидроксид кремния и углеродная сажа. Учитывая различия в полярности сополимеров этилена и полиэфирных термоэластопластов, кажется несколько удивительным, что можно получить на их основе смеси с хорошими свойствами. Однако исследование морфологии смесей показывает, что благодаря возникновению кристаллических областей в обеих фазах формируется наиболее оптимальная структура композиций.

## 3. Полиуретановые термоэластопласты

Полиуретановые термоэластопласты (ПУТЭП), подобно полиэфирным, разработаны сравнительно недавно. ПУТЭП обычно синтезируют через преполимеры, соединяя длинноцепочечные и низкомолекулярные диолы с диизоцианатами. Наиболее предпочтительным является 4,4'-дифенилметандиизоцианат, хотя иногда используют и толуиленидиизоцианат. Длинноцепочечные диолы представляют собой линейные простые или сложные полиэфиры с концевыми гидроксильными группами, такие, как поли- $\epsilon$ -капролактондиол и полиэтиленгликольадиинат. Молекулярные веса макродиолов составляют 800—2500. В качестве низкомолекулярных диолов, или удлинителей цепи, обычно используют этиленгликоль, 1,4-бис-(2-оксиэтокси)бензол или бутандиол-1,4. Высокополярные, относительно жесткие блоки, состоящие из диизоцианата и низкомолекулярного диола, образуют связанные силами водородных связей кристаллические или стеклообразные домены, которые выполняют роль узлов связи для аморфных длинноцепочечных диолов [16].

Механические свойства ПУТЭП характеризуются исключительно высокой прочностью при растяжении (до 50 МПа), большим гистерезисом и способностью размягчаться под напряжением. Изменяя условия синтеза, можно в широких пределах варьировать свойства ПУТЭП. Тем не менее все более важное значение приобретает модификация ПУТЭП путем смешения их с другими компонентами как метод придания определенных свойств термоэластопластам или уменьшения их стоимости.

ПУТЭП со сложноэфирными сегментами обнаруживают повышенное сопротивление гидролизу [17, 18], если их смешивают с поликарбодиимидом. Если чистый ПУТЭП полностью теряет свои механические свойства после выдерживания в воде при 70°C в течение трех недель, то при добавлении к нему 2 вес. ч. поликарбодиимида он сохраняет при тех же условиях испытаний 87% от исходной прочности, 93% от исходного удлинения и 75% от исходного модуля упругости.

Физические свойства полиуретановых термоэластопластов могут быть улучшены смешением со многими полимерами. К ним относятся полиацетали, ПВХ, сополимеры ПВХ, акрилонитрил-бутадиен-сти-



рольные пластики (АБС-пластики), стирол-акрилонитрильные сополимеры (САН), полиолефины и различные эластомеры. Сополимеры ацеталей (например, сополимер триоксана с этиленоксидом), введенные в ПУТЭП при интенсивном смешении, заметно увеличивают его модуль упругости. Очевидно, высококристаллический полиацеталь, характеризующийся модулем при изгибе 2500 МПа, образует вторую непрерывную фазу и тем самым повышает жесткость системы. Смеси ПУТЭП с АБС-пластиками также обладают повышенной твердостью. Эти более жесткие композиции находят применение в качестве кабельной изоляции. Жесткость смесей полиуретановых термоэластопластов с пластифицированным ПВХ можно варьировать в широких пределах. Композиции с пониженным модулем упругости используют в обувной промышленности. Для получения этих композиций применяют ПУТЭП с низкими температурами размягчения, так как ПВХ чувствителен к повышению температуры.

Пленки из смесей ПУТЭП на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, полиэтиленгликольадипината и бутандиола-1,4 с различными термопластичными полимерами, полученные формованием из раствора в общем растворителе — этилметилкетоне, — имеют высокие характеристики (табл. 20.3) [19]. Во всех случаях прочность при растяжении заметно возрастает, а удлинение при разрыве уменьшается. Смеси с ПВХ и смолой фенокси сохраняют высокий уровень разрывного удлинения.

Таблица 20.3

Смеси<sup>а</sup> ПУТЭП с термопластичными полимерами

Добавляемый полимер	Прочность при растяжении <sup>б</sup> , МПа	Модуль при 300%-ном удлинении, МПа	Удлинение, %
Отсутствует (исходный ПУТЭП)	36,5	3,1	730
ПВХ <sup>в</sup>	42,7	35,2	350
Смола фенокси <sup>г</sup>	50,3	44,1	400
Нитроцеллюлоза <sup>д</sup>	55,8	—	< 100

<sup>а</sup> Пленки из смесей с соотношением компонентов 50:50 получены формованием из метилэтилкетона.

<sup>б</sup> Испытания проводили на пленках толщиной 75—125 мкм.

<sup>в</sup> Джеон 427 фирмы B. F. Goodrich Chemical Co.

<sup>г</sup> РКНН фирмы Union Carbide Plastics Co.

<sup>д</sup> RS 5—6 sec фирмы Hercules Powder Co.

### III. ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ СМЕШЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ

#### А. Морфологические требования

Для получения смесей, обладающих резиноподобными свойствами, из компонентов, которые сами по себе не являются термоэластопластами, необходимо, чтобы по крайней мере одна фаза смеси проявляла бы

свойства эластомера и была при этом непрерывной. Непрерывной фазе можно придать эластомерные свойства, понижая модуль упругости и увеличивая предел упругости всей системы в целом в результате изменения ее морфологии. Возможны несколько путей воздействия на морфологию системы.

Наиболее простой путь заключается в сильном разбавлении высоко-модульного пластика эластомером. Например, смесь 20 вес. ч. изотактического полипропилена с 80 вес. ч. сополимера этилена с пропиленом, полученная при интенсивном перемешивании, проявляет свойства термоэластопласта [20]. Фаза полипропилена в смеси сохраняет кристаллическую структуру, аналогичную исходному полимеру, и свойства смеси зависят в основном от тонкой структуры непрерывной фазы.

Полипропилен и некоторые другие кристаллические полимеры могут быть превращены в эластомерные материалы путем изменения их кристаллической структуры [21—23], хотя это и не отмечается при обычном смешении. При осуществлении кристаллизации из расплава в условиях высоких напряжений формируются высококристаллические волокна с необычно высокой степенью обратимости деформаций при растяжении (например, после растяжения на 100% обратимая деформация составляет 97%). Природа эластичности в этом случае связана со спецификой морфологии. Электронно-микроскопическое исследование позволяет обнаружить плотноупакованные ламели, нормали которых ориентированы преимущественно параллельно оси волокна. При вытяжке образца ламели разворачиваются и расщепляются, при этом возникают пустоты. В соответствии с механизмом эластичности, который определяется обратимым изгибом ламелей, реакция волокна на изменение напряжения и температуры имеет некаучукоподобный характер.

Термоэластопласты можно получить также, увеличивая упругость каучукоподобного компонента смеси. Это осуществляют, превращая каучукоподобную фазу в полукристаллическую с небольшой степенью кристалличности, выполняющей роль псевдопоперечных связей между большими участками аморфных цепей. При очень высоких молекулярных весах каучукоподобная фаза гелеобразна, вследствие чего ее реакция на механические воздействия может иметь упругий характер за время проведения эксперимента или эксплуатации полимера.

Другим путем создания ТЭП является введение пластификатора, растворимого в одной или обеих фазах смеси. Поливинилхлорид, смешанный с пластификатором и акриловым сополимером, выполняющим роль дисперсной фазы, обладает свойствами упругой деформации [24]. Растворимый пластификатор понижает температуру стеклования фазы ПВХ ниже температуры использования, хотя материал остается полукристаллическим. Таким образом, ПВХ с невысокой степенью кристалличности (около 5%) превращается в эластичную фазу с упругостью каучука.



## Б. Смеси, имеющие практическое применение

Как и в случае модифицированных термоэластопластов, основной причиной, заставляющей искать комбинации полимеров типа ТЭП, является возможность получения композиций с полезными свойствами сравнительно дешевым путем. Хотя многие из смесей со свойствами термоэластопластов нельзя сравнить с высококачественными вулканизатами на основе натурального каучука, тем не менее для многих областей не требуются полимеры с высокими деформационными и прочностными характеристиками. Полимеры, используемые для получения смесей, в большинстве случаев относятся к крупнотоннажным и относительно недорогим.

### 1. Смеси сополимеров этилена и $\alpha$ -олефинов с кристаллическими полиолефинами

Наиболее важные в практическом отношении смеси сополимеров этилена и  $\alpha$ -олефинов с кристаллическими полиолефинами получают путем интенсивного смешения этилен-пропиленового каучука (ЭПК) или тройного этилен-пропиленового каучука (ТЭПК) с полипропиленом или полиэтиленом. ЭПК представляют собой либо аморфные, либо полукристаллические материалы, широко используемые в качестве способных к вулканизации каучуков. Полукристаллические сополимеры, не будучи смешанными с другими полимерами, обнаруживают некоторую эластичность благодаря наличию кристаллических областей, выполняющих роль узлов пространственной сетки [25]. Смесей с физическими свойствами, позволяющими использовать их в производстве многих изделий, в том числе деталей для автомобилей, получают, как это следует из патентной литературы, при соотношении ЭПК: полиолефин в области от 40:60 до 85:15 (табл. 20.4). Для получения смесей со специфическими физическими или реологическими свойствами, необходимыми для тех или иных конкретных применений, требуются более детальные исследования. В этилен-пропиленовых сополимерах и кристаллических полиолефинах можно варьировать молекулярный вес, молекулярновесовое распределение, а также число и длину боковых цепей. Наряду с этим можно синтезировать ЭПК, обладающие различным композиционным составом, распределением по составу компонентов и различной длиной мономерных участков. Эти молекулярные параметры вместе с методами перемешивания в конечном счете определяют физические и реологические свойства смесей.

*а. Морфология расплавов.* Данные, полученные для смесей эластомеров, в которых обе фазы аморфны, например для смесей бутадиен-стирольных сополимеров с различным содержанием стирола, пригодны для смесей сополимеров этилена и  $\alpha$ -олефинов с кристаллическими полиолефинами в расплаве. К сожалению, такие смеси чрезвычайно трудно исследовать с помощью электронного микроскопа, так как их темпе-

Патенты, посвященные термоэластопластам, получаемым смешением полимеров

Страна, номер патента	Дата регистрации патента	Объект исследования
Нидерланды 2229—169	15/VI 1972	Смеси ТЭПК с полиэтиленом и отвержденным порошкообразным каучуком
США 3888949	21/VI 1973	Смеси сополимеров пропилена и $\alpha$ -олефинов с полипропиленом
США 3882197	21/VI 1973	Смеси этилен-пропиленовых сополимеров, содержащих кристаллические пропиленовые участки, с полипропиленом и стереорегулярными сополимерами пропилена и $\alpha$ -олефинов
США 3817983	22/XII 1972	Смеси сополимеров этилена и винилацетата с минеральным маслом и воском
США 3835201	29/VIII 1972	Смеси полиолефина с ТЭПК, имеющими высокую вязкость
США 3957919	24/IX 1974	Смеси ТЭПК, полиэтилена и полипропилена, сшивающиеся в процессе смешения
США 3963647	22/VIII 1974	Проводящие смеси сополимеров этилена и $\alpha$ -олефинов с полипропиленом и углеродной сажей
США 3758643	30/I 1971	Частично отвержденные смеси ТЭПК с полипропиленом
США 3919358	2/VIII 1974	Смеси полукристаллических ТЭПК с полиэтиленом
США 3862106	4/VI 1973	Смеси частично отвержденных ТЭПК с полиолефинами
США 3806558	12/VIII 1971	Смеси ТЭПК с полиолефинами, отверждающиеся в динамическом режиме в процессе смешения с образованием термоэластопластов
США 3037954	15/XII 1948	Смеси хлорированного бутилкаучука с кристаллическим полипропиленом, отвержденные в динамическом режиме в процессе смешения
США 3909463	2/II 1972	Смесь бутилкаучука с полиолефином, полученная смешением при нагреве в присутствии бифункционального фенольного соединения
Япония 099693	6/IX 1973	Смесь полиэтилена с сополимерами этилена и эфиракрилатов и с сополимерами этилена и $\alpha$ -олефинов
Нидерланды 2303698	26/I 1973	Смесь сополимера этилена и бутена (95, 5% бутена) с несшитым ЭПК
Нидерланды 2261334	15/XI 1972	Смесь аморфного полибутена-1 с полибутеновым маслом и несшитым ЭПК
Япония 099692	6/IX 1973	Смесь полиэтилена с сополимерами этилена и $\alpha$ -олефинов и с полипропиленом
Япония 50123752	13/III 1974	Смеси полиэтилена с сополимером акрилонитрила и бутадиена и с неорганическими наполнителями
Япония 75006873	19/II 1972	Смеси бутадиен-акрилонитрильного каучука с ПВХ и пластификатором для ПВХ



Продолжение табл. 20.4

Страна, номер патента	Дата регистрации патента	Объект исследования
Япония 49006019	21/IV 1972	Смеси нитрильного каучука с ПВХ, диоктилфталатом, графитом и углеродной сажей
Япония 74024568	2/III 1970	Смесь хлорированного чередующегося сополимера пропилена и бутадиена с ПВХ
Нидерланды 2033453	8/VII 1969	Смесь неопрена или нитрильного каучука с ПВХ, пластификатором для ПВХ и наполнителем
Япония 50022848	28/VI 1973	Смеси сополимеров винилхлорида и винилацетата с сополимерами акрилонитрила и бутадиена

ратуры плавления достаточно высоки, а контрастирование компонентов затруднено.

Косвенным методом исследования морфологии смесей является измерение их температур стеклования. В гомогенных композициях обнаруживается только одна  $T_{ст}$ , отличающаяся от  $T_{ст}$  компонентов. Однако надежное фиксирование температуры стеклования изотактического полипропилена затруднено вследствие очень высокой его степени кристалличности. В связи с этим были исследованы смеси атактического полипропилена с этилен-пропиленовым сополимером, морфология которых не осложнена кристалличностью и поэтому должна моделировать смесь ЭПК с полипропиленом в расплаве.

Результаты исследования атактического полипропилена ( $[\eta] = 0,9$  дл/г) и его смесей с ЭПК (50 мол. % пропилен,  $[\eta] = 2,5$  дл/г), полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, приведены на рис. 20.2. На кривых для смесей обнаруживается широкая область перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, температурный интервал которой зависит от состава смеси. Никакой новой  $T_{ст}$  с узким температурным интервалом в смесях не обнаруживается. Эти данные позволяют заключить, что смеси атактического полипропилена и ЭПК не гомогенны, а существуют в виде двухфазных систем. На основании анализа рассмотренных экспериментальных фактов авторы исследования пришли к выводу о том, что смеси изотактического полипропилена и ЭПК (или сходных с ними композиций) выше их температуры плавления могут быть также негомогенными.

Если в двухфазных смесях оба полимера имеют близкие вязкости при данных условиях перемешивания (температуре и скорости сдвига), то непрерывную фазу образует тот компонент, концентрация которого в композиции выше. При близких концентрациях компонентов непрерывная фаза формируется из того полимера, вязкость которого ниже [26]. Хотя концентрация этилен-пропиленового сополимера в смесях, используемых в практических целях, выше, обе фазы в расплаве, по-видимому, имеют непрерывный характер, так как вязкость типичных полиэтиленов

или полипропиленов, служащих вторым компонентом, в пять—десять раз меньше вязкости ЭПК.

б. Морфология смесей с закристаллизованным полипропиленом. Структура ряда смесей ЭПК с полипропиленом исследована методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 20.3 показана одна из микрофотографий бинарной смеси ЭПК и полипропилена. Светлые участки на микрофотографии представляют собой полипропилен,

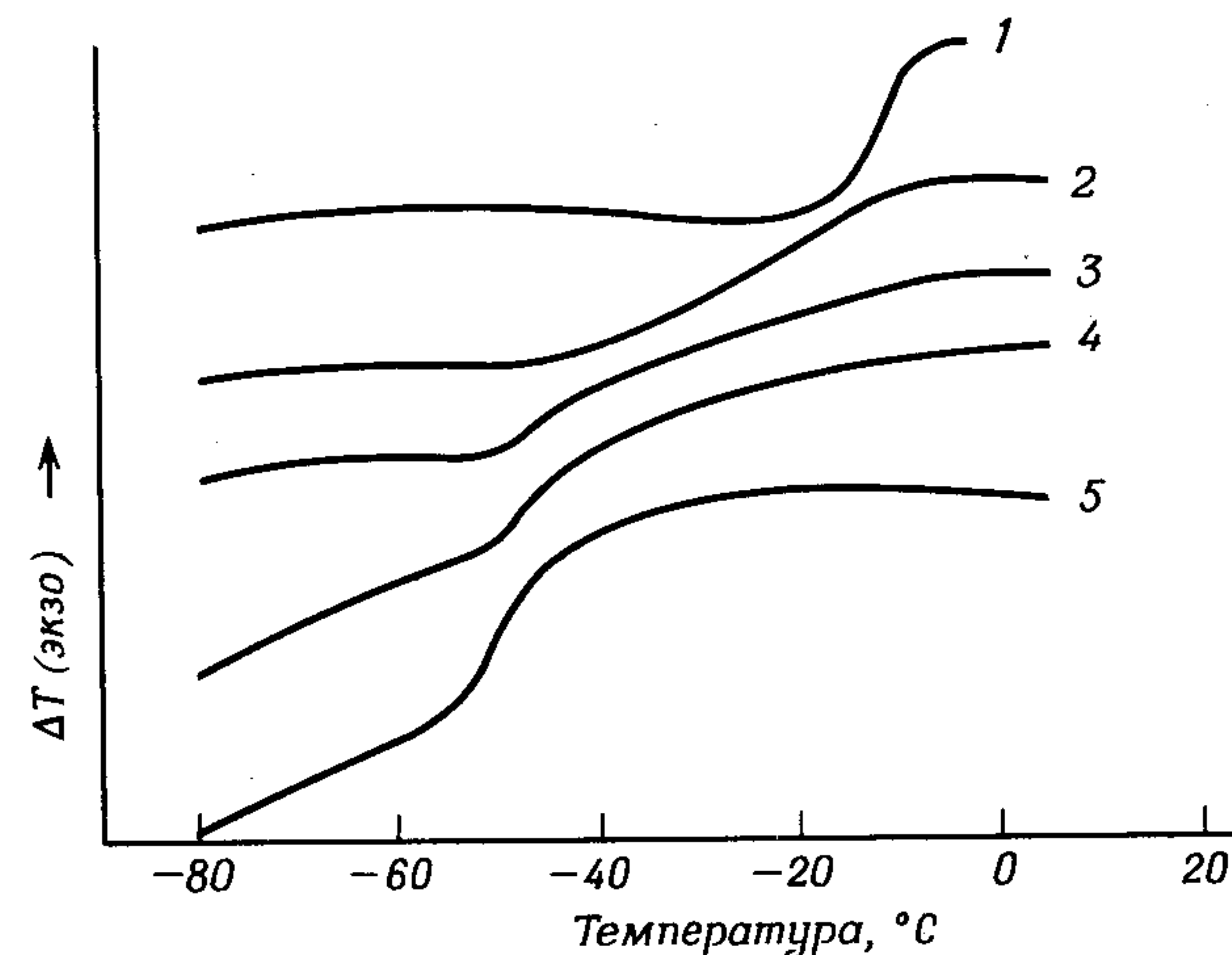


Рис. 20.2. ДСК-термограммы атактического полипропилена, сополимера этилена с пропиленом и их смесей.

1—атактический полипропилен; 2—смесь 70:30; 3—смесь 50:50; 4—смесь 30:70; 5—сополимер этилена с пропиленом.

а темные — пустоты, образовавшиеся в результате экстракции растворителем этилен-пропиленового сополимера из объема образца. Из рисунка следует, что полипропилен образует непрерывную фазу, морфология которой напоминает губку с открытыми порами, имеющими микронные размеры. При тщательном изучении снимка можно убедиться, что пустоты также соединяются друг с другом, образуя непрерывную систему. Следовательно, эластомерная фаза в исходном образце до экстракции растворителем также имеет непрерывный характер. Полипропилен в этой смеси находится в меньшей концентрации (весовое соотношение ЭПК и полипропилена составляет 70:30). Размеры фазовых образований полипропилена в смеси можно характеризовать, измеряя ширину его тяжей. Их поперечник колеблется от 2 до 0,1 мкм. Размеры пустот, или фазы ЭПК, составляют 0,1—4 мкм.

Морфология поверхности формованного образца существенно отличается от структуры его объема. На рис. 20.4 приведена сканирующая электронная микрофотография смеси ЭПК с полипропиленом при соотношении компонентов 70:30 после экстракции эластомерной фазы. На



снимке показана поверхность детали, полученной литьем под давлением. Из рисунка следует, что поверхностные слои образца состоят в основном из полипропиленовой фазы с очень небольшим содержанием эластомера, который удаляется при травлении растворителями. Это объясняет тот факт, что по чисто внешним признакам (на ощупь) эти смеси больше похожи на пластики, чем на эластомеры.

При исследовании смесей ЭПК с полипропиленом с различным соотношением компонентов, концентрация которых изменялась с интервалом 5%, была определена область составов композиций, которые имели взаимопроникающую двухфазную структуру. Оказалось, что в указанных бинарных смесях полипропилен образует непрерывную фазу не только при высоких концентрациях, но и вплоть до 15 вес. %.

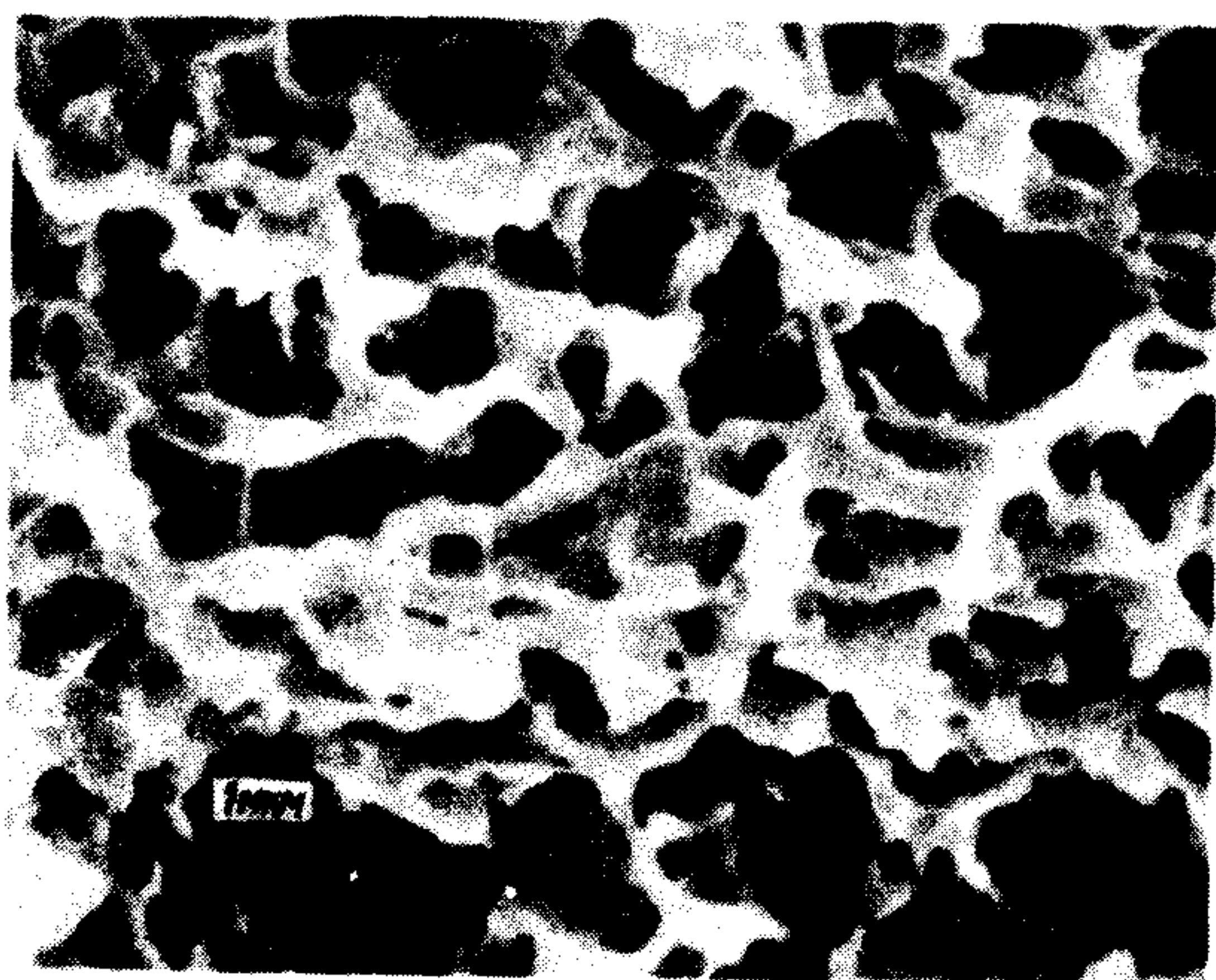


Рис. 20.3. Сканирующая электронная микрофотография образца бинарной смеси ЭПК с полипропиленом при их соотношении 70:30 после экстракции фазы ЭПК *n*-гептаном. Образец перед экстракцией раскалывали в жидком азоте.



Рис. 20.4. Сканирующая электронная микрофотография поверхностного слоя бинарной смеси ЭПК с полипропиленом при их соотношении 70:30 после экстракции фазы ЭПК *n*-гептаном. Смесь получена методом литья под давлением.

в. Кристаллическая структура полипропиленовой фазы. Учитывая морфологическую структуру полипропиленовой фазы, представляющей собой удлинённые тяжи с поперечными размерами 0,1—2 мкм, о чем свидетельствуют данные исследования методом сканирующей электронной микроскопии, можно заключить, что ее кристаллическая структура не должна быть по своей природе сферолитной. Сферолиты обычно

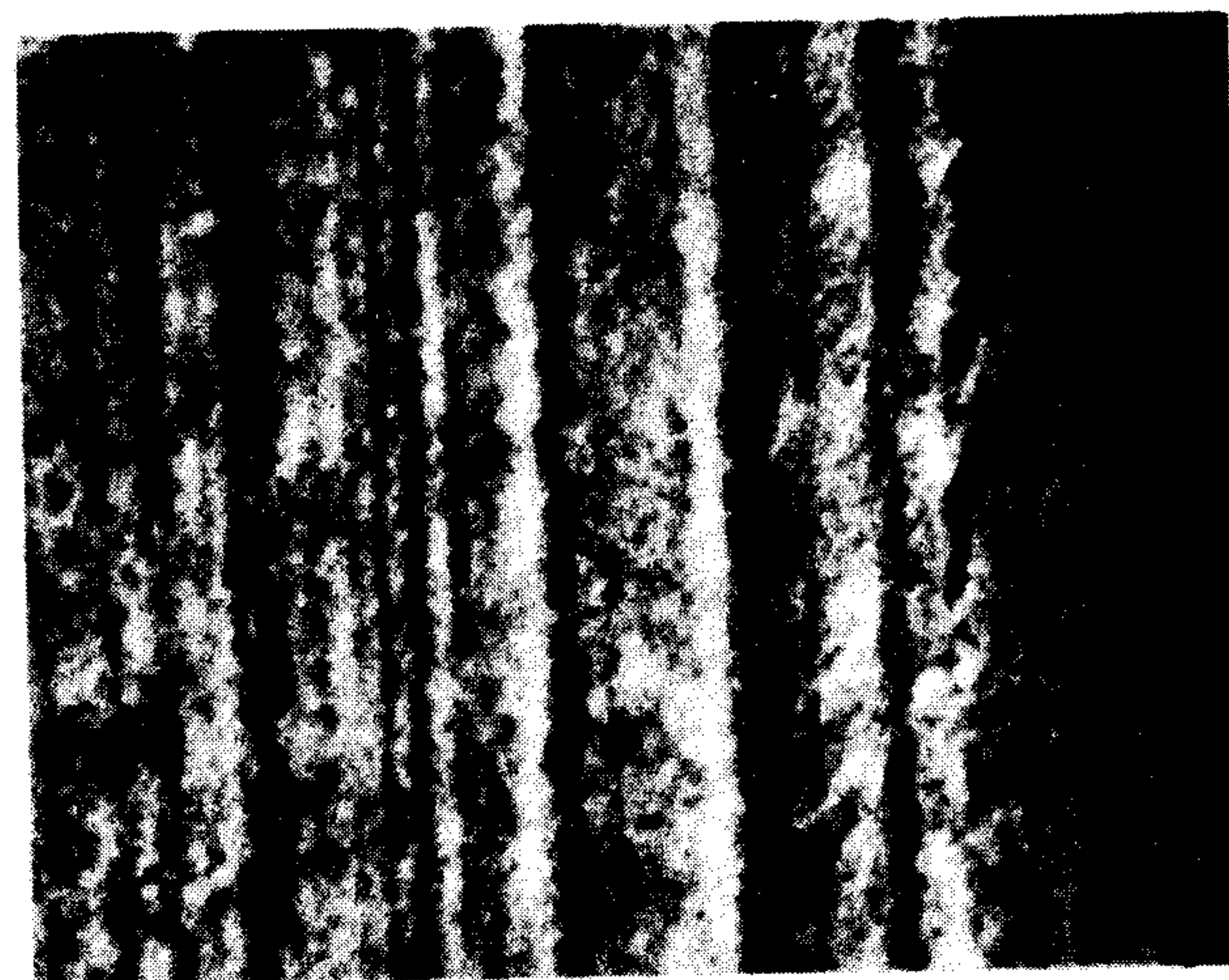


Рис. 20.5. Оптическая микрофотография в поляризованном свете с тонкого среза бинарной смеси ЭПК с полипропиленом при их соотношении 70:30. Смесь получена методом литья под давлением. В образце не обнаружены сферолиты.  $\times 265$ .

в 10—100 раз превышают размеры тяжей полипропилена. Оптические микрофотографии, полученные в поляризованном свете, одна из которых показана на рис. 20.5, подтверждают этот вывод. Эти микрофотографии были выполнены при исследовании тонких срезов с образцов, полученных литьем под давлением, поэтому на снимках видны как объемные, так и поверхностные слои смеси. Из рисунка следует, что крупные сферолиты не образуются и что практически не наблюдается никакой разницы между морфологией внутренних областей образца и его поверхностных слоев, или оболочки. Следует отметить, что в образцах чистого кристаллического полипропилена, полученного литьем под давлением, обнаружены три области с морфологией сферолитного типа, при этом структура поверхностных и объемных слоев существенно различалась.

Из трех форм кристаллического изотактического полипропилена, а именно смектической и моноклинной, не образующих сферолитов, и моноклинной, дающей сферолиты, в смеси с ЭПК не может формиро-



ваться последняя. Ограничением для нее служат малые размеры фазовых образований полипропилена. Полипропилен смектического типа обладает мезоморфной структурой, промежуточной между аморфной и полностью кристаллической. Структура второго типа приводит к образованию высокоупорядоченных кристаллов моноклинной модификации. Как и в смектическом материале, в этом случае не наблюдаются сферолиты большого размера. Картина дифракции рентгеновских лучей в образцах полипропилена, полученных литьем под давлением бинарной смеси ЭПК—полипропилен при соотношении компонентов 60:40, содержит четкие дифракционные рефлексы моноклинного полипропилена. Отсутствие признаков уширения рефлексов также указывает на то, что полипропилен имеет моноклинную структуру, а морфологические формы по своей природе отличаются от сферолитов.

г. *Физические свойства.* Деформационные и прочностные свойства смесей сильно зависят от типа кристаллического полиолефина и этилен-пропиленового сополимера. При смешении аморфного высокоэластического ТЭПК в различных соотношениях с полиэтиленом и полипропиленом образуются композиции с четко выраженными резиноподобными свойствами (табл. 20.5) [20]. Как и следует ожидать, с увеличением концентрации кристаллического полиолефина возрастает прочность при растяжении и уменьшается удлинение при разрыве. Смесей имеют исключительно низкое остаточное удлинение после разрыва, величина которого составляет 20—35%. Это свидетельствует о том, что механизм

Таблица 20.5

Свойства смесей ТЭПК с полиолефинами

<i>Состав смеси<sup>а</sup></i>							
ТЭПК <sup>б</sup> , вес. ч.	80	70	60	80	60	80	60
Полипропилен <sup>в</sup> , вес. ч.	20	30	40				
Полиэтилен <sup>г</sup> низкой плотности, вес. ч.				20	40		
Полиэтилен <sup>д</sup> высокой плотности, вес. ч.						20	40
<i>Физические свойства</i>							
Прочность при растяжении, МПа	8,3	10,5	13,9	5,8	8,0	8,5	10,2
Удлинение при разрыве, %	220	150	80	290	190	210	130
Остаточное удлинение после разрыва, %	28	30	30	35	30	25	33

<sup>а</sup> Смеситель Бэнбери, смешение около 7 мин, максимальная температура около 200°C.

<sup>б</sup> Аморфный тройной сополимер этилена, пропилена и дициклопентадиена (около 5 вес. %) высокого молекулярного веса.

<sup>в</sup>  $\rho = 0,903 \text{ г/см}^3$ , индекс расплава = 4,0 г за 10 мин при 230°C.

<sup>г</sup>  $\rho = 0,919 \text{ г/см}^3$ , индекс расплава = 2,0 г за 10 мин при 190°C.

<sup>д</sup>  $\rho = 0,956 \text{ г/см}^3$ , индекс расплава = 0,3 г за 10 мин при 190°C.

деформации фазы полиолефина в смеси отличается от характера растяжения чистого полимера. В последнем случае величина восстановления исходной длины полиолефинов после снятия нагрузки очень мала. Смесей, содержащие полипропилен, обычно характеризуются более высокими прочностными показателями, чем смеси с полиэтиленом, но их удлинение при разрыве несколько меньше.

Трехкомпонентные смеси [27], состоящие из аморфного ТЭПК, полипропилена и сополимера пропилена с гексеном (36 вес. % гексена; сополимер, полученный с помощью катализатора  $\gamma\text{-TiCl}_3$ , имеет в цепи участки изотактического полипропилена), также проявляют свойства эластомеров. Например, смесь, полученная при интенсивном перемешивании равных количеств трех указанных полимеров, имеет прочность при растяжении 14 МПа, удлинение при разрыве 660% и остаточную деформацию через 22 ч при 70°C 74%.

Если этилен-пропиленовый сополимер является полукристаллическим вследствие наличия в цепи достаточно длинных участков полиэтилена, то это обстоятельство оказывает существенное влияние на свойства как самого эластомера, так и смесей на его основе. Характеристики смесей полукристаллического ТЭПК с полиэтиленами низкой и высокой плотности представлены в табл. 20.6. Важна не только исходная степень кристалличности в недеформированном образце. Несомненно, что основное влияние на свойства эластомерной фазы оказывает увеличение кристалличности, индуцированное процессом ориентации при вытяжке [28—31]. Растяжение несшитых полукристаллических сополимеров, имеющих относительно низкий молекулярный вес и не содержащих гель-фракции, не осложнено значительной текучестью. При сшивании таких образцов, не содержащих усиливающих наполнителей, прочность при растяжении уменьшается, так как поперечные химические связи, по видимому, затрудняют кристаллизацию при вытяжке. Улучшение де-

Таблица 20.6

Свойства смесей полукристаллического ТЭПК с полиолефинами

<i>Состав смеси<sup>а</sup></i>				
ТЭПК <sup>б</sup> , вес. ч.	80 (12,9)	80 (2,7)	80 (12,9)	80 (2,7)
Полиэтилен <sup>в</sup> высокой плотности, вес. ч.	20	20		
Полиэтилен <sup>г</sup> низкой плотности, вес. ч.			20	20
<i>Физические свойства</i>				
Прочность при растяжении, МПа	15,0	5,4	14,5	7,6
Удлинение при разрыве, %	730	940	720	880

<sup>а</sup> Смесь получена на вальцах при 150°C.

<sup>б</sup> В круглых скобках указана степень кристалличности в весовых процентах.

<sup>в</sup>  $\rho = 0,95 \text{ г/см}^3$ .

<sup>г</sup>  $\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$ .



формационно-прочностных свойств эластомерной фазы, связанное с кристаллизацией, благоприятно сказывается на свойствах композиции.

Как полиэтилен, так и сополимеры этилена и пропилена имеют орторомбическую элементарную ячейку [32], поэтому при охлаждении расплава смесей этих двух полимеров возможна их сокристаллизация. Более того, при высоких скоростях кристаллизации, что обычно и наблюдается, процесс образования кристаллических областей определяется кинетическими закономерностями, что увеличивает вероятность попадания цепей обоих полимеров в одни и те же кристаллические области. Сокристаллизация звеньев этилена и этилен-пропиленового сополимера существенно сказывается на деформационно-прочностных свойствах смесей.

Химическая природа полиолефинов предопределяет устойчивость смесей на их основе ко многим растворителям. Кроме того, они проявляют озоностойкость. Для замедления процесса старения, протекающего на открытом воздухе, для подавления процессов автоокисления под влиянием ультрафиолетовых лучей необходимо вводить в смеси стабилизаторы и ингибиторы. Автоокислительные процессы протекают преимущественно в аморфной фазе полиолефинов, поэтому для защиты смесей, доля аморфного полимера в которых выше, чем в полиэтилене или в полипропилене, необходимы более высокие концентрации ингибиторов.

Благоприятное сочетание хороших механических свойств с химической стабильностью позволяет использовать смеси на основе полиолефинов для изготовления многих изделий, которые должны обладать свойствами эластомеров.

## 2. Смеси со сшитой аморфной фазой

Получены термоэластопласты, свойства которых зависят как от характера смешения, так и от протекающих одновременно со смешением реакций сшивания. Такие материалы готовятся на основе кристаллического полиолефина и эластомера, при этом реакции сшивания проходят преимущественно в эластомерной фазе. Работами Фишера [33, 34] была создана термопластичная резина на основе «сшитой» смеси ТЭПК и кристаллического полипропилена (материалы TPR фирмы Uniroyal Chemical). Хартман [35, 36] разработал полимеры марки ET фирмы Allied Chemical Corp. на основе бутылкаучука и полиэтилена. Упомянутые материалы можно перерабатывать через расплав, используя литье под давлением, экструзию и аналогичные методы. При кристаллизации эти смеси приобретают резиноподобные характеристики.

До некоторой степени удивительно, что, несмотря на сшивание во время смешения, удается получить материал с реологическими свойствами, позволяющими перерабатывать его теми же методами, что и обычные термопластичные материалы. Известно, что аналогичные материалы на основе однофазных систем получить не удается. Если

перемешивание однофазной системы сопровождать процессом ее сшивания, то в итоге образуется материал в виде трудно обрабатываемой, неплавкой и практически трудно используемой мелкой крошки. Гесслер [37] отметил, что бутылкаучук может быть смешан в смесителе Бэнбери с полипропиленом вместе с фенольной смолой (отвердитель для бутылкаучука). Смешанная и отвержденная композиция по своей природе термопластична. Гесслер назвал процесс сшивания, проходящий одновременно с перемешиванием, «динамическим отверждением».

*а. Морфология.* Морфология динамически отвержденных смесей эластомеров и пластиков выражена не четко. Следует ожидать, что морфологические детали зависят как от природы исходной смеси до сшивания, так и от механизма сшивания. При соотношении эластомер:пластик приблизительно 75:25, обычно используемом для получения смесей с эластомерными свойствами, обе фазы при смешении, по-видимому, непрерывны, как отмечено в разд. III, А. Повышение температуры в процессе перемешивания вызывает реакцию сшивания. Если сшивание затрагивает только непрерывную эластомерную фазу, например в результате образования пространственной сетки при реакции двойных связей в ТЭПК под действием серной системы отверждения, то при приближении системы к точке гелеобразования макроцепи должны претерпевать разрывы в силу того, что процесс смешения продолжается.

Сшивание также оказывает определенное влияние на морфологию расплава, так как при этом меняется вязкость, которая в значительной степени определяет, будет ли фаза непрерывна или будет находиться в дисперсном состоянии. Когда возникают разветвленные цепи, вязкость фазы, в которой происходят реакции, увеличивается. Следствием этого является превращение фазы, в которой реакции сшивания протекают в меньшей степени или вовсе не происходят, в более непрерывную независимо от соотношения исходных вязкостей полимеров в смеси.

Суммарным результатом сшивания и разрыва макроцепей в процессе смешения является образование малых гелевых частиц эластомера, сходных по размерам с морфологическими образованиями в исходной смеси (около 0,5—5 мкм). На рис. 20.6 представлена фазово-контрастная микрофотография смеси аморфного ТЭПК с полипропиленом в соотношении 80:20, отвержденной в динамическом режиме. По-видимому, фаза ТЭПК имеет частицы размером до 10 мкм. Поперечные размеры фазы полипропилена составляют около 2 мкм или меньше. На снимках трудно идентифицировать фазовую непрерывность какого-либо компонента, так как из исследованных образцов, которые представляли собой тонкие срезы, невозможно было с помощью растворителей экстрагировать эластомерную фазу в силу ее гелеобразной природы. Однако данные по исследованию деформационно-прочностных свойств убедительно свидетельствуют о том, что полипропилен формирует непрерывную фазу.

Наряду с гелеобразованием в пределах одной фазы процесс динамической вулканизации может сопровождаться образованием привитых



цепей. Например, при перекисном отверждении ТЭПК в присутствии полипропилена не исключена возможность случайного сшивания цепей двух различных полимеров. Аналогично при динамическом отверждении смесей бутилкаучука и полиэтилена в присутствии фенольной смолы небольшие количества ненасыщенных связей, всегда имеющих в полиэтилене, могут принимать участие в реакциях прививки. Этому

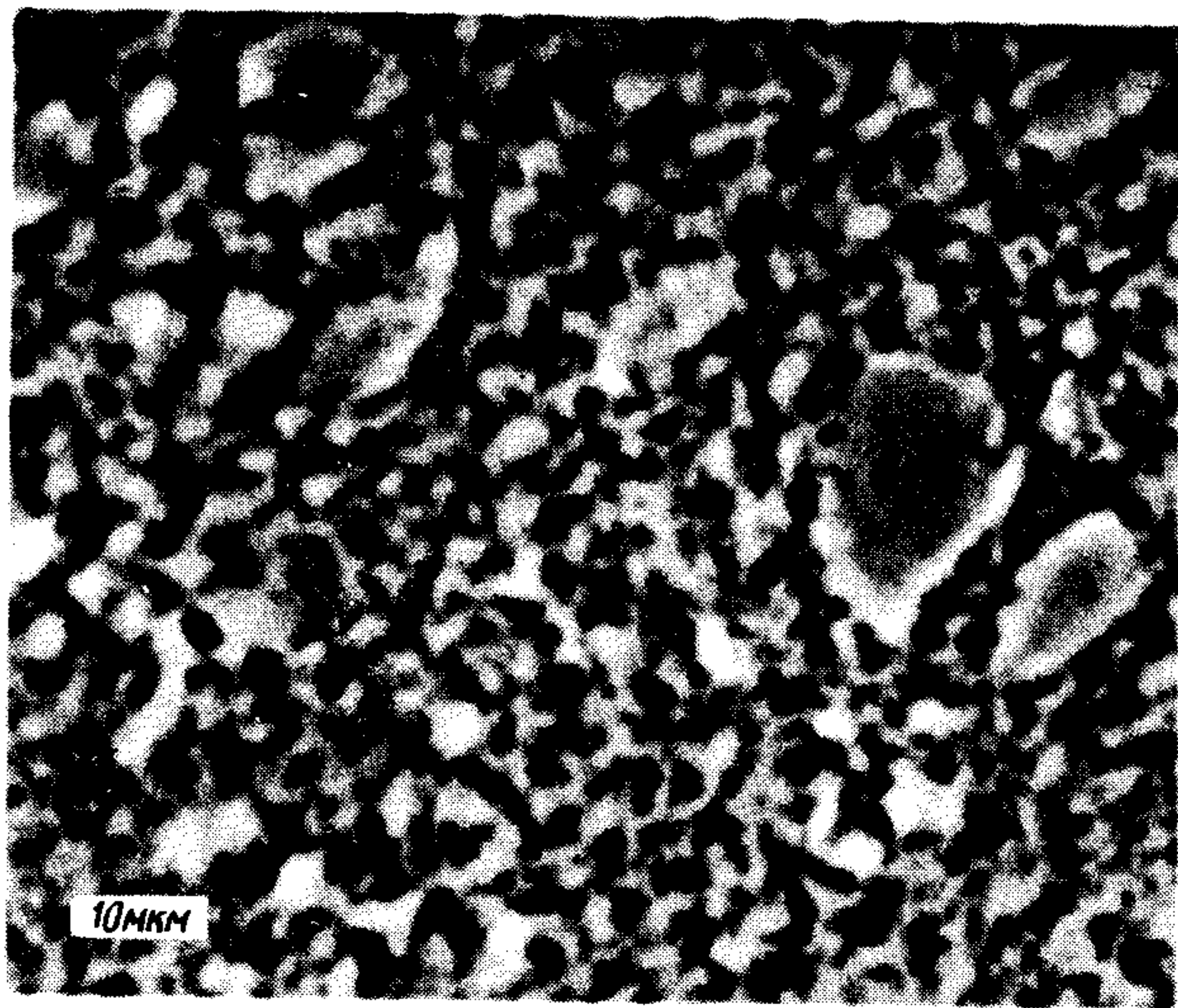


Рис. 20.6. Фазово-контрастная микрофотография бинарной смеси ТЭПК и полипропилена (80:20), эластомерная фаза которой сшита.

способствует то обстоятельство, что скорость сшивания полипропилена низка вследствие разрыва макроцепей у третичного атома углерода, а полиэтилена — из-за его слабой ненасыщенности. Тем не менее фракционирование полиолефиновой фазы с помощью растворителей указывает на то, что число образующихся привитых цепей двух полимеров мало.

**б. Термопластичные резины.** Физические параметры термопластичных резин [38, 39] зависят от характера формирующихся гелевых частиц, а некоторые из них определяются свойствами полиолефинов. Термопластичные резины имеют хорошую химическую стойкость, высокие электрические характеристики, низкую плотность и способность легко окрашиваться. Полимеры остаются гибкими до  $-50^{\circ}\text{C}$  и благодаря относительно высокой температуре плавления кристаллитов полипропилена (около  $165^{\circ}\text{C}$ ) сохраняют вполне удовлетворительные физические свойства при повышенных температурах. Стабилизированные полиолефины проявляют хорошую устойчивость к старению в условиях окружающей среды.

Типичные механические свойства материалов, имеющих различную твердость, приведены в табл. 20.7. Известны материалы с твердостью от 65 до 92 по Шору (шкала А), при этом композиции с различной промежуточной твердостью и соответствующими свойствами могут быть получены путем смешения композиций различных марок. Более мягкие материалы по своим свойствам (фрикционным, деформационно-прочностным, реологическим) сходны с резинами. Свойства более жестких марок термопластичных резин можно сравнивать с упруго-пластическими характеристиками, свойственными полиуретановым термоэластопластам.

Таблица 20.7

Типичные свойства термопластичных резин<sup>а</sup> [38]

Свойство	Показатели свойств материала		
	TPR 1700	TPR 2800	TPR 1900
Твердость по Шору (шкала А)	74	87	92
Прочность при растяжении, МПа	6,9	9,4	13,3
Удлинение при разрыве, %	200	180	250
Остаточное удлинение после разрыва, %	20	30	50
Старение при $150^{\circ}\text{C}$ (до разрушения), ч	300	400	300

<sup>а</sup> Материал TPR фирмы Uniroyal Chemical.

Реологические свойства термопластичных резин соответствуют их предполагаемой структуре. В целом вязкость уменьшается по мере увеличения содержания полипропилена, а все композиции, содержащие гелевые частицы, обнаруживают четко выраженную сдвиговую текучесть. При более высоких скоростях сдвига, характерных для обычных процессов переработки термопластов ( $10^2$ — $10^3$  с<sup>-1</sup>), вязкость составляет около  $5 \cdot 10^3$  Пз, что аналогично типичным пластикам, таким, как АБС. При более низких скоростях сдвига вязкость выше, чем у типичных пластиков, при этом текучесть композиций не имеет ньютоновского характера. Это явление обусловлено наличием в смеси высокого содержания гель-фракции.

**в. Смеси бутилкаучука с полиэтиленом (полимеры марки ET).** Смеси бутилкаучука (БК) с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) или с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) при соотношении компонентов от 3:1 до 1:1 [40], полученные при интенсивном перемешивании в присутствии фенольной смолы в качестве отвердителя БК, обладают хорошими физическими свойствами. Кривые растяжения свидетельствуют о том, что приготовленные композиции по своим свойствам сходны с жесткими эластомерами, причем с увеличением содержания полиэтилена на деформационных кривых появляется слабо выраженный



предел текучести. Это приводит к значительному увеличению остаточного удлинения после растяжения по сравнению с составами, содержащими меньшие концентрации полиэтилена. Интересно отметить, что пластическая деформация наиболее отчетливо проявляется в смесях с полиэтиленом высокой плотности чем с полиэтиленом низкой плотности. Типичные физические свойства приведены в табл. 20.8. Композиции обладают хорошими электрическими свойствами и могут использоваться с различными наполнителями.

Таблица 20.8

Физические свойства смесей бутилкаучука (БК)  
с полиэтиленом (полимеров марки ET) [36]

Показатели свойств при различном соотношении  
компонентов в смеси

Свойства	Показатели свойств при различном соотношении компонентов в смеси			
	3:1 БК—ПЭВП	1:1 БК—ПЭВП	3:1 БК—ПЭНП	1:1 БК—ПЭНП
Твердость по Шору (шкала D)	55	40	38	30
Прочность при рас- тяжении, МПа	24,4	16,7	16,7	14,0
Удлинение при раз- рыве, %	500	440	450	500
Остаточное удлине- ние после растяжения на 200%, %	125	72	56	31

Реологические свойства полимеров ET позволяют перерабатывать их обычными для термопластов методами. Вязкость композиций при скоростях сдвига от  $10^2$  до  $10^3$  с<sup>-1</sup> при 230°C составляет примерно  $10^4$  Пз. Как и в случае сшитых смесей ТЭПК с полипропиленом, наблюдается заметное уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига, при этом не обнаружено существования области наименьшей ньютоновской вязкости при скоростях сдвига порядка 1 с<sup>-1</sup>. Увеличение концентрации эластомера в композиции приводит к повышению ее вязкости, при этом способность материала перерабатываться ухудшается. Расплавы таких составов при низких скоростях сдвига характеризуются нестабильными свойствами.

Физические свойства смесей бутилкаучука с полиэтиленом и полипропиленом в широком диапазоне составов исследованы Динином и др. [41]. Смеси без отверждающих добавок были получены вальцеванием. Морфология смесей не изучалась.

2. *Смеси силиконов с полиэтиленом.* Смеси полидиметилсилоксана с ПЭ, имеющие сшитую эластомерную фазу, были получены при интенсивных сдвиговых напряжениях, которые вызывали образование свободных радикалов в процессе смешения [42]. Наряду с полиэтиленом использовали также сополимер этилена с винилацетатом. Полидимер-

тилсилоксан представлял собой сополимер, содержащий 2,5—4 мол.% ненасыщенных звеньев метилвинилсилоксана. Возникающие в процессе смешения свободные радикалы могут вызывать либо образование привитых цепей, либо их сшивание. Прививка реализуется как при реакции макрорадикала полиэтилена с двойной связью силикона, так и при соединении двух макрорадикалов—полиэтилена и силикона.

Изучение системы методом экстракции показывает, что сшивание силиконовой фазы действительно происходит, а элементный анализ продуктов экстракции свидетельствует о наличии прививки. Тем не менее не следует исключать также и возможность экстракции непривитых цепей полимера. Интенсивность реакции определяется преимущественно степенью ненасыщенности фазы эластомера. На электронных микрофотографиях смеси, содержащей 10% силикона, отчетливо видны диспергированные в непрерывной полиэтиленовой матрице силиконовые частицы, диаметр которых составляет 1—5 мкм. Фаза полиэтилена остается непрерывной при увеличении в композиции содержания силикона вплоть до 75%. Эксперименты по экстракции, а также микроскопические данные свидетельствуют о том, что силикон диспергирован в непрерывной несшитой полиэтиленовой матрице в виде частиц микрогеля. Такой характер морфологии, по-видимому, согласуется с данными о морфологии других сшитых смесей, содержащих эластомерную и полиолефиновую фазу.

Механические и реологические свойства подтверждают такую морфологическую картину. Смеси могут перерабатываться экструзией и литьем под давлением, а их деформационно-прочностные характеристики соответствуют свойствам жестких эластомеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Allport D. C., Janes W. H., Block Copolymers, Wiley, New York, 1973.
2. Saam J. C., Ward A. H., Fearon F. W., Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 13(1), 525 (1972).
3. Noshay A., Metzner M., Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 13(1), 292 (1972).
4. Kojima M., Magill J. H., J. Appl. Phys., 15(10), 4159 (1974).
5. Cella R., J. Polym. Sci. Symp., No. 42, 727 (1973).
6. Seymore R. W., Allegrazza A. E., Jr., Cooper S. L., Macromolecules, 6(6), 896 (1973).
7. Pineri M., Meyer C., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 12, 115 (1974).
8. Van Henter K., Meeting IISRP 13th (June 1972).
9. Bull A. L., Holden G., Rubber Div., Amer. Chem. Soc. IV 1976.
10. Smith T. L., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 12, 1825 (1974).
11. Chung C. I., Gale J. C., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 1149 (1976).
12. Asaki, Chem. Ind. Co., япон. пат. 8097-945 (1972).
13. Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H., Macromolecules, 13(1), 87 (1970).
14. Brown M., Rubber Ind. (London), 9(3), 102 (1975).
15. Shih C. K., пат. США 3963802, 15 VI 1976.
16. Bonart R., J. Macromol. Sci. Phys., B2(1), 115 (1968).
17. Neumann W., Peter J., Holtschmidt H., Kallert W., Preprints, Rubber Technol. Conf., 14th, London (May 1962).
18. Пат. США 3193522 (1965).



19. Schollenberger C.S., in: "Polyurethane Technology", P.F. Bruins, ed., Wiley (Interscience), New York, 1969, p. 197.
20. Fisher W.K., пат. США 3835201, 10/IX 1974.
21. Quynn R.G., J. Macromol. Sci. Phys., **B4**, 953 (1970).
22. Quynn R.G., Brody H., J. Macromol. Sci. Phys., **B5**, 721 (1971).
23. Cayrol B., Petermann J., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **12**, 2169 (1974).
24. Lutz J.T., Jr., Plast. Eng., **9**, 40 (1974).
25. Puett D., Smith K.J., Jr., Ciferri A., J. Phys. Chem., **69**(1), 141 (1965).
26. Work J.L., Polym. Eng. Sci., **13**, 46 (1973).
27. Fritz A., Shih C., пат. США 3882196, 6/V 1975.
28. Ver Strate G., Wilchinsky Z.W., Bull. Amer. Phys. Soc., **15**, 332 (1970).
29. Bassi I.W., Corradini P., Fagherazzi G., Valvassori A., Eur. Polym. J., **6**, 709 (1970).
30. Kresge E.N., Kehn J.T., Daugherty J.P., Ver Strate G., Synthetic Rubber Symp., No. 2, 58 (1969).
31. Baldwin F.P., Ver Strate G., Rubber Chem. Technol., **45**(3), 709 (1972).
32. Zugenmaier P., Cantow H.J., Kolloid Z. Z. Polym., **230**, 229 (1968).
33. Rubber World, **167**(2), 49 (1973).
34. Fisher W.K., пат. США 3806558, 23/IV 1974.
35. Rubber World, **164**(10), 59 (1970).
36. Hartman P.F., пат. США 3909463, 30/IX 1975.
37. Gessler A.M., Haslett W.H., пат. США 3037954, 5/VI 1962.
38. Morris H.L., J. Elastomers Plast., **6**, 121 (1974).
39. Morin P., Johnson J.R., Plast. Technol., **21** (9), 49 (1975).
40. Hartman P.F., Eddy C.L., Koo G.P., SPE J., **26**, 62 (1970).
41. Deanin R.D., Normandin R.O., Kannankeril C.P., Amer. Chem. Soc. Org. Coatings Plast. Preprints, **35**(1), 259 (1975).
42. Falender J.R., Lindsey S.E., Saam J.C., Polym. Eng. Sci., **16**(1), 54 (1976).

## ГЛАВА 21

# СМЕСИ ПОЛИОЛЕФИНОВ: РЕОЛОГИЯ, СМЕШЕНИЕ В РАСПЛАВЕ И ПРИМЕНЕНИЕ\*

А. Плохоцки

A. P. Plochocki, Industrial Chemistry Institute,  
Plastics Division, Warsaw, Poland

## I. ОБСУЖДАЕМЫЕ ВОПРОСЫ

В этой главе в самом общем виде прежде всего обращается внимание на причины, заставляющие получать смеси полиолефинов, смешивая их в расплавленном состоянии, или модифицировать их реологические свойства. Далее коротко рассматриваются инженерные аспекты реологических свойств чистых компонентов и их смесей. Реологические характеристики расплавов полиолефинов являются основными факторами, оказывающими серьезное влияние на формирование надмолекулярной структуры смесей и, следовательно, на их перерабатываемость и эксплуатационные свойства изделий из них. Заслуживают также краткого рассмотрения некоторые аспекты как дисперсного, так и ламинарного процесса смешения расплавов полиолефинов, а также известные методы оценки качества смешения. Вполне естественно, что обсуждаются также технические аспекты переработки смесей полиолефинов и их целевые (эксплуатационные) свойства. В последнем разделе главы дан краткий обзор аналитических методов и методов испытания смесей полиолефинов. Список литературы представляет собой достаточно полный обзор работ по исследованию смесей полиолефинов, выполненных

\* Кроме своего основного назначения — обсуждения смесей полиолефинов — данная глава служит хорошим введением к обширной литературе по фундаментальным и прикладным работам получения смесей, проводимым в Советском Союзе и странах Восточной Европы. Включение этой главы в монографию представлялось тем более важным, что подходы к исследованию смесей в странах Восточной Европы несколько иные, чем в Западных странах. Приведено краткое изложение некоторых из развиваемых идей, так как ограниченный объем главы, а также логика изложения не позволили сделать это более полно. — Прим. ред. американского издания.



в Советском Союзе и странах Восточной Европы. Включение в библиографический список большого количества ссылок представлялось важным не только по той причине, что работы по смесям полиолефинов, проводимые в Советском Союзе различными «школами», которыми руководят Кулезнев, Липатов, Виноградов и другие известные ученые, имеют очень высокое качество, но и потому, что большинство исследований смесей полиолефинов (так же как и других полимеров), выполненные в США, Японии и Западной Европе, представляют собой собственность частных владельцев. Поэтому результаты исследований, выполненных на Западе, за исключением работ, проводимых академическими институтами, становятся доступными главным образом в виде неудобных патентных описаний.

## II. ПРИЧИНЫ, ЗАСТАВЛЯЮЩИЕ СМЕШИВАТЬ ПОЛИОЛЕФИНЫ

### A. Общие положения

Полиолефины образуют самую крупную группу промышленных термопластов, поэтому, прежде чем перечислять направления разработок композиций на их основе, необходимо сделать обзор наиболее важных свойств самих полиолефинов [1–7]. Они образуют группу полимеров, макромолекулы которых обладают сложным строением, характеризующимся широким молекулярновесовым распределением различной формы и наличием боковых цепей различной длины (от коротких до очень длинных) [8–16]. Большинство полимеров имеют высокую степень кристалличности [5, 17], характеризующейся разнообразием сферолитных образований и способностью к ориентации [6, 18]. Полиолефины обладают наименьшей плотностью среди других полимеров, при этом она оказывает сильное влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства полимеров [3, 19].

Смеси, полученные смешением в расплаве [1, 4, 6, 18, 20, 21], неполярны и обладают отличными диэлектрическими и водоотталкивающими свойствами; их расплавы имеют высокую вязкость, которая слабо зависит от температуры, но сильно — от изменения скорости или напряжения сдвига [6, 25, 26, 26a], при этом расплавы обнаруживают характерную эластичность [16, 16a, 27–30] и прочность [31, 32]. Температуры стеклования полиолефинов, за исключением полипропилена, низки [34, 35, 277].

Смеси полиолефинов проявляют характерные признаки [2–4, 6, 11, 13, 15, 17, 18, 20, 34–49] макромолекулярной несовместимости [50–52], при этом их структура представляет собой либо сферолиты, содержащие макромолекулы компонента с меньшей степенью кристалличности («набухшие» сферолиты) [53–55], либо капли или фибриллы одного компонента в матрице другого (структура «композитного» типа) [56]. Исследования показывают, что надмолекулярная структура последнего

типа существует в расплавленном состоянии [5, 10, 57], делая возможным существование так называемых «реологически особых» композиций\* (РОК) [59, 177, 184]. Эти композиции обычно обнаруживают экстремумы на графиках зависимостей вязкоупругих свойств их расплавов или эксплуатационных свойств от состава [28, 59, 60–67]. В общем свойства смесей полиолефинов являются нелинейными функциями состава и свойств компонентов [60, 68, 69, 71–74].

Смешение полиолефинов в расплавах (melt mixing) иногда отличают от процесса приготовления смесей вообще (blending) [75–77]. Применительно к процессам переработки полиэтиленов термин “blending” часто используют для обозначения операции перемешивания гранул (или таблеток). Смешение в расплаве проводится в две стадии [78–82] — за дисперсным смешением следует стадия ламинарного смешения. Путем смешения в расплаве обычно получают новые марки полиолефинов, пригодные для специфических применений, которые невозможно или экономически невыгодно получать синтетическим путем и/или путем химической модификации известных полиолефинов [7, 8, 46, 47, 83–86]. Если необходимо увеличить ударную прочность полиолефина, то этого можно достичь, смешивая его с каучуком или полиизобутиленом [1, 2, 6, 34, 42, 46, 87–96]. Для тех практических приложений, где требуется сочетание ударной прочности с эффективной перерабатываемостью, готовят смеси полиолефинов с сополимерами этилена и винилацетата (ЭВА) [97], термопластичными резинами, этилен-пропиленовым каучуком (ЭПК) [98–105] или стирол-бутадиен-стирольным (СБС) блок-сополимером [70, 71, 106–111]; для образования гетерогенности в расплаве в смесь добавляют третий компонент, например изотактический полипропилен (иПП) или полидиметилсилоксан (ПДМС) [46, 47, 99, 112]. Полиолефины смешивают в расплаве с полимерами других типов в основном для производства трех видов материалов: легко фибриллизующихся пластиков (например, полиолефин-полистирольных композиций [83]), марок самоструктурирующихся пластиков, пригодных для производства волокон (например, полиэтилентерефталат-полиолефиновых композиций [113]), и пластиков с регулируемой проницаемостью и водопоглощением (например, системы полиолефинов с добавками полиамидов и поликарбонатов [114–117]).

Типичными примерами промышленных смесей полиолефинов являются ударопрочный полипропилен; марки полиолефинов, пригодных для производства сверхтонких пленок с высокой степенью ориентации; полиолефины для высокоскоростного нанесения кабельной

\* Этот термин относится к композициям, для которых характерны максимумы и минимумы на графиках зависимостей определенных реологических или физических свойств от состава смесей. В литературе на английском языке, по-видимому, такие композиции не обозначаются никакими специальными терминами (см., например, IV. 2 в табл. 21.4 и [177, 184, 184a]).—Прим. ред. американского издания.



изоляции и экструзионно-раздувного формования различного типа контейнеров, устойчивых к воздействию окружающей среды [67, 68, 73, 84, 85, 102, 103, 113, 114, 115–133].

Насущные потребности в защите окружающей среды, а также накопление во все возрастающих масштабах отходов пластмасс породили многочисленные исследования в области полимерных смесей, направленные на решение проблемы вторичного использования полимерных отходов (например, [113, 134]). Сообщается об интенсивных исследованиях, проводимых в этом направлении, а также в области конструирования соответствующего оборудования в Японии [134]. Проблема связи между свойствами композиции и ее составом, важная для решения проблемы утилизации типичных городских полимерных отходов (т.е. систем, содержащих три или более компонента, обогащенных поливинилхлоридом, полистиролом и полиолефинами), систематически изучена Полем с сотр. Им также дана всесторонняя оценка эффективности привитых сополимеров и хлорированных полиэтиленов (ХПЭ) в качестве добавок, способствующих совместимости, или смачиванию (ДСС) [135–138] (см. гл. 12).

## Б. Обзор патентной литературы

В течение последних двадцати лет было выдано более ста патентов на процессы производства реологически модифицированных (т.е. полученных смешением в расплаве) полиолефинов и/или на конкретные композиции. Достаточно полный обзор патентов, посвященных смесям полиолефинов, приведен в табл. 21.1. Цитированные патенты разделены на четыре группы, обозначенные римскими цифрами, в соответствии с типом рассмотренной в них смеси и ее назначением. Наибольшее количество этих патентов (около 44%) относится к системам полипропилен–полиэтилен (группа I). Многие из патентов этой группы явились результатом ведущихся в промышленности главным образом методом проб и ошибок исследований, направленных на увеличение ударной прочности и снижение температуры хрупкости полипропилена или на улучшение перерабатываемости линейного полиэтилена «ультравысокого» молекулярного веса. Некоторые из этих изобретений основываются на сравнительно мало исследованных физических или реологических явлениях. Наиболее существенными среди первых являются исключительно высокая способность к ориентации системы изотактический полипропилен–полиэтилен низкой плотности (ср., например, патенты I.25, I.36, I.48; римская цифра в обозначении относится к группе в табл. 21.1, арабская — к номеру патента в данной группе); влияние молекулярного веса на эффект снижения температуры хрупкости (I.9); эффективность малых добавок иПП на регулирование роста сферолитной структуры в смесях (I.17, I.36). В патентах группы I прослеживается тенденция к увеличению числа компонентов в смеси, при этом основное внимание уделено блок-сополимерам и в меньшей степени — статистическим со-

полимерам полиолефинов или атактическому полипропилену (аПП); поэтому в новых патентах обычно рассматриваются системы, состоящие из трех или более компонентов. Повышенная способность смесей иПП — ПЭ перерабатываться связана с особенностями вязкого течения этой системы, обусловленными структурой расплава смеси, а именно микрогетерогенностью расплава, определяемой составом композиции (I.20, I.41, I.42). Дополнительное воздействие на реологические свойства таких смесей можно осуществить также путем введения в них малых количеств органосилоксановых полимеров (I.36, II.8 [5]), которые существенно снижают вязкость расплава и уменьшают его эластичность благодаря влиянию на структуру иПП в расплаве, а также в результате фазовых переходов при критической концентрации добавок в смесях (при концентрациях, соответствующих «реологически особым» композициям).

Вторая группа патентов (группа II в табл. 21.1, насчитывающая около 29% патентов) включает смеси полиолефинов с другими полимерами: эластомерами и пластиками. В эту группу входят смеси полипропилена или полиэтилена с сополимерами олефинов и полимерами высших олефинов. При использовании последних значительно увеличивается адгезия между компонентами, что приводит к повышению герметизирующей способности, уменьшению температуры усадки пленок (II.21, II.24, II.31) и повышению прочности сварных швов изделий. Характерным для смесей группы II является применение в смесях привитых сополимеров в качестве добавок, способствующих смачиванию (II.1, II.4, II.13, II.23, II.34) (см. также гл. 12). Из смесей полистирола и поливинилхлорида изготавливают заменители бумаги (II.17, II.22) или декоративные профилированные изделия (II.13). Смеси с поликарбонатами используют в производстве тары и упаковочных материалов с регулируемой проницаемостью, а также как конструкционные гидрофобные материалы (II.3, II.11). Эластомеры добавляют в полиолефины для увеличения ударной прочности литевых изделий и получения более пластичных пленок (II.15, II.18, II.26), для увеличения гибкости формованных листовых изделий и изделий другой формы. Силиконовый каучук применяют для производства кабельной изоляции с повышенной электрической прочностью и гибкостью при низких температурах (II.30, II.32). И в этом случае прослеживается четкая тенденция к использованию многокомпонентных смесей, при этом основное внимание уделяется существенному увеличению способности к переработке смесей путем регулирования структурной гетерогенности расплава (II.11, II.26).

Хотя смеси полиолефинов с полиамидами относятся к обсужденной выше группе, они выделены в группу III ввиду их многочисленности и так как для большинства из них характерно уменьшение проницаемости (по сравнению с проницаемостью полиолефинов) и водопоглощения (по сравнению с водопоглощением полиамидов). В эту группу включено около 14% всех патентов по смесям полиолефинов. Смеси, входящие в группу III, используются наиболее часто при производстве тары



Обзор патентов, посвященных смесям полиолефинов<sup>a</sup>

Номер п/п	Номер патента	Страна и год	Компоненты смеси		Основные свойства смеси и область применения	Примечания
			основной	дополнительный		
Группа I: смеси полиолефинов (преимущественно полипропилен — полиэтилен)						
1	893540	Англия 1962	ПП	ПЭВП	Низкая $T_{\text{хр}}$	
2	934640	Англия 1963	ПП	ПЭВП	Пневмоформование	
3	952089	Англия 1964	ПП	ПЭВП	Высокая ударная прочность, низкая $T_{\text{хр}}$ ; литье под давлени- ем	
4	978633	Англия 1964	ПЭВП	ПП, ЭВА	Покрытия для проводов; пнев- моформование	Высокая КСС (или $\dot{\gamma}_{\text{кр}}$ ) Низкий ИПР
5	982753	Англия 1965	ПЭНП	ПК, ПП	Высокая ударная прочность, устойчивость к воздействию окружающей среды; пневмо- формование	
5a	3153681	США 1964	ПП	Нет	Низкая $T_{\text{хр}}$ ; литье под давлени- ем	ПП: частицы с разным распределением по размерам
6	992388	Англия 1965	ПП	ПЭНП	Покрытия; экструзия	
7	3192288	США 1965	ПП	ПИБ	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	
8	1026254	Англия 1966	ПП	ПЭВП аморфный ЭП,	Высокая ударная прочность, низкая $T_{\text{хр}}$ ; литье под давлени- ем	Процесс смешения регламентирован
9	1209736	ФРГ 1966	ПП	ПЭВП	Высокая ударная прочность, низкая $T_{\text{хр}}$ , улучшающаяся с увеличением $\bar{M}$ (выраженным, например, через ЧВ раствора ПЭ)	
10	3256367	США 1966	ПП	ЭП	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	
11	3265771	США 1966	ПП	ПЭВП	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	ПЭВП: регулируемая степень разветв- ленности
12	3281501	США 1967	ПП	ПЭВП	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	ПЭВП: регулируемая вязкость (ЧВ)
13	1195489	ФРГ 1964	ПЭНП, аПП, ЭП	ПИБ, ПБК	Оболочки для кабелей; пневмо- формование	Устойчивы к воздейст- вию окружающей среды
14	1204820	ФРГ 1967	ПЭВП	ЭП	Высокая ударная прочность; литье под давлением	Наполнитель $\text{CaCO}_3$
15	1065568	Англия 1967	ПП	ЭП, ПЭВП или другие поли- $\alpha$ -оле- фины	Высокая ударная прочность; литье под давлением	Патентуются компози- ции в определенной области составов
16	1077217	Англия 1967	ПЭВП	Нет	Высокая ударная прочность; литье под давлением	Регулируемое моле- кулярновесовое рас- пределение
17	1095427	Англия 1967	ПЭНП	ЭП, ЭБ, ПМП и дру- гие полиоле- фины с регу- лируемой кристаллич- ностью	Оболочки для кабелей с регули- руемой структурой	Малые сферолиты
18	1562860	Франция 1967	ПП	ПЭ	Ориентированные пленки; экст- рузия	
19	5871	Япония 1967	ПЭ	аПП	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	Равные вязкости расплавов
20	3355520	США 1967	ПЭНП	ЭВА или ПЭВП	Покрытия для проводов	
21	3340123	США 1967	ПП	ПЭНП	Покрытия для бумаги, пленок	
22	1522255	Франция 1968	ПП	ПЭНП	Покрытия для целлофана	ПЭНП: ИПР $\sim 1.5$
23	1526733	Франция 1968	ПЭВП	ЭП, ЭБ, ПБ-1	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	
24	1546825	Франция 1968	ПП	Окисленный ПЭ	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	
25	1562860	Франция 1968	ПП	ПЭНП	Высокопрочные пленки	



Номер ц/п	Номер патента	Страна и год	Компоненты смеси		Основные свойства смеси и область применения	Примечания
			основной	дополнительный		
26	3372049	США 1968	ПП	аПП, ПЭВП, ПБ-1	Двуосноориентированные пленки для липких лент	
27	1114589	Англия 1969	ПП	ЭП, ПЭНП	Высокая ударная прочность; литье под давлением	
28	1144853	Англия 1968	ПП	ЭП, иницирующий агент	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	ЭП может быть заменен ПЭ
29	1154447	Англия 1969	ПП	ЭП (блок-сополимер) ПЭВП	Высокая ударная прочность; литье под давлением	
30	11025	Япония 1969	ПП	ПЭВП	Пленки с высокой прозрачностью и низким коэффициентом трения	Свойства аналогичны пленкам ПП
31	1810829	ФРГ 1969	ПП	ПЭс30% ацетиленовой сажи	Оболочки для кабелей (антистатические)	
32	1560566	Франция 1969	ПП	ПЭВП или ЭП	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	
33	3420916	США 1969	ПЭВП	Деструктурированный ПО	Пневмоформование (регулируемый ИПР)	Патентуется способ переработки
34	3668281	США 1972	ПП	ХПЭ, антипирены	Трубки; пневмоформование	Низкая горючесть
35	86534	Польша 1973	ПЭВП	ПП	Улучшенная перерабатываемость; трубки, профилированные изделия	
36	97112	Польша 1973	ПЭНП	ПП, ЭП, ПБ-1, ЭБ, ПМП и т. д., ПДМС	Повышенная твердость и ударная прочность; пленки; литье под давлением, экструзия	ПЭВП: ультравысокий молекулярный вес Расплавы микрогетерогенны
37	3755502	США 1973	ПП	ПЭНП, ЭБ, сополимер изопентена и либутена	Ориентированные пленки с высокой герметизирующей способностью	
37a	801435	Бельгия 1973	ПЭНП	иПП, аПП	Вспененные листовые материалы с кожеподобными свойствами	
38	7431929	Япония 1973	ПЭНП	БСК, аПП	Высокая ударная прочность; формование пенопластов	
39	J4,8096688	Япония 1973	ПП	ЭП, аПП	Высокая ударная прочность; формование пенопластов	
40	2306893	ФРГ 1973	ПП	ПЭВП, аПП	Высокая прочность сварного шва; низкая вязкость расплава; литье под давлением	ПП и аПП имеют одинаковое молекулярно-весовое распределение
41	2306892	ФРГ 1974	ПП	ПЭВП, аПП	Высокая прочность сварного шва, низкая вязкость расплава; литье под давлением	
42	2187830	Франция 1974	ПЭВП, ПП	ПП, ЭВА, ЭП, ЭА	Адгезионные ленты, пленки с повышенной прочностью на раздир; двуосная ориентация	
43	3849520	США 1974	ПП	Смесь ПБ-1 и ЭБ	Ориентированные «термоусаживающиеся» прозрачные неслипающиеся пленки	ПБ-1 улучшает герметизирующие свойства
44	3914342	США 1974	ПЭВП или сополимеры этилена	ПП, ЭП	Оболочки для кабелей, пленки; пневмоформование; повышенная устойчивость к воздействию окружающей среды, улучшенная перерабатываемость	Патентуется процесс
45	J7,4015044	Япония 1974	ПЭВП	ЭП или ПБК	Высокая ударная прочность; литье под давлением	
46	J7,4030264	Япония 1974	ПЭВП	ЭП	Высокая ударная прочность; литье под давлением	
47	J4,9114678	Япония 1974	ПП	ПЭНП	Двуосноориентированные пленки, усаживающиеся при 90°C	
48	J4,9114679	Япония 1974	ПП	ЭП, ПЭ	Прозрачные, двуосноориентированные пленки, усаживающиеся при 80°C	
49	J5,0076157	Япония 1975	аПП	Низкомолекулярный ПЭ, ПБ-1	Кабельная изоляция с хорошей адгезией к меди	
50	J5,0008848	Япония 1975	ПП	ПЭНП	Покрывания для бумаги	Деструктурированный ПЭНП с ИТР ~50



Номер п/п	Номер патента	Страна и год	Компоненты смеси		Основные свойства смеси и область применения	Примечания
			основной	дополнительный		
51	J7,4048470	Япония 1975	ПП	ЭП, терпено- вая смола (пиколит)	Пленки, термоусаживающаяся упаковка, предназначенная для работы в тяжелых условиях	
52	J4,9112946	Япония 1975	ПП	ЭПК	Высокая ударная прочность; литье под давлением	
<i>Группа II: Смеси полиолефинов с другими полимерами</i>						
1	1193104	Франция 1959	ПЭНП	Привитые сополи- меры эти- лена со стиролом или винил- ацетатом	Экструзия и литье под давлением	Очевидно, первый слу- чай использования ДСС
2	897643	Англия 1962	ЭП	ПП	Высокая ударная прочность; литье под давлением	
3	705481 705482	Канада 1965	ПЭ	ПК, ЭП, ЭБ, ЭВА	Высокая перерабатываемость экструзией, устойчивость к воз- действию окружающей среды, хороший блеск, низкие $T_{xp}$ и ИПР	См. англ. пат. 982758
4	990273	Англия 1965	ПЭ	ПП — ПС, ПММ, ПМП, ЭБ	Пленки, покрытия, волокна	Введение ДСС
5	3725372	США 1969	ПЭ	Сшитый ПЭ		
6	3668281	США 1970	ПП			
7	3674757	США 1970	ПО		Экструзия	
8	3723402	США 1970	ПП	Органоси- локсановая компози- ция		
9	3755502	США 1971	ПП, ЭБ	Сополимер дипентена с изобуте- ном	Пленки с высокой герметизирую- щей способностью при низ- ких температурах, хорошей ударной прочностью и опти- ческими свойствами	Сополимер дипентена с изобутеном: про- мышленный продукт с соотношением 1:1
10	3767638	США 1971	ПО			
11	97228	Польша 1973	ПЭ	ПА, ПК, ПЭТ, сложный полиокси- эфир, ПФО, со- полимер акрилата, сополимер ПО, орга- носилокс- ановые компози- ции	Литье под давлением, экструзи- онно-раздувное формование; твердость, регулирование про- ницаемости, хорошая перера- батываемость	Улучшенная перераба- тываемость связана с гетерогенностью расплава
12	J4,8018333	Япония 1973	ПП	ПС, ПЭ (низ- комолекулярный)	Высокоскоростное литье под дав- лением	
13	J4,8031241	Япония 1973	ПП	ПС, ПС (уда- ропрочный)	Декоративные профилированные изделия с хорошим блеском	
14	J7,4031551	Япония 1974	ПП	Терпеновая смола (пи- колит)	Ориентированные пленки с хо- рошими герметизирующими свойствами	
15	J4,9013267	Япония 1974	ПО	СБС, вспени- вающий агент	Вспененные листовые материа- лы, получаемые экструзион- ным способом	
16	J4,9072339	Япония 1974	ПЭНП	ЭПК	Долговечная изоляция для кабе- лей, обладающая высокой прочностью на пробой	Повышенная устойчи- вость к воздействию окружающей среды и к воздействию ко- ронного разряда
17	J4,9126903	Япония 1974	ПВХ	ПЭ	Синтетическая бумага, нетканые материалы	Фибриллирование



Номер п/п	Номер патента	Страна и год	Компоненты смеси		Основные свойства смеси и область применения	Примечания
			основной	дополнительный		
18	3793283	США 1974	ПП или ЭП (блок- сополи- мер)	СБС	Улучшенная гибкость и удар- ная прочность вспененных ма- териалов; литье под давлением	
19	3808304	США 1974	ПП	ПБ-1	Термоусаживающиеся (100°C) пленки	Мелкодисперсный по- рошок
20	3821332	США 1974	ПЭ	ПИБ	Высокая ударная прочность; пневмоформование, литье под давлением	
21	814477	Бельгия 1974	ПП	ПБ-1 с высо- ким ИИ	Высокопрозрачные термоусаживающиеся пленки, обладающие герметизирующей способностью	Оптимальное соотно- шение ПП : ПО = = 0,85 : 0,15
22	816311	Бельгия 1974	ПЭ или ПП	ПС	Синтетическая бумага	Биаксиальная ориента- ция
23	7309337	ЮАР 1974	ЭПГ	Сополимер этилена и ме- такриловой кислоты	Пленки с высокой герметизирующей способностью	
24	2254440	ФРГ 1974	ПЭНП	ПБ-1, ПМП, ПП, ПЭВП	Термоусаживающаяся пленка с высокой прочностью на раз- дир	Используются в поли- графии для печати и нанесения рисунков Улучшенная перераба- тываемость связана с микрогетерогенно- стью расплава
25	006396	Англия 1974	ПЭТ	ПП	Непрозрачные лессирующие пленки	
26	097014	Польша 1975	ПЭНП или ПП	ПЭВП, ЭПК, СБС, ПДМС или высоко- молекуляр- ный ПО	Смеси с улучшенной перераба- тываемостью; пленки или фор- мованные изделия с повы- шенной ударной прочностью	
27	3865903	США 1975	ПП	Полимер пентадиена	Пленки с высокой герметизирующей способностью	
28	3887640	США 1975	ЭП	ПЭНП	Покрyтия, обладающие высокой адгезией и ударной прочностью	ИПР $\geq 50$
29	3919358	США 1975	ЭП	ПЭНП	Формованные изделия, гермети- зирующие слои, трубы	Смещение при $\dot{\gamma} =$ $= 10 \text{ c}^{-1}$
30	818455	Бельгия 1975	ПО, ПЭ, ПП, ПМП	Силиконо- вый каучук	Кабельная изоляция с повышен- ной гибкостью при низких тем- пературах	
31	822619	Бельгия 1975	ЭП	ПБ-1	Термоусаживающиеся неслипа- ющиеся пленки с высокой прочностью на раздир и гер- метизирующей способностью	Пригодны для упаковки тушек домашней птицы
32	455124	СССР 1975	ПП	Силиконо- вый каучук	Кабельные оболочки с $T_{\text{хр}} =$ $= -80^\circ\text{C}$	Способны вулканизо- ваться
33	2433005	ФРГ 1975	ТЭПК	ПЭ, ПП	Термоусаживающиеся эластоме- ры	
34	7504141	Нидер- ланды 1975	ПЭВП	ЭС, ЭММ, ПС, ПММ, ПВХ	Высокая прочность; литье под давлением	См. II. 14
35	J,4853025	Япония 1974	ПП	Терпеновая смола (пет- росин)	Ориентированные пленки с ма- лой остаточной деформацией при изгибе	
36	J,4843031	Япония 1973	ПО	СБС, ПС или другие аро- матические полимеры	Высокая ударная прочность из- делий, полученных литьем под давлением	
37	2012193	ФРГ	ПБ-1	ПП, с низки- ми плотнос- тями ЭП или ЭБ	Трубки; пленки с повышенной прочностью на раздир	
Группа III: Смеси полиолефинов с полиамидами						
1	3373222	США 1967	ПА	ПЭВП и кар- боксилиро- ванный ПЭВП	Контейнеры, упаковка; пневмо- формование	ПО: ПП, ПЭВП
2	3373223	США 1968	ПА, ПО	Привитой со- полимер эти- лена и акри- лата, ЭММ	Бутыли с низкой проницаемо- стью	



Номер п/п	Номер патента	Страна и год	Компоненты смеси		Основные свойства смеси и область применения	Примечания
			основной	дополнительный		
3	1122696	ФРГ 1968				См. [117]
4	1301064	Франция 1968				См. [117]
5	919098	Англия 1968				См. [117]
6	656484	Италия 1968				См. [117]
7	606944	Бельгия 1968				См. [117]
8	267917	Нидер- ланды 1968				См. [117]
9	236128	Австрия 1968				См. [117]
10	3645932	США 1972	ПА-6, ПА-6,6	аПП, ПМП, ПК и т. д.	Высокая твердость; литье под давлением	ПП или ПЭ—моди- фикаторы кристал- лизации ПА
11	3668278	США 1972	ПП	Модифика- торы, прида- ющие окрас- ку	Повышенная текучесть; формо- ванные изделия, волокна	
12	097228	Польша 1973	ПЭ	ЭА, ПДМС	Пневмоформование и литье под давлением	
13	J7,4018782	Япония 1974	ПА	ПЭВП	Повышенное сопротивление абразивному износу; литье под давлением, экструзия	Регулируемая прони- цаемость и хорошая перерабатываемость
14	J7,4049179	Япония 1974	ПА	ПБ-1, ПМП ПЭВП, ПП	Упаковочная пленка, пригодная для полиграфической обработ- ки	ПА содержит м-ксили- леновое кольцо
15	2426671	ФРГ 1975	ПА-6	Привитой сополимер ЭММ и по- лиакрилата	Повышенная ударная прочность; литье под давлением	ПА с ИТР 15
16	J4,9117574	Япония 1974	ПА-6, со- держа- щий 0,3 вес. ч. сме- си ионо- мера (сур- лин) с ПЭНП	Иономер (сурлин)	Двухслойные пленки, обладаю- щие хорошей адгезией	Совместная экструзия расплавов компонен- тов
17	1403794	Англия 1975	ПА-6,6, ПП или ЭП	Привитой сополимер ПП и ПА	Листы, пленки; литье под дав- лением	Привитой сополимер вводится в экстру- дер
Группа IV: Смеси линейных и разветвленных полиэтиленов						
1	1109864	Франция 1956	ПЭНП	ПЭВП	Экструзия	
2	2862762	США 1959	ПЭНП	ПЭНП с со- отношением вязкостей расплавов 1 : 10 <sup>5</sup>	Экструзия, литье под давлением; значительно улучшенная пере- рабатываемость	По-видимому, первое описание смешения ПЭНП разного типа
3 4	827363 } 843697 }	Англия 1960	ПЭВП	ПЭНП	Повышенная ударная прочность, твердость; литье под давле- нием	
5	871586	Англия 1961	ПЭНП или ПЭВП	Нет	Повышенная твердость; литье под давлением	Механохимическая обработка облучен- ного ПЭ
6	875040	Англия 1961	ПЭВП	ПЭВП	Высокая устойчивость к воздей- ствию окружающей среды; пневмоформование	Среднемолекулярные веса обоих компонен- тов различны

23-722



Номер п/п	Номер патента	Страна и год	Компоненты смеси		Основные свойства смеси и область применения	Примечания
			основной	дополнительный		
7	904985	Англия 1962	ПЭ	Сшитый ПЭ	Литье под давлением, экструзия	ПЭ одного типа; возможно регулирование ИПР и СТ
8	933194	Англия 1963	ПЭНП	ПЭВП	Пленки с повышенной прозрачностью	$ЧВ_{ПЭВП} \approx 3ЧВ_{ПЭНП}$
9	942369	Англия 1963	ПЭСП	ПЭНП или ПЭВП	Экструзионные покрытия	Трехкомпонентная смесь
10	1483603	Франция 1967	ПЭНП	ПЭВП	Экструзионные покрытия; повышенная устойчивость к усадке	Фотографические продукты
11	3379303	США 1968	ПЭНП	ПЭВП	Электроизоляция	Повышенная гладкость поверхности (высокая КСС и $\gamma_{кр}$ )
12	J5,0056448	Япония 1974	ПЭ ( $ЧВ \geq 7$ )	ПЭ ( $ЧВ \leq 5$ )	Высокоскоростная экструзия	$\gamma_{кр}$ возрастает при добавлении низкомолекулярного ПЭ
13	J4,9064667	Япония 1974	ПЭВП	ПЭНП	Повышенная ударная прочность; пневмоформование	ПЭВП: СТ > 3
14	3888409	США 1975	ПЭНП	ПЭНП	Наполненные композиции для кабельных оболочек	ПЭНП основной: ИТР = 0,2 – 250 ПЭНП дополнительный: СТ50.2 ≤ 140
15	820878	Бельгия 1975	ПЭНП	ПЭВП	Повышенная прочность сварных швов; мешки с улучшенной прочностью швов	Усаживающиеся покрытия для таблеток
16	J7,5006022	Япония 1975	ПЭНП	ПЭВП	Высокая способность к вытяжке; пневмоформование	ПЭВП: 5 — 20CH <sub>3</sub> /100C
17	P190436	Польша 1976	ПЭНП	ПЭНП, ПДМС	Пневмоформование изделий больших размеров, литье под давлением; трубы	Улучшенная перерабатываемость
18	2304998	ФРГ 1973	ПЭВП	ПЭНП	Прозрачные ударопрочные пленки	ПЭ может быть заменен ПБ-1 или ЭБ, ЭПБ

<sup>a</sup> Принятые обозначения. Полимеры: ПП — полипропилен (а — атактический, и — изотактический); ПЭВП, ПЭСП, ПЭНП — полиэтилен высокой, средней и низкой плотности соответственно; ЭВА — сополимер этилена в винилацетата; ПК — поликарбонат; ПИБ — полиизобутилен; ЭП — сополимер этилена и пропилена; ЭПК — этилен-пропиленовый каучук; ПБК — полибутадиеновый каучук; ЭБ — сополимер этилена и бутена-1; ПМП — поли-4-метилпентен-1; ПЭ — полиэтилен; ПБ-1 — полибутен-1; ПО — полиолефин; ХПЭ — хлорированный полиэтилен; ПДМС — полидиметилсилоксан; БСК — бутадиен-стирольный каучук; ЭА — сополимер этилена и акрилата; ПС — полистирол; ПММ — полиметилметакрилат; ПА, ПА-6, ПА-6,6 — полиамиды; ПЭТ — полиэтилентерефталат; ПФО — полифениленоксид; СБС — блок-сополимер стирол — бутадиен — стирол; ПВХ — поливинилхлорид; ЭПГ — тройной сополимер этилена с пропиленом и гексеном-1; ТЭПЖ — тройной этилен-пропиленовый каучук; ЭС — сополимер этилена и стирола; ЭММ — сополимер этилена и метилметакрилата; ЭПБ — тройной сополимер этилена с пропиленом и бутеном-1.

Термины:  $T_{хр}$  — температура хрупкости ([3,6] и т. д.); КСС — критическая скорость сдвига  $\dot{\gamma}_{кр}$  ( $c^{-1}$ ); ИПР — индекс памяти расплава (например, [25]), или разбухание экструдированного потока; ЧВ — число вязкости (раствора) [ASTM D 1601]; ДСС — добавка, способствующая смачиванию; ИИ — индекс изотактичности [2, 6a]; СТ — скорость течения, стандартная мера текучести расплава, аналогичная индексу расплава ( $г/10 мин$ ) [ASTM D 1238], например, СТ.230.2A = СТ при 230°C при нагрузке на пуансон 2 кГ и капилляре типа «А»; ИТР — индекс текучести расплава, или СТ при 190°C при нагрузке 2,16 кГ и капилляре типа «А» для ПЭНП.



и упаковочных материалов с низкой проницаемостью (III. 1, III. 2, III. 13) (см. том 1, гл. 10), листов и пленок, пригодных для целей полиграфии и обладающих улучшенной адгезией к другим полимерам (III. 14, III. 16, III. 17), а также пластиков для конструкционных целей, расплавы которых имеют высокую текучесть и легко перерабатываются литьем под давлением (III. 3–III. 10, III. 13, III. 15, III. 17). Основными полиолефинами в рассматриваемых смесях являются полиэтилен или полипропилен.

Последняя, весьма важная группа IV объединяет смеси полиэтиленов низкой и высокой плотности (ПЭНП и ПЭВП). Исторически исследования в области смесей полиолефинов начались именно со смесей полиэтиленов разного типа. Интересно отметить, что уже в первом патенте (IV. 2), в котором описаны смеси ПЭНП, указано на существование эффекта критической концентрации при течении расплава смеси. Оказалось, что наилучшими технологическими свойствами (способностью к переработке) обладают смеси при соотношении компонентов с низкой и высокой вязкостью 1 : 3. Этот эффект был вновь обнаружен много позднее и для других смесей. Технической причиной для производства смесей полиэтиленов служило стремление повысить твердость ПЭНП, а также ударную прочность и гибкость ПЭВП (IV. 3–IV. 5). По мере увеличения числа марок ПЭВП использовались все более усложненные системы, компоненты которых подбирались с указанием параметров молекулярной структуры: среднего молекулярного веса (IV. 6, IV. 8, IV. 14) и типа разветвлений (IV. 16). Были получены композиции, пригодные не только для литья под давлением, но и для экструзионно-раздувного формования (пневмоформования) (IV. 6, IV. 17), а также составы, обладающие способностью легко перерабатываться экструзионными методами (IV. 11, IV. 12). Современные тенденции, существующие в производстве смесей полиэтиленов, заключаются в получении ударопрочных прозрачных пленок (IV. 13, IV. 15, IV. 18).

### III. ИНЖЕНЕРНЫЕ АСПЕКТЫ РЕОЛОГИИ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Успешное осуществление процесса смешения полиолефинов в расплаве и получение смесей с заданными эксплуатационными свойствами и/или способностью легко перерабатываться оказалось возможным благодаря правильному выбору компонентов и их реологических характеристик [6, 25, 26, 107, 139]. Соотношение реологических параметров компонентов определяет результаты получения дисперсных смесей, т. е. размеры дисперсных частиц компонента, находящегося в смеси в меньшей концентрации [112, 155]. Эластические характеристики компонентов определяют в свою очередь образование структуры композиции типа «капли в матрице» или «слои в матрице» после стадии ламинарного смешения расплава и всего процесса смешения [140]. Надежное знание реологических характеристик в широком диапазоне скоростей или напряжений сдвига представляет первостепенную важность в предска-

нии или моделировании характеристик смеси и/или процесса смешения. Дополнительными физическими характеристиками, необходимыми для этих приложений, являются поверхностные натяжения [140] расплавов полиолефинов и знание свойств пограничных межфазных слоев [39, 141] (см. том 1, гл. 6). В этом разделе дается краткое изложение наиболее важных реологических характеристик полиолефинов и возможности использования их зависимостей от скорости и напряжения сдвига в инженерных приложениях, а также краткое описание «законов смешения», применимых для промышленных процессов смешения. Далее описывается методика реотехнического отбора композиций смесей полиолефинов. В последнем подразделе обсуждаются так называемые «реологически особые» композиции смесей полиолефинов, надмолекулярная структура расплавов смесей, влияние пограничных межфазных слоев на свойства расплавов смесей и явления агрегации при течении расплавов.

#### А. Реологические характеристики

Основными реологическими характеристиками расплавов полиолефинов [6, 25, 26, 26а] являются зависящие от скорости или напряжения сдвига вязкость и эластичность (рис. 21.1). Последнюю обычно представляют с помощью разности нормальных напряжений  $N_1$  (см. том 1, гл. 7). Вязкость расплавов полиолефинов при растяжении изучена мало, несмотря на очевидную важность этой характеристики для разработки и развития экструзионно-раздувных методов формования (пневмоформования) смесей и для понимания процесса образования фибриллярной структуры смесей при конвергентном течении (см. рис. 21.18 и [156, 156а,б]).

Вязкость расплавов полиолефинов [6, 9, 10, 16, 21, 22, 25, 26а, 32, 142] и полимеров, смешиваемых с ними [27, 28, 62, 63, 86, 92, 93, 143], интенсивно изучалась [90, 91, 102, 144–147], в том числе и в соответствии с широкой межлабораторной программой исследований [25], при использовании обычных капиллярных или ротационных вискозиметров и лабораторных смесителей [148]. Однако за редким исключением [18, 31, 59, 62, 64] результаты исследований представлены в форме, неудобной для их инженерного использования. Наиболее подходящей формой кривой вязкости для такого приложения является, по-видимому, приближение, описываемое логарифмической параболой:

$$\lg \eta = B_0 + B_1 \lg \dot{\gamma} + B_2 \lg^2 \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где  $\eta$  — вязкость расплава в пузах и  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига в обратных секундах. Член  $B_0$  представляет собой стандартную вязкость при  $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$ , т. е.  $\eta^0 = 10^{B_0}$ ,  $B_1$  является мерой зависимости вязкости от скорости сдвига при  $B_2 = 0$ . Аппроксимацию обычно выполняют, обрабатывая экспериментальные результаты методом наименьших квадратов с помощью инженерных калькуляторов любого типа. С помощью



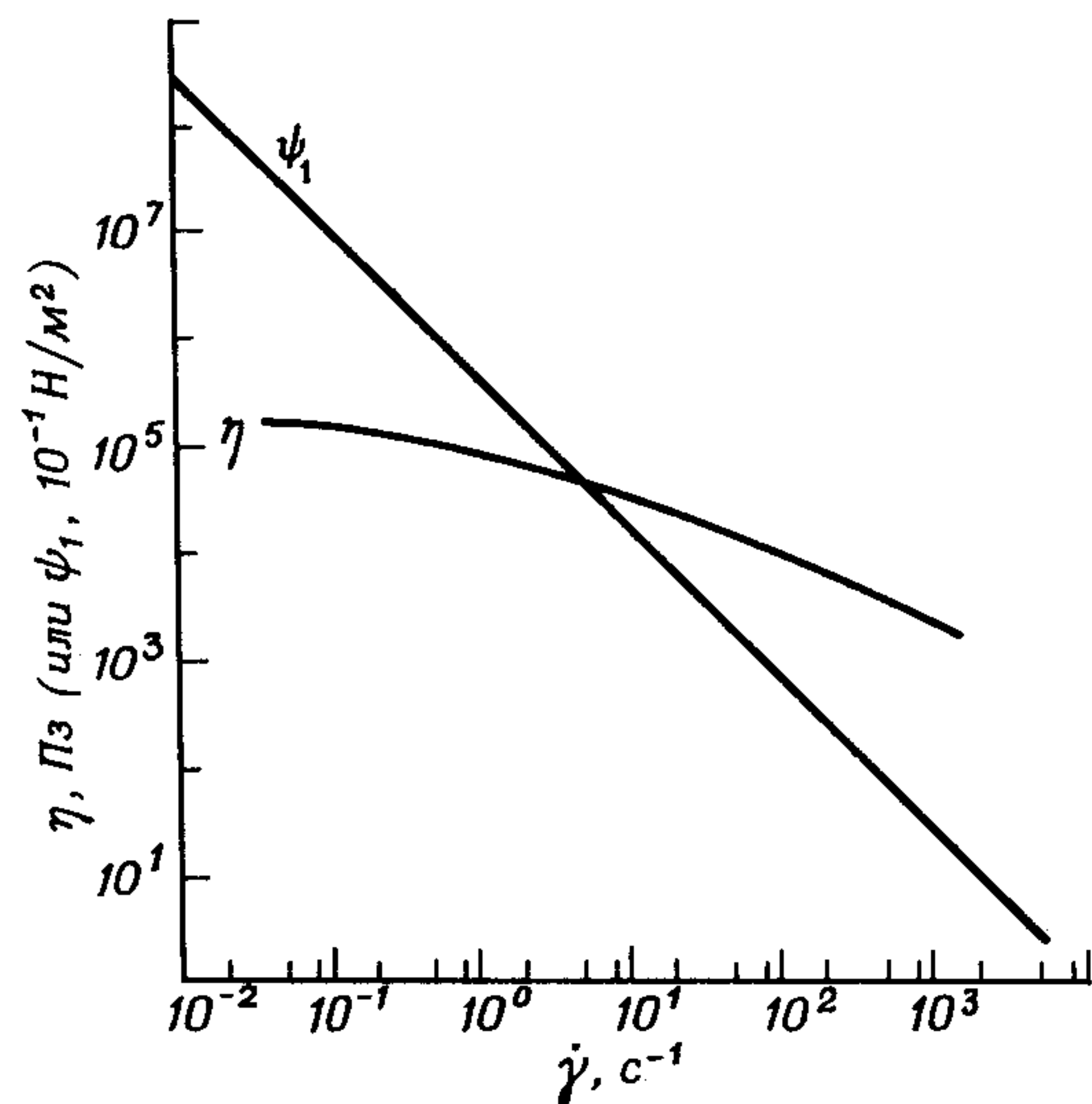


Рис. 21.1. Зависимость вязкости  $\eta$  и эластичности  $\psi_1 = N_1/\dot{\gamma}^2$  от скорости сдвига расплава полипропилена марки Malen J 400 при 463 K [53].

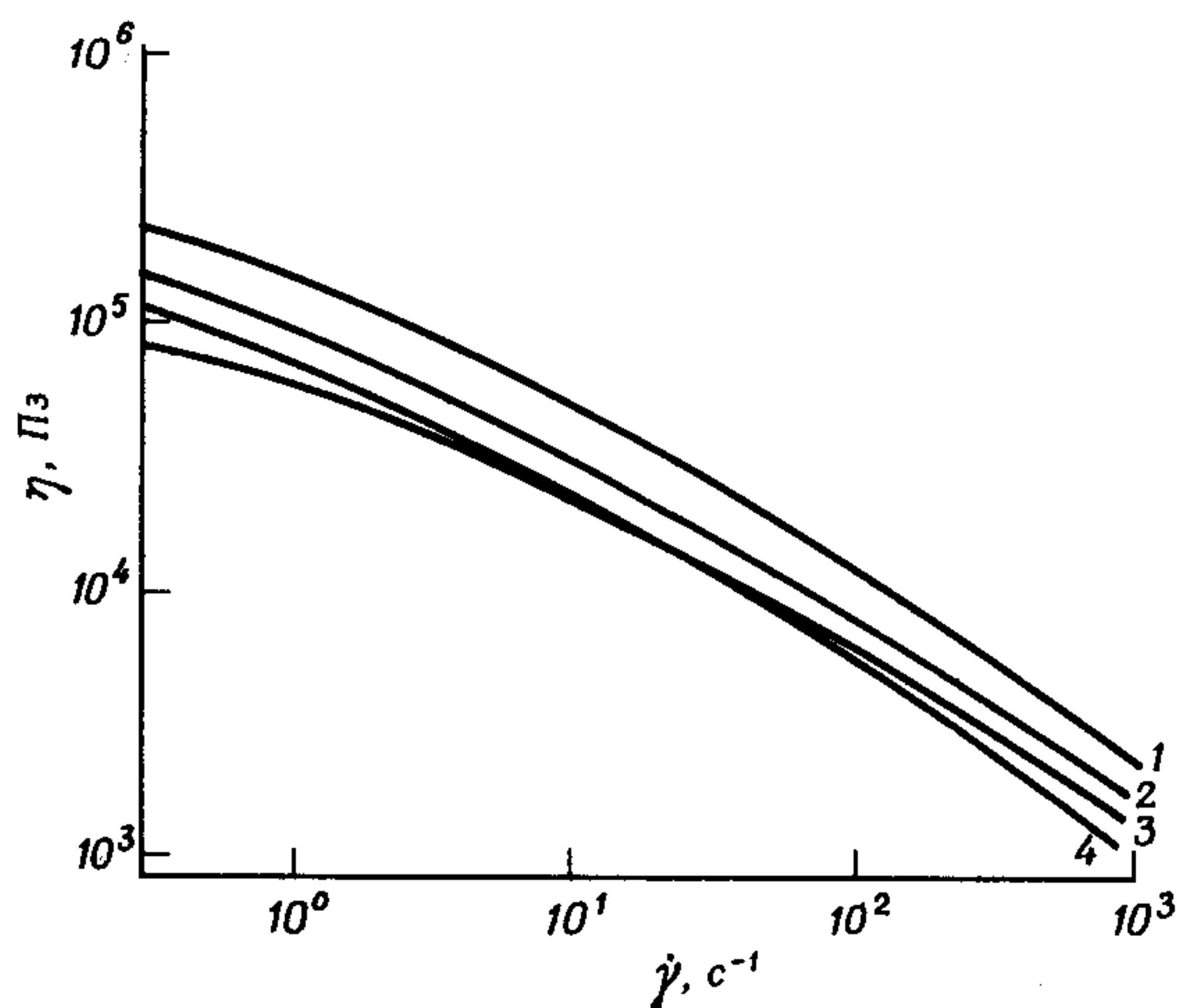


Рис. 21.2. Зависимость вязкости расплавов смесей полипропилен—ПЭВП различных марок от скорости сдвига при 463 K [53].

1 — ПЭВП; 2 — смесь для пневмоформования; 3 — смесь для литья под давлением; 4 — полипропилен.

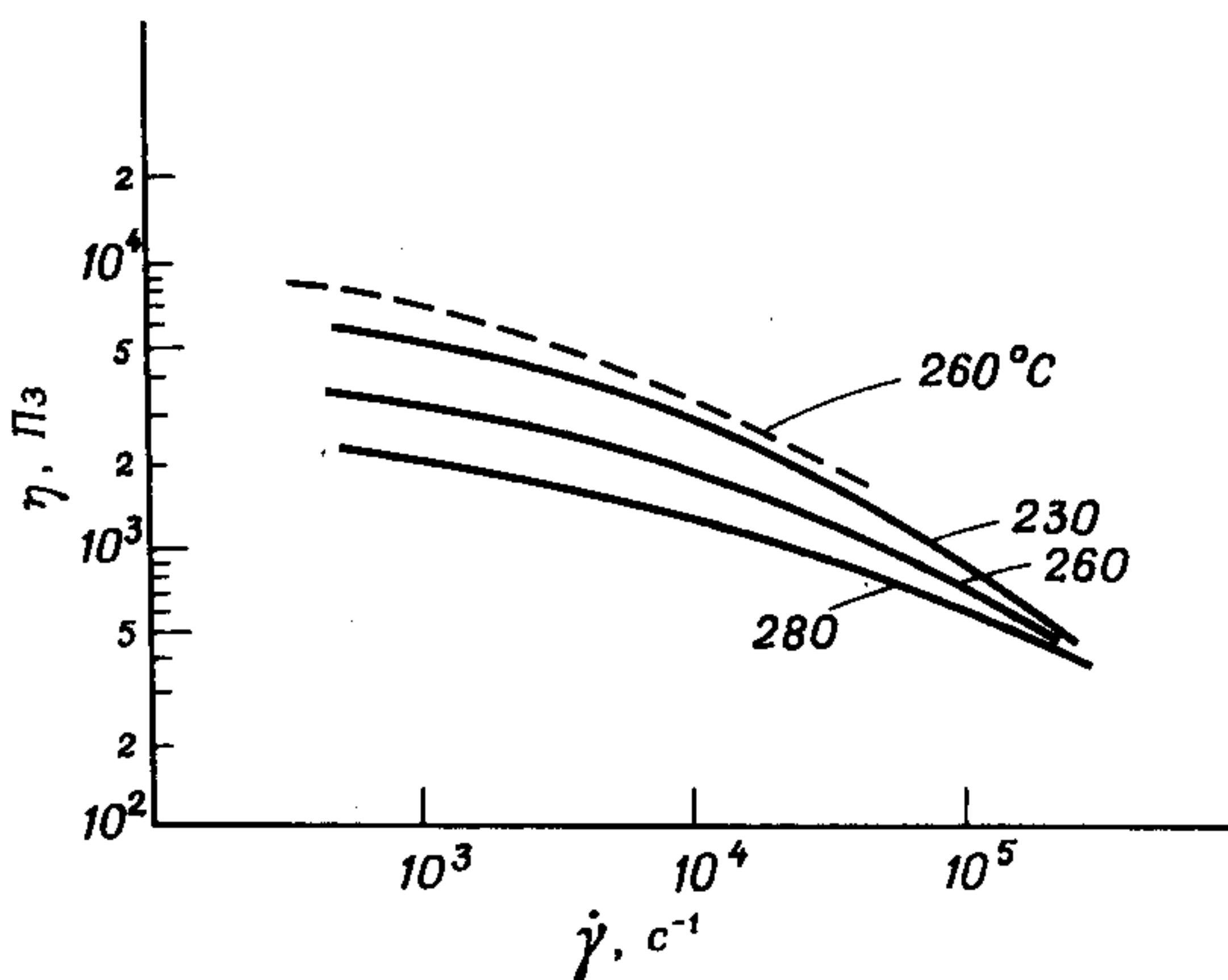


Рис. 21.3. Зависимость вязкости расплавов смесей полиамид—ПЭВП при различных температурах от скорости сдвига [117].

Сплошные кривые — полиамид марки ASE 9010; штриховая кривая — полиамид марки BSE 9010.

такого приближения легко учесть влияние температуры, гидростатического давления, а также состава композиции, вводя дополнительные члены, отражающие эти эффекты и их взаимное влияние [117a]. На рис. 21.2 приведен пример зависимости вязкости расплава смеси полипропилен—полиэтилен низкой плотности от скорости сдвига и состава

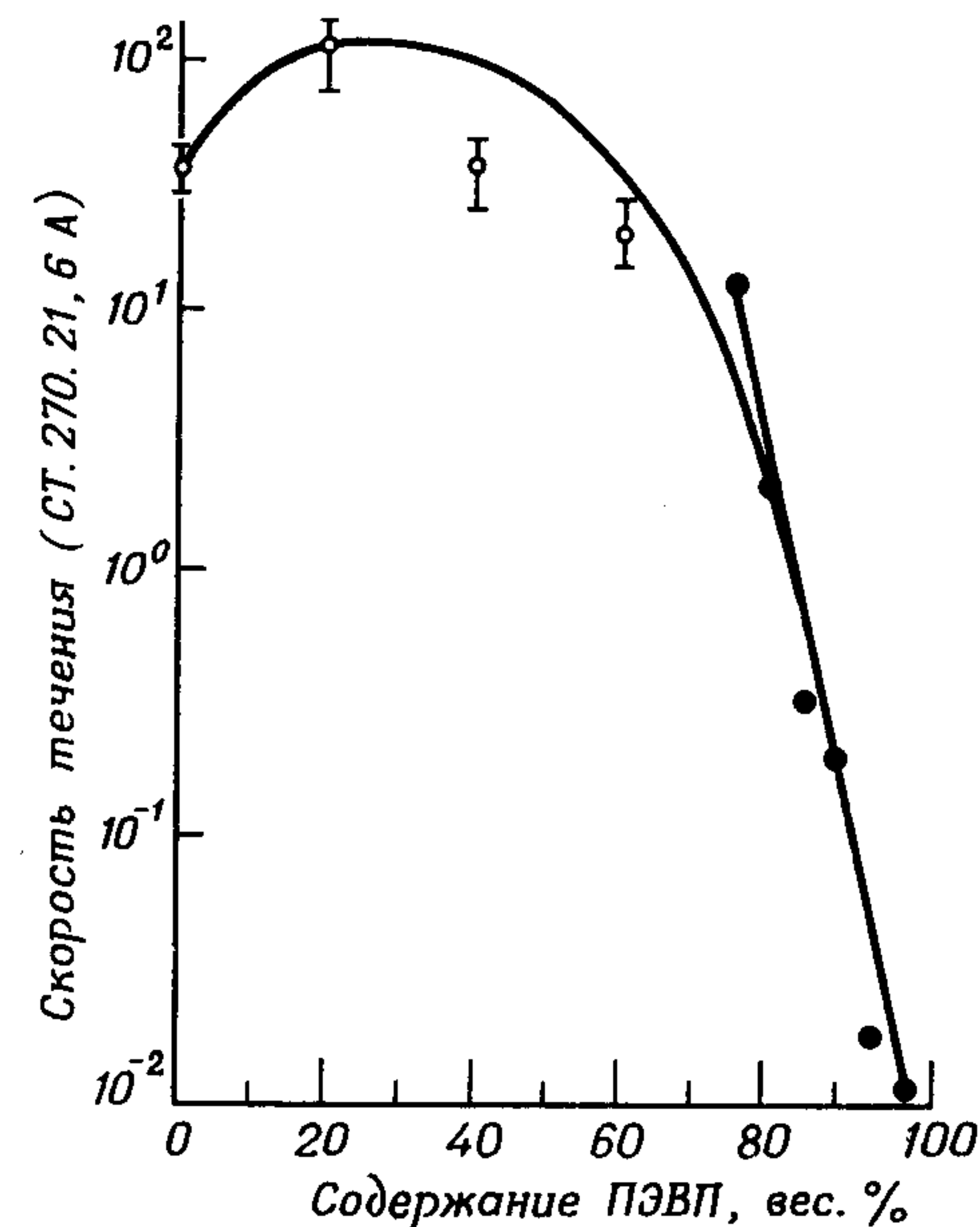


Рис. 21.4. Зависимость текучести расплава смесей полипропилен—ПЭВП ультравысокого молекулярного веса от состава композиции. Текучесть расплава выражена через скорость течения (СТ) при 543 K в соответствии с ASTM D1238, при этом на линейном участке  $СТ = 0,015 \exp 0,26 \text{ вес. \% ПП}$  [229]. Видны две области зависимости СТ от состава смеси. (СТ является «обобщенным» индексом расплава [65].—Прим. ред. американского издания.)

композиции. Аналогичные данные были получены для смесей полиамид—полиэтилен высокой плотности (рис. 21.3), полиэтилен (или полипропилен)—полистирол [149, 150], полиэтилен—сополимер этилена и винилацетата [4, 102, 151] и для других смесей полиолефинов [16, 27, 28, 62, 63, 90, 93, 103, 143–147]. С точки зрения инженерных приложений (как выбора композиции, так и масштабов производства смесей путем смешения расплавов) литературные данные имеют два основных недостатка: 1) они обычно публикуются в виде графиков, которые хотя и дают наглядное представление о величине и форме функции  $\eta(\dot{\gamma})$ , но не отражают того факта, что последние зависят нелинейно от состава смесей [59, 64]; 2) опубликованные данные до сих пор не объясняют текучести расплавов некоторых смесей полиолефинов, описываемой двумя или несколькими механизмами течения (рис. 21.4). Решение проблемы, в частности, заключается в использовании параметров (например,  $B_0$  и  $B_1$ ) кривой течения, приближенно описываемой логарифмической параболой, которые представляют собой вязкость расплава  $\eta^0$  и ее зависимость от скорости сдвига  $n$  соответственно (при этом  $B_1 \approx n - 1$ ). Поскольку до-



верительные интервалы для параметров могут быть легко оценены\*, то вполне осуществимо однозначное сравнение «реологии»\*\* полиолефинов и их смесей. Следует отметить, что зависимости вязкоупругих свойств смесей состава от композиций, которые построены с помощью параметров приближенной кривой течения на основании экспериментальных результатов, полученных на различных вискозиметрах, близки

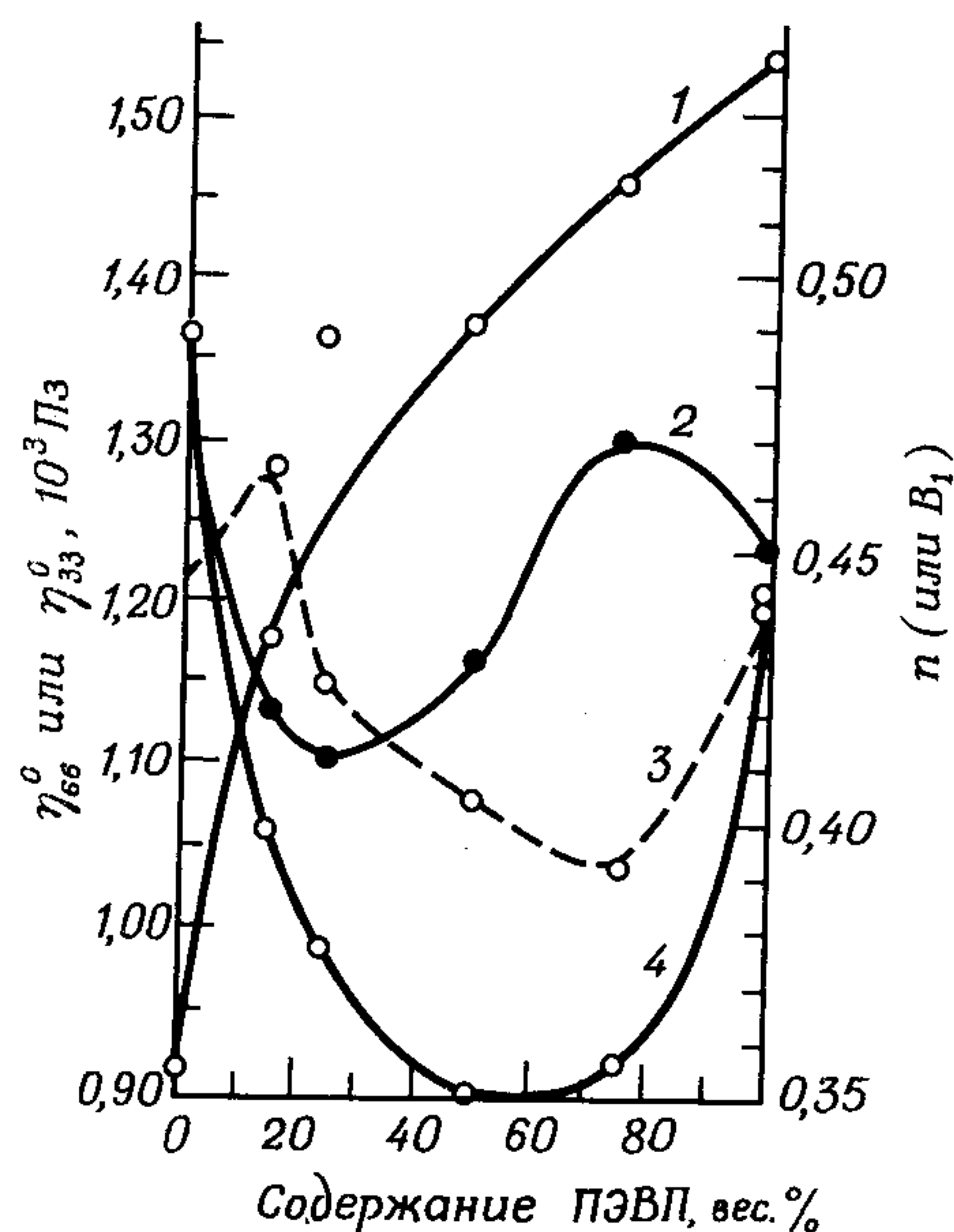


Рис. 21.5. Зависимость различных параметров вязкотекучего состояния смесей полипропилен—ПЭВП при 463 К от состава композиций [65].

Параметры зависимости вязкости расплава от скорости сдвига: 1 — параметр логарифмической параболы  $B_1$ ; 2 — показатель степенного закона  $n$ . Стандартные вязкости расплавов  $\eta^0$ : 3 — измерены с помощью длинного капилляра ( $L/D \approx 66$ ); 4 — измерены с помощью короткого капилляра ( $L/D \approx 33$ ).

между собой (рис. 21.5). Рассмотренная оценка зависимости сдвиговой вязкости  $\eta$  от состава композиции может быть также применена к обработке результатов по измерению вязкости расплава при растяжении  $\lambda$  [154], несмотря на необычную форму кривой зависимости  $\lambda$  от напряжения, наблюдаемую, например, для смесей ПЭВП—ПЭНП и полиамид—полипропилен (рис. 21.6) [156, 156a]. Необходимо подчеркнуть, что с третьим членом аналогичного приближенного уравнения, коэффициент которого  $B_2^*$  отмечен звездочкой, необходимо обращаться более осторожно, чем с членом с коэффициентом  $B_2$  в уравнении (1) для сдвиговой вязкости. Такой вывод был сделан на основании оценки зависимости вязкости при растяжении от скорости растяжения, наблюдаемой

\* Этот путь имеет значительные преимущества по сравнению с представлениями, использующими либо модифицированный степенной закон [63, 152], либо константы уравнений Эллиса [62] или Бики—Хардинга [3, 153].

\*\* Другими словами, сравнение вязкоупругих свойств расплавов для их инженерных приложений.

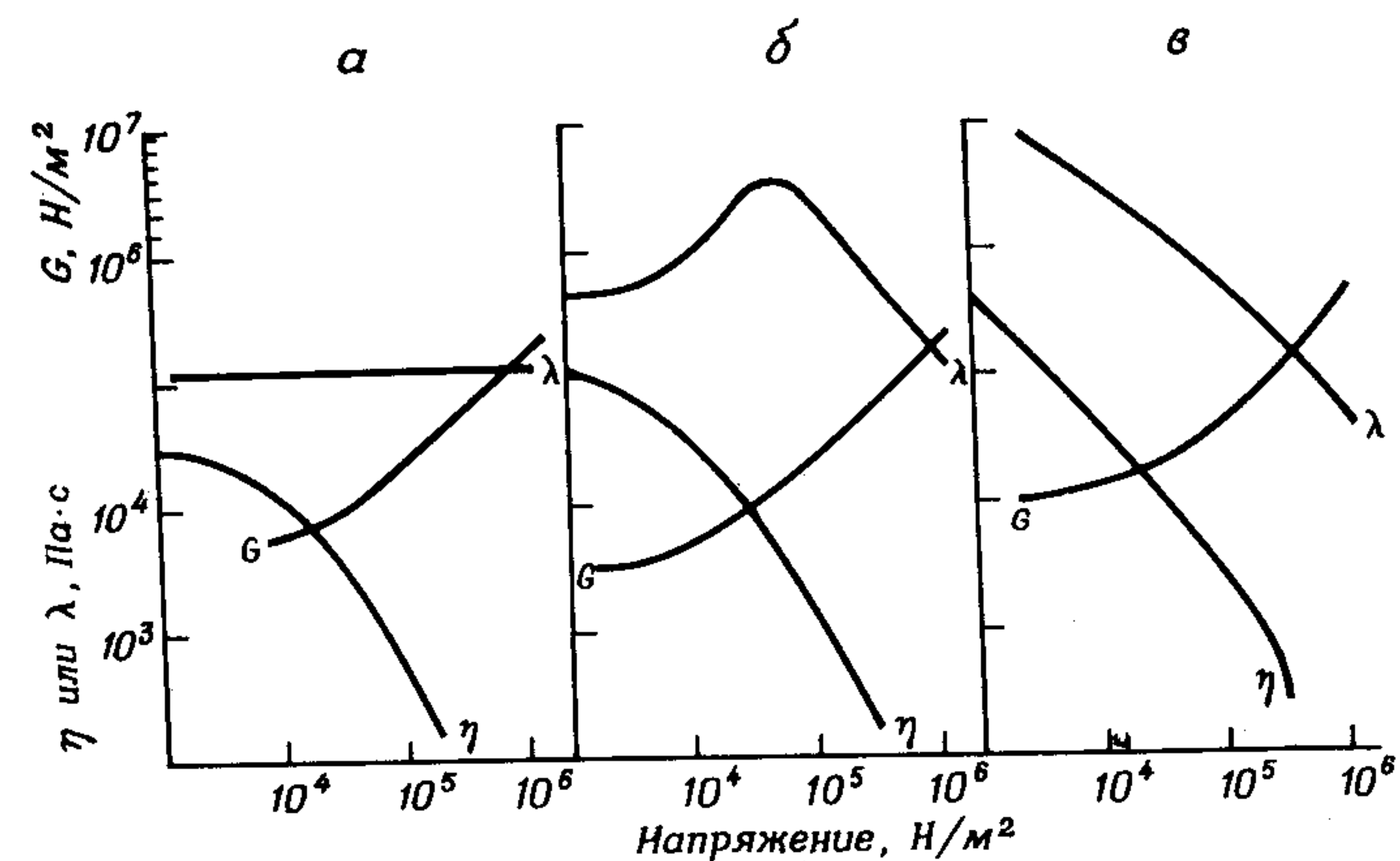


Рис. 21.6. Влияние смешения на вязкость при сдвиге  $\eta$  и растяжении  $\lambda$  и кажущийся модуль сдвига  $G$ . Аналогичный эффект наблюдается для смесей полиамид—полипропилен. (Данные предоставлены Когсвеллом [ICI Ltd., 1971].)

а — ПЭНП; б — смесь ПЭВП—ПЭНП состава 38:62; в — ПЭВП.

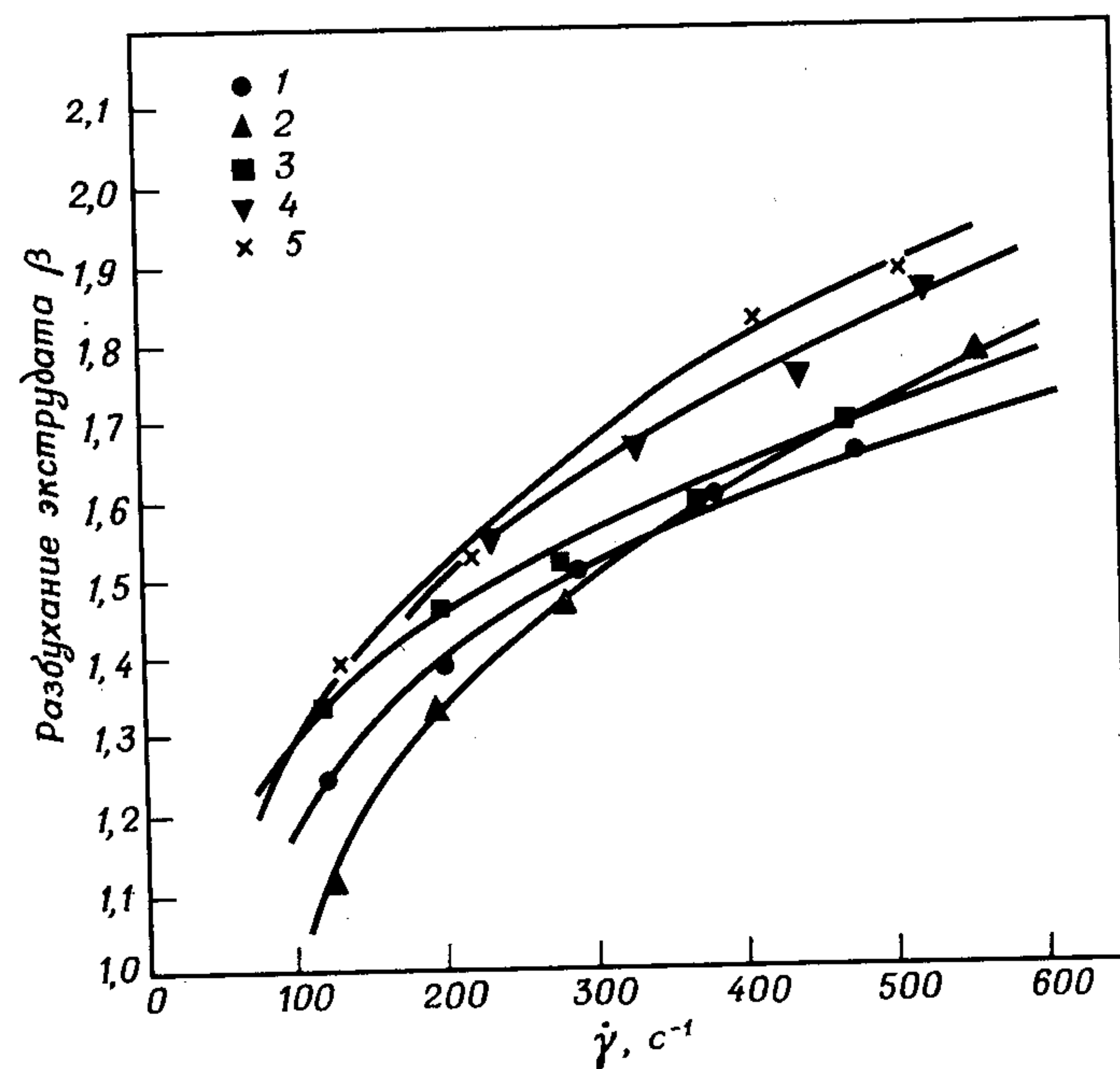


Рис. 21.7. Зависимость разбухания экструдированного потока  $\beta$  для смесей полиэтилен—полистирол от скорости сдвига и состава композиции при 473 К,  $(L/D) = 4$  [164].

1) ПЭ; 2) ПС; 3) ПС—ПЭ состава 20:80; 4) ПС—ПЭ состава 50:50; 5) ПС—ПЭ состава 80:20.



для различных образцов ПЭНП, различающихся степенью гомогенности [157]. Влияние температуры и состава композиций на вязкость расплавов смесей полиолефинов исследовано лишь для нескольких систем. В работе [158] приведены довольно неожиданные аррениусовы зависимости для системы полиамид — полипропилен. Известны также сложные формы зависимости энергий активации от состава композиций для

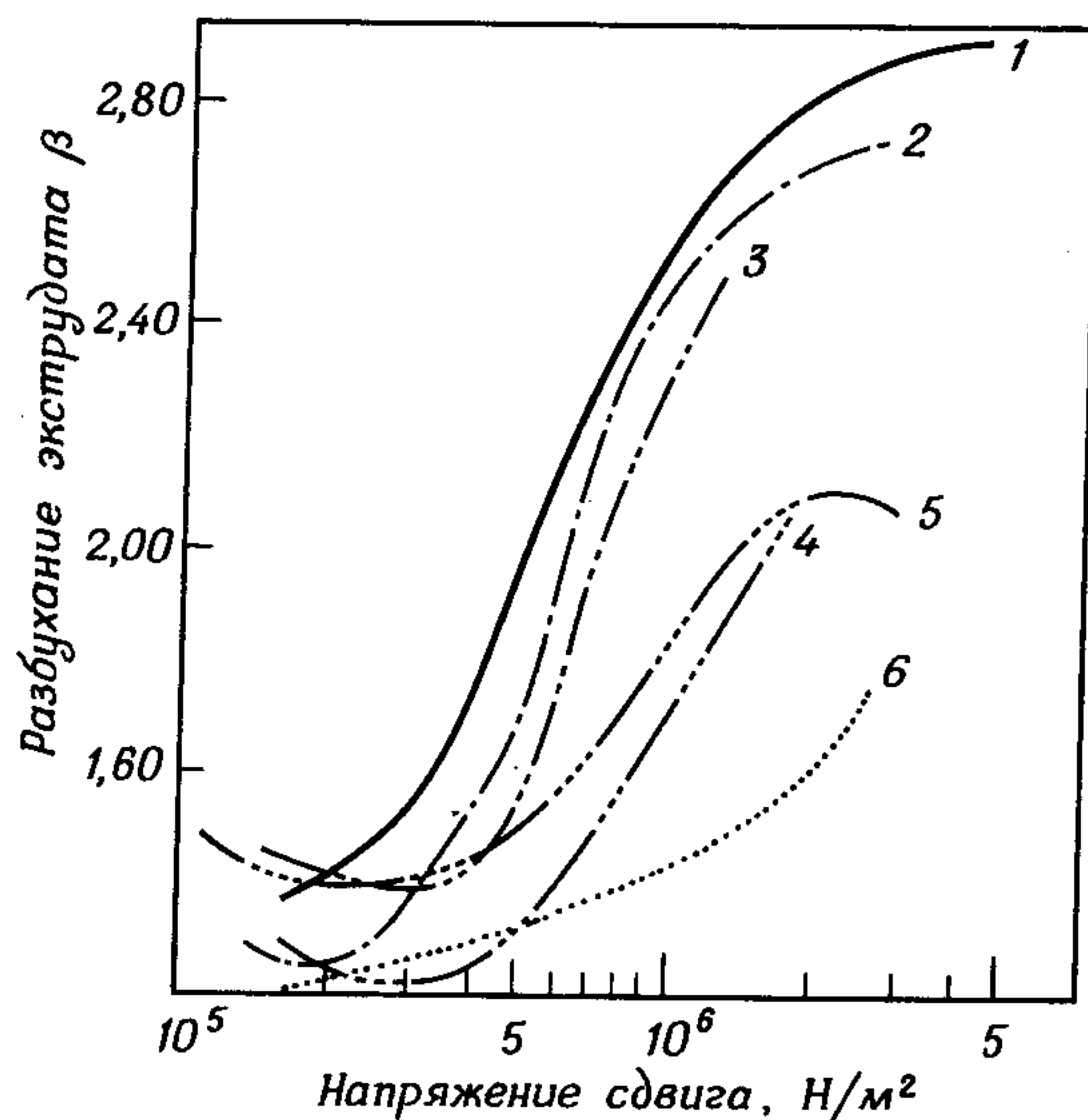


Рис. 21.8. Зависимость разбухания экструдированного потока  $\beta$  для смесей полипропилен — ПЭВП от напряжения сдвига и состава композиции при 469 К [65].

1) иПП; 2) ПЭВП — иПП состава 15:85; 3) ПЭВП — иПП состава 25:75; 4) ПЭВП — иПП состава 50:50; 5) ПЭВП — иПП состава 75:25; 6) ПЭВП.

системы полиэтилен — каучук [159]. В связи с этим было бы целесообразно провести систематические исследования температурной зависимости параметров  $B_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) приближенного уравнения текучести, представляющего собой логарифмическую параболу. Пока таких данных нет, приходится довольствоваться качественными результатами, рассеянными в литературе и в большинстве случаев необобщенными, за исключением обзора Семенова [26а].

Основной мерой эластичности расплава [6, 9, 22, 25, 30, 53, 65, 144, 149, 153, 160–163] в области скоростей или напряжений сдвига, встречающихся в обычных инженерных приложениях, является величина разбухания экструдированного потока (или эффект Барруса)  $\beta$  [16, 16а, 164, 165]. Методика Хана [160] измерения давления на выходе при течении расплава через капилляр или щель, по-видимому, позволяет упростить оценку эластичности расплава [146]. Зависимость величины  $\beta$  от состава композиции и скорости или напряжения сдвига проиллюстрирована для смесей полиэтилен высокой плотности — полистирол на рис. 21.7 и для смесей полипропилен — полиэтилен высокой плотности на рис. 21.8. Проблема инженерного использования зависимости эластичности расплава от состава композиции требует тщательного отбора реологических характеристик для ее оценки, так как непосредственное применение ре-

зультатов измерения вязкоупругих свойств, которые пригодны для полимеров в линейной области, не позволяет полностью решить задачу [151, 153]. Основным при этом является выбор обоснованного соотношения между  $\beta$  и величиной обратимой деформации  $\gamma$ . Целесообразность такого подхода показана на рис. 21.9, где величина разбухания

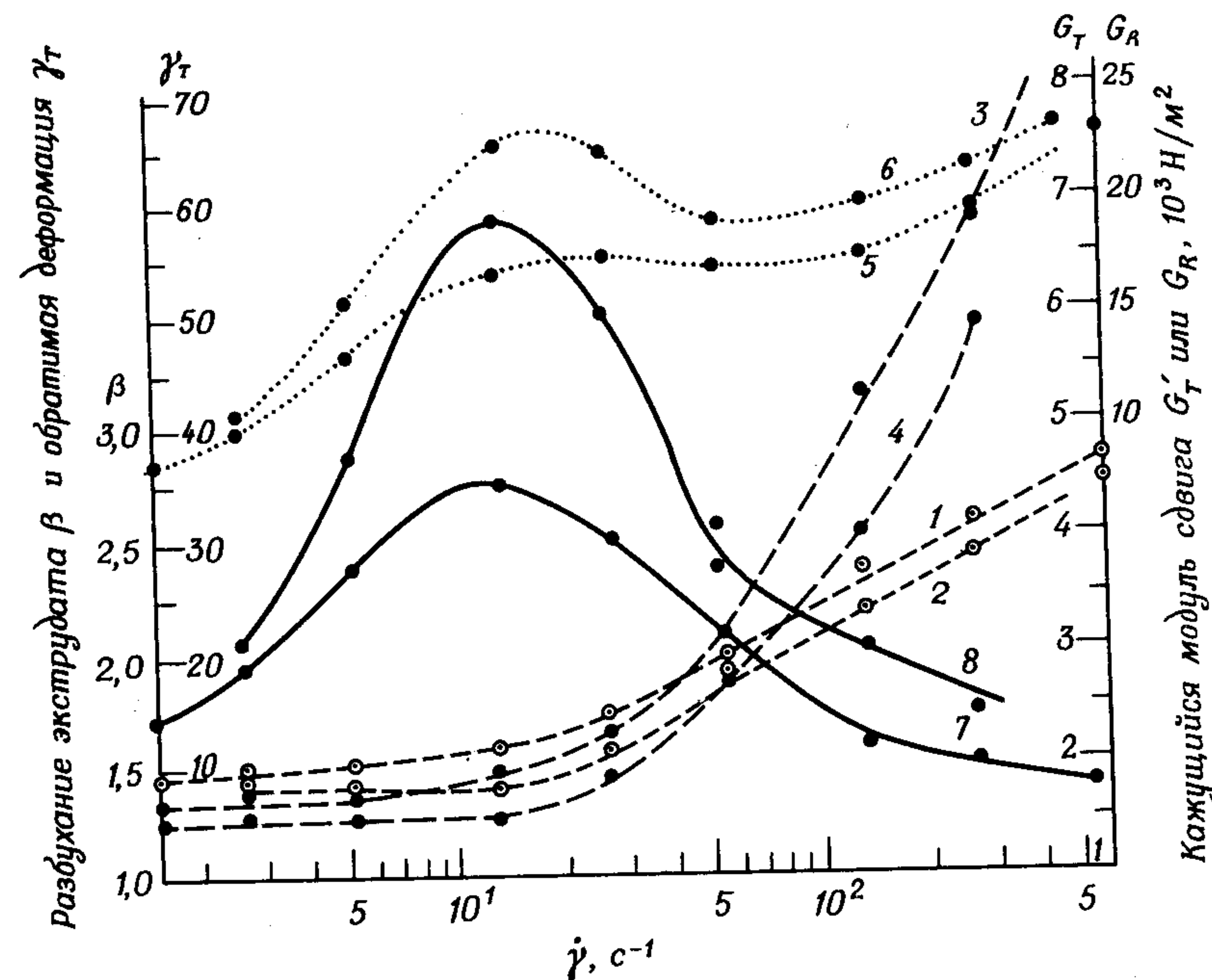


Рис. 21.9. Зависимость ряда характеристик эластичности расплава полипропилена от скорости сдвига при 463 К, полученных из данных по разбуханию экструдата  $\beta$  при выдавливании из короткого и длинного капилляров [ $(L/D) \approx 33$  и 66]. Для обработки результатов использованы соотношения между  $\beta$  и эластической деформацией, предложенные Ригби (R) и Таннером (T).

1, 2 — разбухание экструдата; 3, 4 — эластическая деформация по Таннеру  $\gamma_T$ ; 5, 6 — модули сдвига  $G_R$ , оцененные по величине  $\gamma_R$  (эластическая деформация по Ригби); 7, 8 — модули сдвига  $G_T$ , оцененные по величине  $\gamma_T$ .

Нечетные кривые относятся к короткому капилляру, четные — к длинному.

экструдированного потока  $\beta$ , выходящего из двух капилляров ( $L/D \approx 33$  и 66), использована для расчета величины обратимой деформации  $\gamma$  как с помощью эмпирического соотношения Ригби (см. ссылку 31 в [65]), так и путем более строгой обработки Таннера (индексы R и T соответственно [166]). Из данных рисунка видно, что метод измерения эластической деформации оказывает существенное влияние на оценку скоростной зависимости кажущегося модуля сдвига  $G$ . Имеются экспериментальные доказательства, что обработка Таннера дает более надежное



значение  $\gamma$ . Это подтверждается, например, близкими значениями величин обратной деформации сдвига, измеренной реогониометрическим методом и оцененной по величине разбухания экструдированного потока (ср. данные работы [65]). Большинство исследований эластичности расплавов смесей, выполненных ранее, было направлено на объяснение композиционной зависимости релаксационного спектра  $H_i(\tau)$  ( $i$ -е приближение,  $\tau$  — время релаксации), однако эти результаты имеют весьма ограниченную ценность для инженерных приложений. В качестве иллюстрации на рис. 21.10 приведен спектр для смеси полипропилен — полиэтилен высокой плотности, являющийся результатом комбинации данных измерений методом динамического сдвига и методом разбухания экструдированного потока в условиях стационарного течения. Экспериментальные результаты позволяют получить непрерывный спектр  $H_1(\tau)$  в первом приближении. При использовании «метода X»\* установлен дискретный спектр  $G_i(\tau)$  системы. Данные обоих методов хорошо согласуются. На рис. 21.11 показана зависимость спектра  $H_1(\tau)$  от состава композиции. Для практических целей спектры мало пригодны, даже если для их расчетов использованы данные при высоких сдвиговых напряжениях (как в рассматриваемом случае). Это отражает существующие соотношения между спектрами и «инженерными» измерениями эластичности расплава смеси. Более удобным приближением является использование разности первых нормальных напряжений  $N_1 = p_{11} - p_{22}$  и коэффициента ее зависимости от скорости сдвига  $\psi_1$ . Величину  $N_1$  можно непосредственно измерить с помощью вискозиметра (используя, например, реогониометр или реометр любого типа) или оценить из данных по разбуханию экструдированного потока с помощью величины обратной деформации  $\gamma$  [65, 86, 100]. Для коэффициента нормальных напряжений и его зависимости от скорости сдвига имеем следующее соотношение:

$$\psi_1 \equiv N_1 / \dot{\gamma}^2, \quad (2)$$

$$\lg \psi_1 = C_0 + C_1 \lg \dot{\gamma}. \quad (3)$$

Предполагая зависимость  $N_1$  от скорости сдвига степенного типа (показатель степени  $m = C_1 + 2$ ), можно записать

$$N_1 = N_1^0 \dot{\gamma}^m. \quad (4)$$

Коэффициент эластичности  $\psi_1$  представляет собой удобную меру эластичности расплава смеси. Действительно, для многих полиолефинов и их смесей было установлено, что уравнение (3) вполне удовлетворительно выполняется в пределах шести десятичных порядков скорости

\* «Метод X» заключается в последовательной графической оценке дискретных времен релаксации по данным вязкоупругости; метод описан Тобольским [167]. — Прим. ред. американского издания.

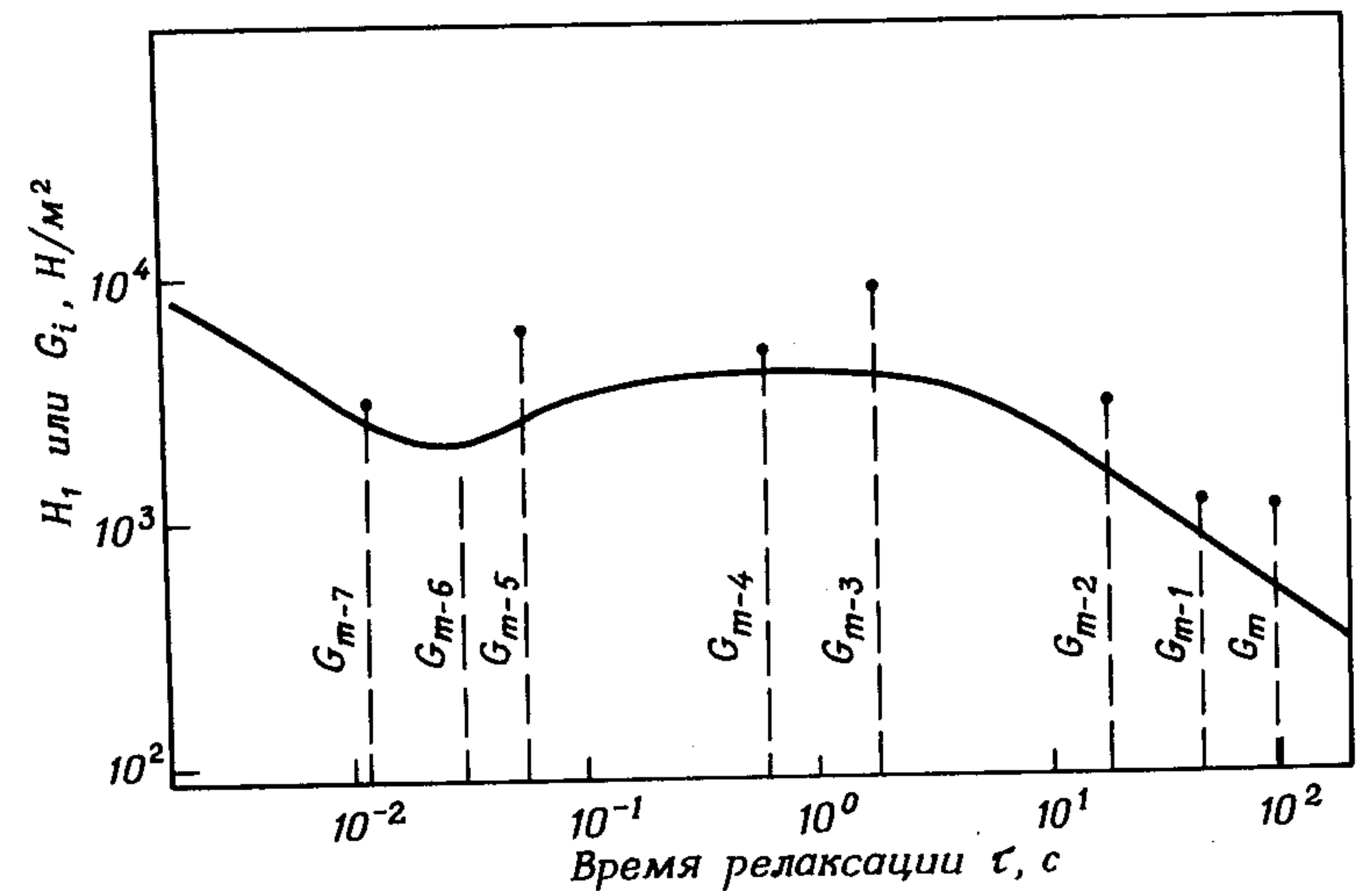


Рис. 21.10. Первое приближение релаксационного спектра  $H_1(\tau)$  смеси полипропилен — ПЭВП состава 25 : 75 при 463 К, полученного на основе данных динамических измерений и разбухания экструдата. Для сравнения показан дискретный спектр  $G_i(\tau)$ , полученный с помощью «метода X». (Данные предоставлены Вахмиллером, 1973.)

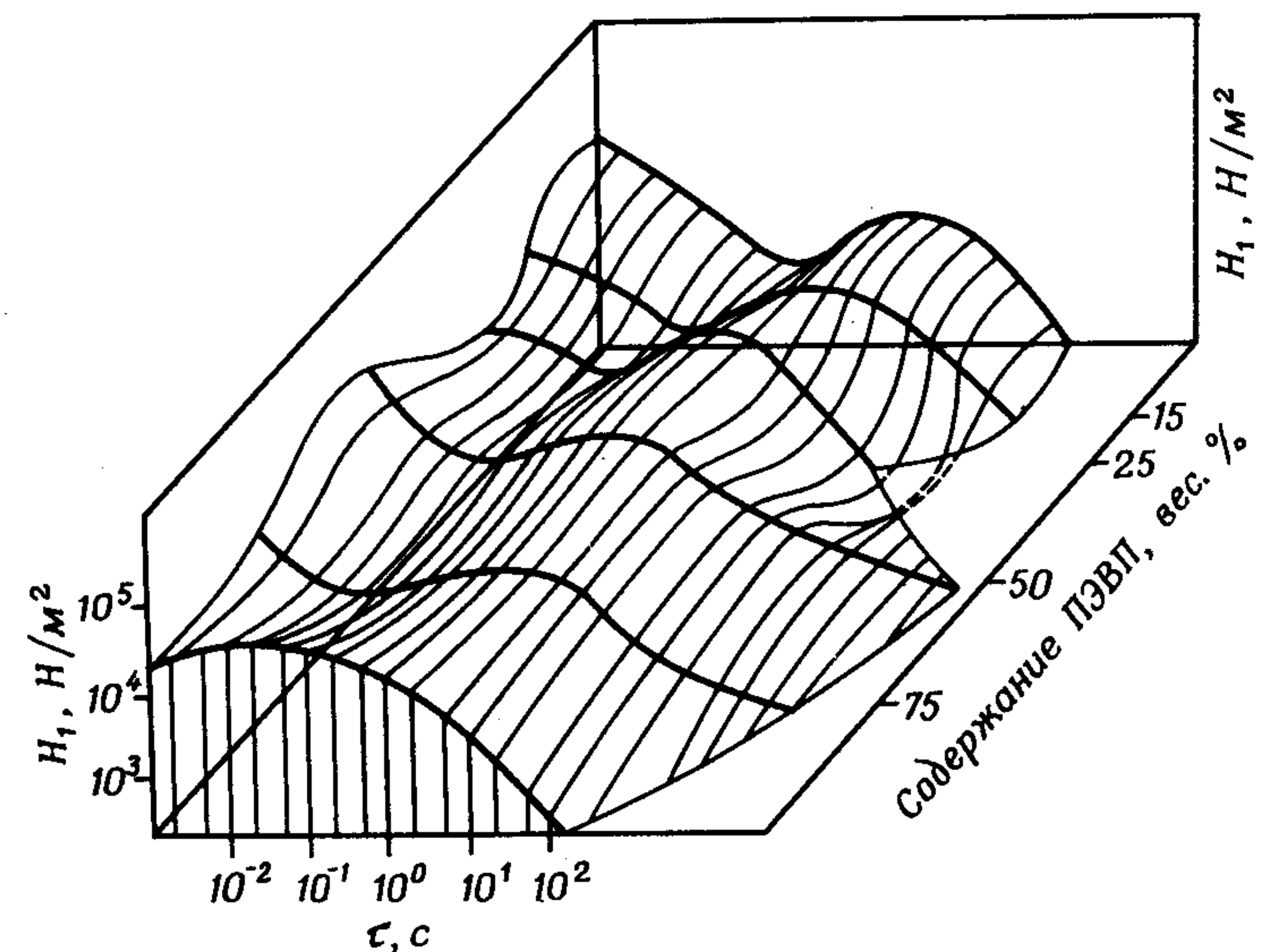


Рис. 21.11. Зависимость релаксационного спектра  $H_1(\tau)$  смесей полипропилен — ПЭВП от состава композиции при 463 К. (Данные предоставлены Островски, 1972.)



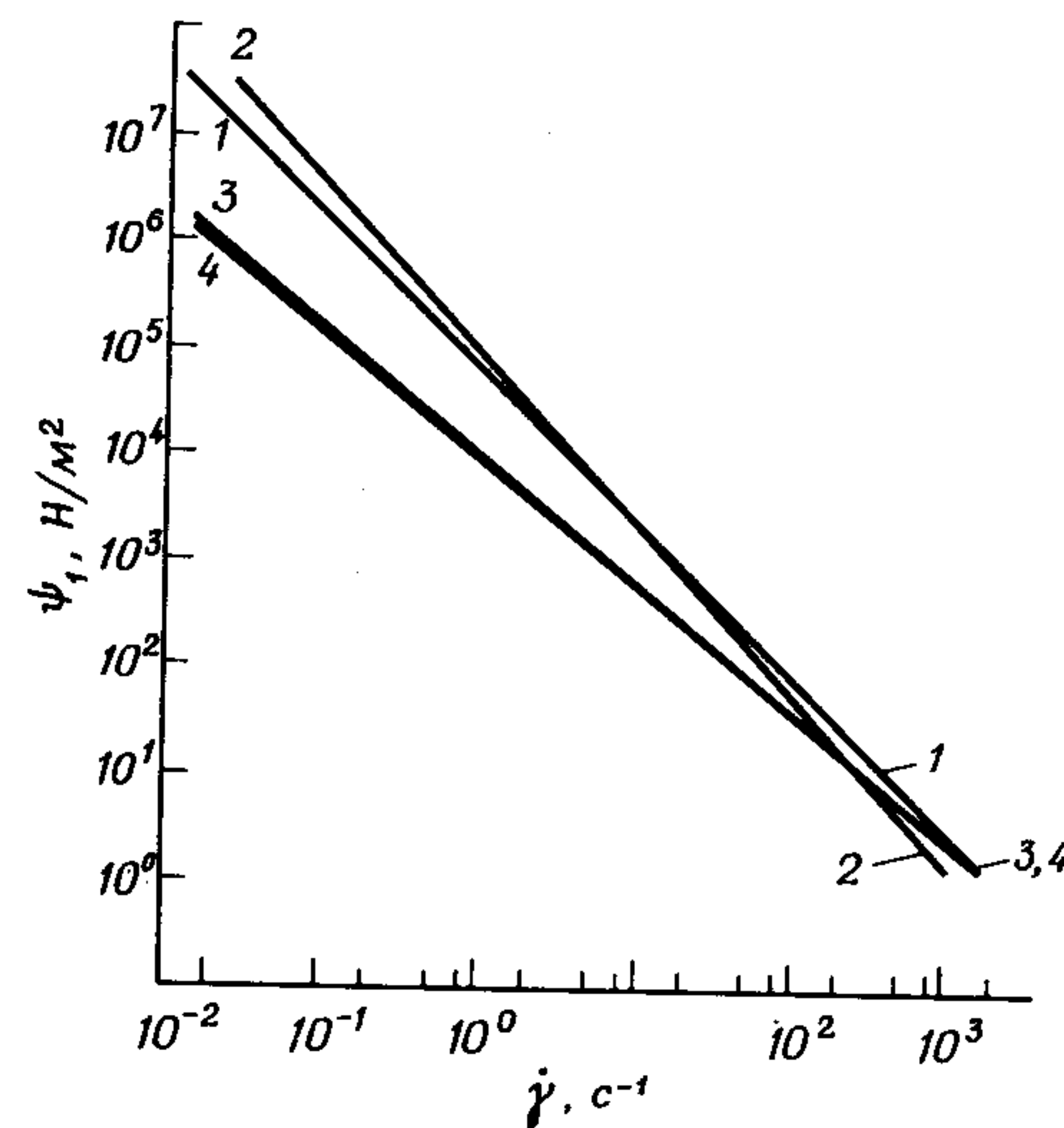


Рис. 21.12. Зависимость эластичности расплавов  $\psi_1$  смесей полипропилен—ПЭНП различных марок от скорости сдвига при 463 К [53].  
1—ПЭНП; 2—смесь для пневмоформования; 3—смесь для литья под давлением; 4—полипропилен.

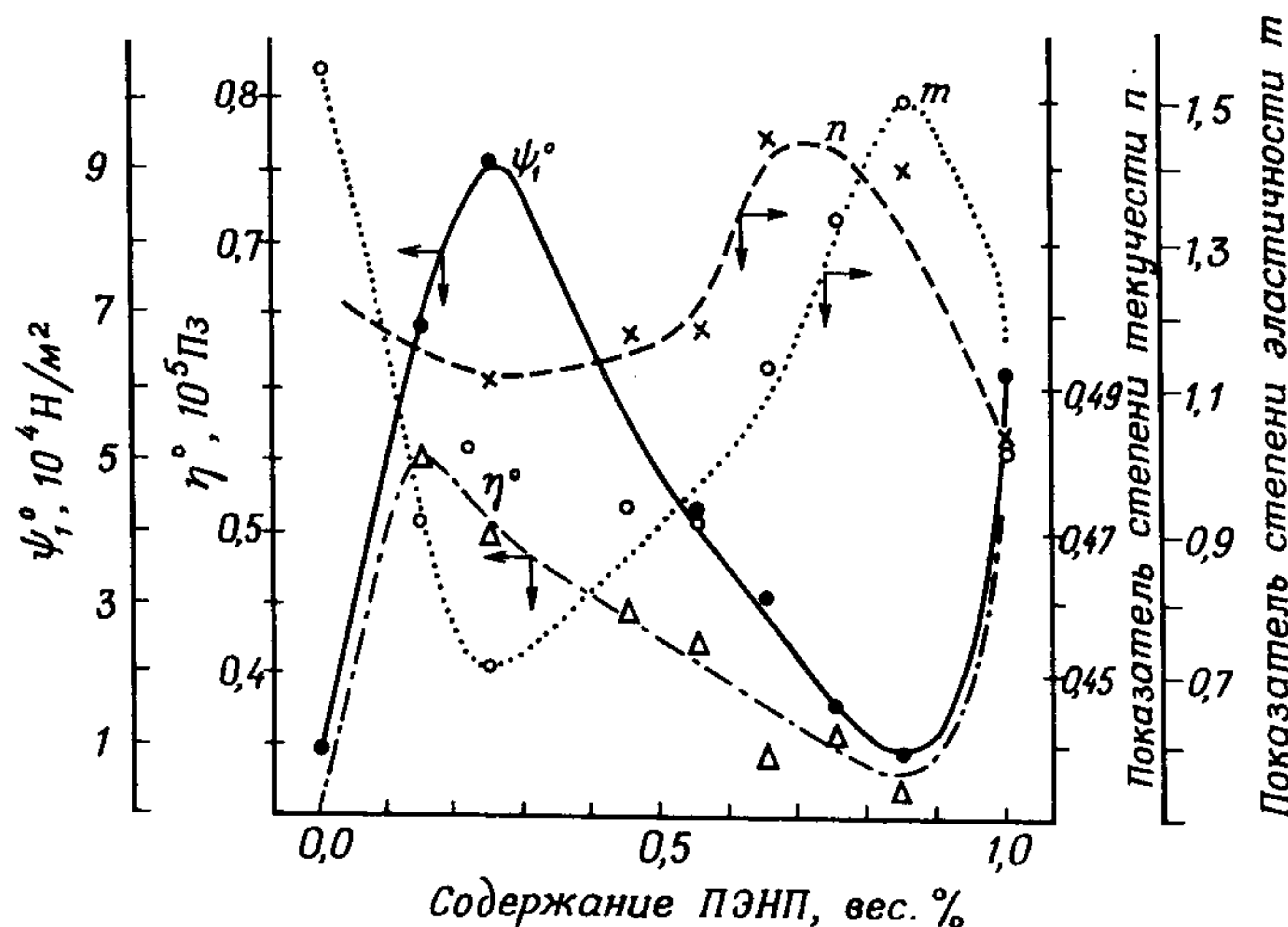


Рис. 21.13. Зависимость вязкоупругих характеристик расплавов смесей полипропилен—ПЭНП от состава композиций при 463 К: стандартная вязкость  $\eta^0$ , стандартная эластичность  $\psi_1^0$  и параметры их зависимостей  $n$  и  $m$  от скорости сдвига [59].

сдвига, т.е. для данных, полученных с помощью как реогониометра, так и капиллярного реометра [59]. Отсюда по аналогии со степенным законом для вязкости расплава имеем  $\psi_1^0 = 10^0$  в качестве стандартной меры эластичности расплава, а  $m$  — как меру зависимости эластичности от скорости сдвига. Кривые эластичности расплавов для смесей полипропилен—полиэтилен низкой плотности и их исходных компонентов представлены на рис. 21.12. Сравнение зависимостей вязкости расплава  $\eta^0$  и эластичности расплава  $\psi_1^0$  от состава композиций тех же смесей, а также параметров их зависимостей от скорости сдвига  $n$  и  $m$  показано на рис. 21.13 в форме, удобной для практического использования. Описанная в общих чертах методика позволяет, таким образом, однозначно определить состав «реологически особых» композиций полиолефиновых смесей и, учитывая показатели степеней скоростных зависимостей  $n$  и  $m$ , прогнозировать поведение таких смесей (например, сохранение высокой текучести, низкой эластичности) при высоких скоростях или напряжениях сдвига.

## Б. Законы смешения, используемые в инженерной реологии

Стандартные меры вязкости и эластичности расплавов удобны для предсказания реологических характеристик смеси определенного состава по известным характеристикам компонентов. Такую оценку можно надежно выполнить, опираясь на достоверный закон смешения [170, 171a]. Попытки, предпринятые в этом направлении, были направлены на уточнение различных эмпирических правил смешения, предложенных Аррениусом в 1887 г. (см. ссылку 4 в [65]) [152, 176], а также Лисом в 1900 г. [177, 177a, 178] и Бингамом в 1922 г. [169a, 171, 173a, 184a].

Хотя существует множество публикаций [9, 15, 27, 28, 62, 63, 75, 77, 168–170], посвященных правилам смешения полиэтиленов и смесям полиэтиленов с восками, лишь простые линейные или логарифмические правила смешения пригодны для оценки вязкоупругих характеристик смесей полиолефинов с инженерной точки зрения [10–13, 142, 143, 152, 171–181]. Логарифмическое правило смешения, введенное в конце 50-х гг. для смесей ПЭНП с различными индексами текучести расплава (ИТР), проиллюстрировано на рис. 21.14 [181]. Подход, основанный на своего рода композиционной суперпозиции [13, 175] и разработанный Богу и др. [171] для спектров релаксации [65, 168, 169, 174, 180], хотя и является более количественным, тем не менее мало пригоден для практического использования, так как справедлив только для полимеров низкого молекулярного веса [9, 10, 13, 174] и/или в линейной вязкоупругой области. По-видимому, единственным «инженерным» типом является закон смешения, предложенный Касаджима и Мори для смесей полипропилен—ПЭВП [176]. Этот подход основан на правиле смешения, предложенном Аррениусом еще в XIX в. Оно было с успехом применено, однако, к смесям, состоящим из компонентов, существенно



различающихся по вязкости их расплавов; в этом случае наблюдается вполне удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных данных.

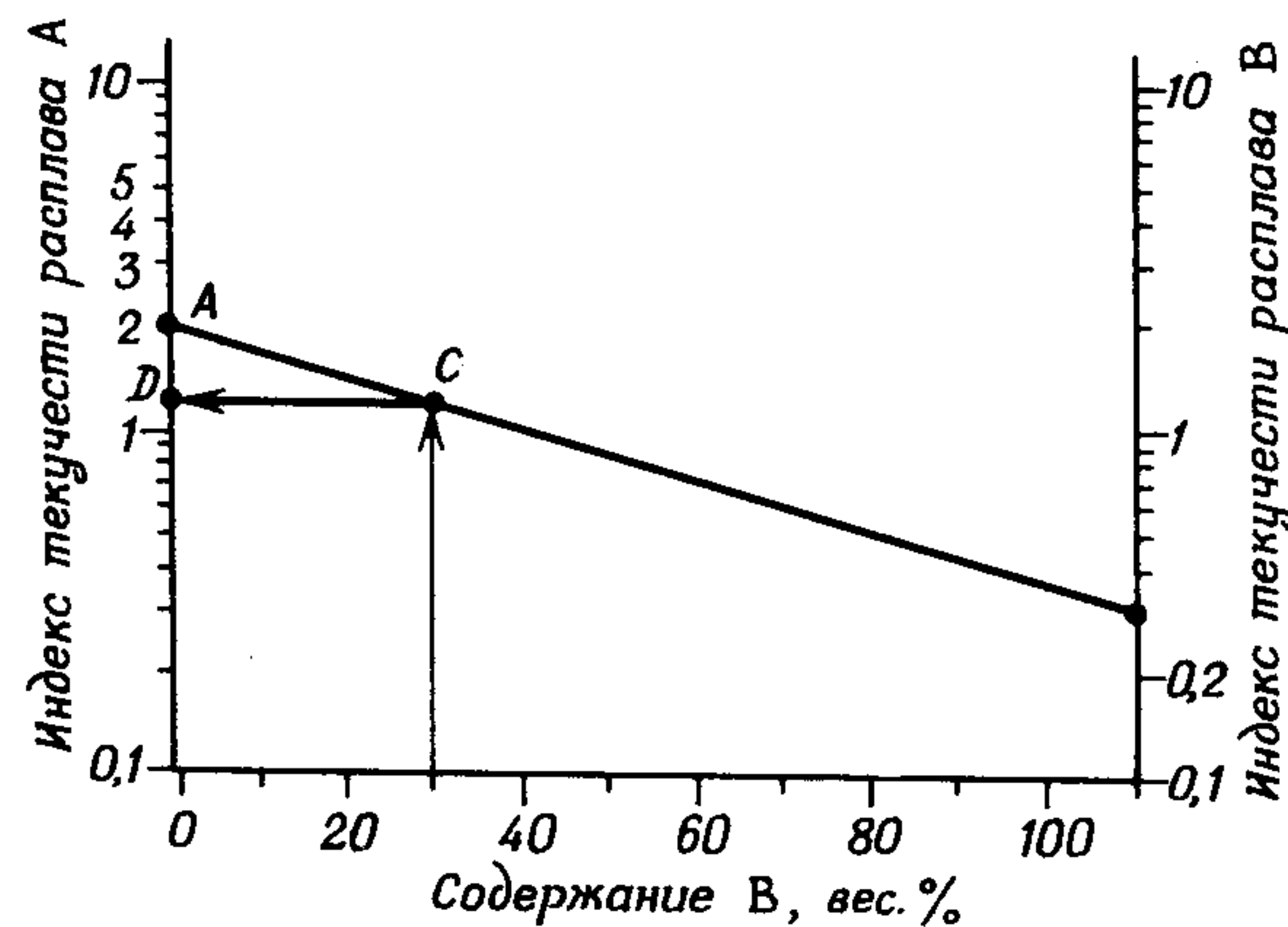


Рис. 21.14. Иллюстрация технического правила смешения, используемого для получения композиций из двух типов ПЭНП (А и В), обладающих разными свойствами, для получения состава с заданным индексом текучести расплава [181].

Следует ожидать, что дальнейшая разработка полимерных моделей будет проводиться в соответствии с вариантом подхода Кернера, сформулированным Такаянаги (рис. 21.15) с учетом реологических характеристик, которые зависят от скорости. Альтернативным решением

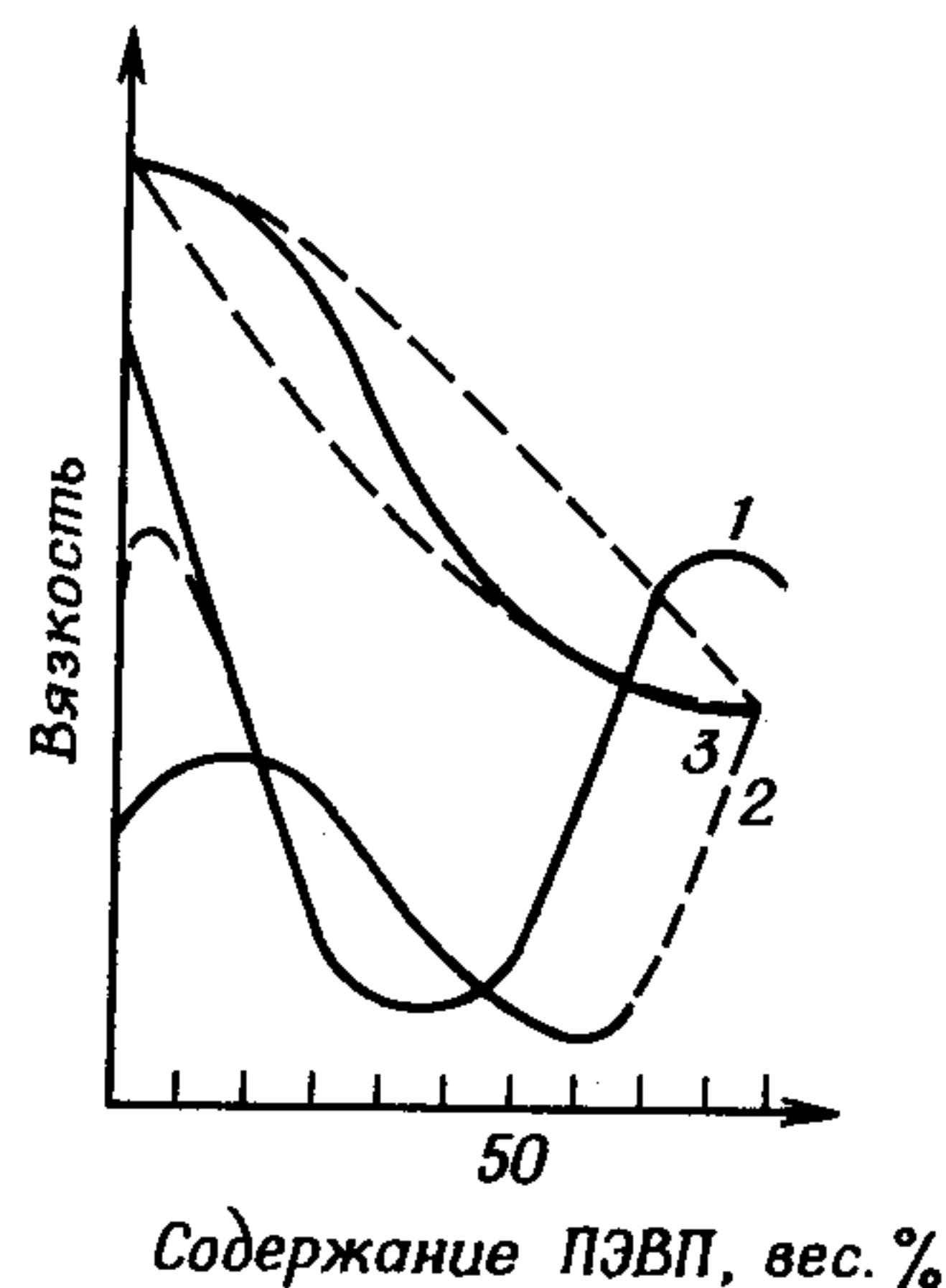


Рис. 21.15. Схематическое представление зависимости вязкостей расплавов смесей ПЭВП от состава композиций [64, 169, 177].

1) иПП—ПЭВП (по Филлипсу); 2) иПП—ПЭВП (по Циглеру); 3) полибутен-1—ПЭВП. Штриховые линии соответствуют расчетам на основании модели Такаянаги.

является использование суспензионных моделей, на основании которых успешно предсказывается сигмоидальная форма зависимостей свойство—состав для многокомпонентных суспензий [172а] и наполненных каучуков [173а, 184].

## В. Реотехнический подход к выбору композиций смесей полиолефинов

Реометрия расплавов полиолефинов дает характеристики стационарного течения, а также информацию о вязкоупругих свойствах выше критической скорости сдвига (или напряжения). Обе области были интенсивно использованы для полуэмпирического выбора композиций, что позволило подобрать смеси, обладающие чрезвычайно высокой текучестью [62, 63, 90, 91, 93, 102, 164] и/или очень высокой критической скоростью сдвига [161]. Методика подбора состоит в получении графика зависимости интересующей характеристики от состава композиции и в определении композиционной области, в которой эта характеристика достигает желаемого уровня [21, 22, 28, 29, 56, 64, 65, 112, 182]. Усовершенствованием этого способа является использование методов статистической оптимизации [183]. Эти подходы были успешно использованы для выбора композиций смесей иПП—ПЭНП, пригодных для получения пленки экструзией с раздувом и для пневмоформования [53, 84].

## Г. «Реологически особые» композиции (РОК)

Имеются веские экспериментальные доказательства того, что сигмоидальная форма кривых зависимостей свойство—композиция для смесей полиолефинов имеет общий характер [28, 59, 62, 63, 162, 178, 184]. В первом приближении это легко объясняется исходя из представлений о плотной упаковке, которые получены из закономерностей течения концентрированных суспензий и/или эффектов, связанных с ролью обменного взаимодействия между суспендированными микрогетерогенными компонентами смеси и матрицей [172, 185]. Так как композиции, состав которых приходится на экстремальную область, изменяют свои свойства наиболее значительно по сравнению с предсказанием на основании любого из известных подходов и так как эти изменения часто происходят в благоприятном направлении, то был предпринят ряд исследований для выяснения интуитивно очевидной роли пограничных межфазных слоев, разделяющих компоненты микрогетерогенной смеси [39, 140а, 141, 186–189]. Действительно, даже стандартные измерения зависимости удельного объема расплава от состава композиции, выполненные на текущих расплавах [65] (рис. 21.16), согласуются с результатами Летца [190, 191] (получившими дальнейшее развитие в работах школы Липатова [39, 126, 128] и подтвержденными Кришевским [54]) о том, что в определенной области концентраций плотность расплава в пограничном межфазном слое существенно превышает плотность компонентов [65, 141, 191]. Таким образом, механизм течения этих композиций, очевидно, отличается от течения типичных бикомпонентных полимерных расплавов [22, 145, 150, 173, 192], так как взаимное «смачивание» [59, 65, 66, 105, 193–196] компонентов зависит как от их молекулярной структуры [5, 9, 10, 11, 13, 21, 31, 42,



142, 197–201], так и от термической и сдвиговой предыстории системы [112, 174, 202]. Разница между на первый взгляд сходными системами (смеси ПЭНП–полипропилен и ПЭВП–полипропилен) поразительная

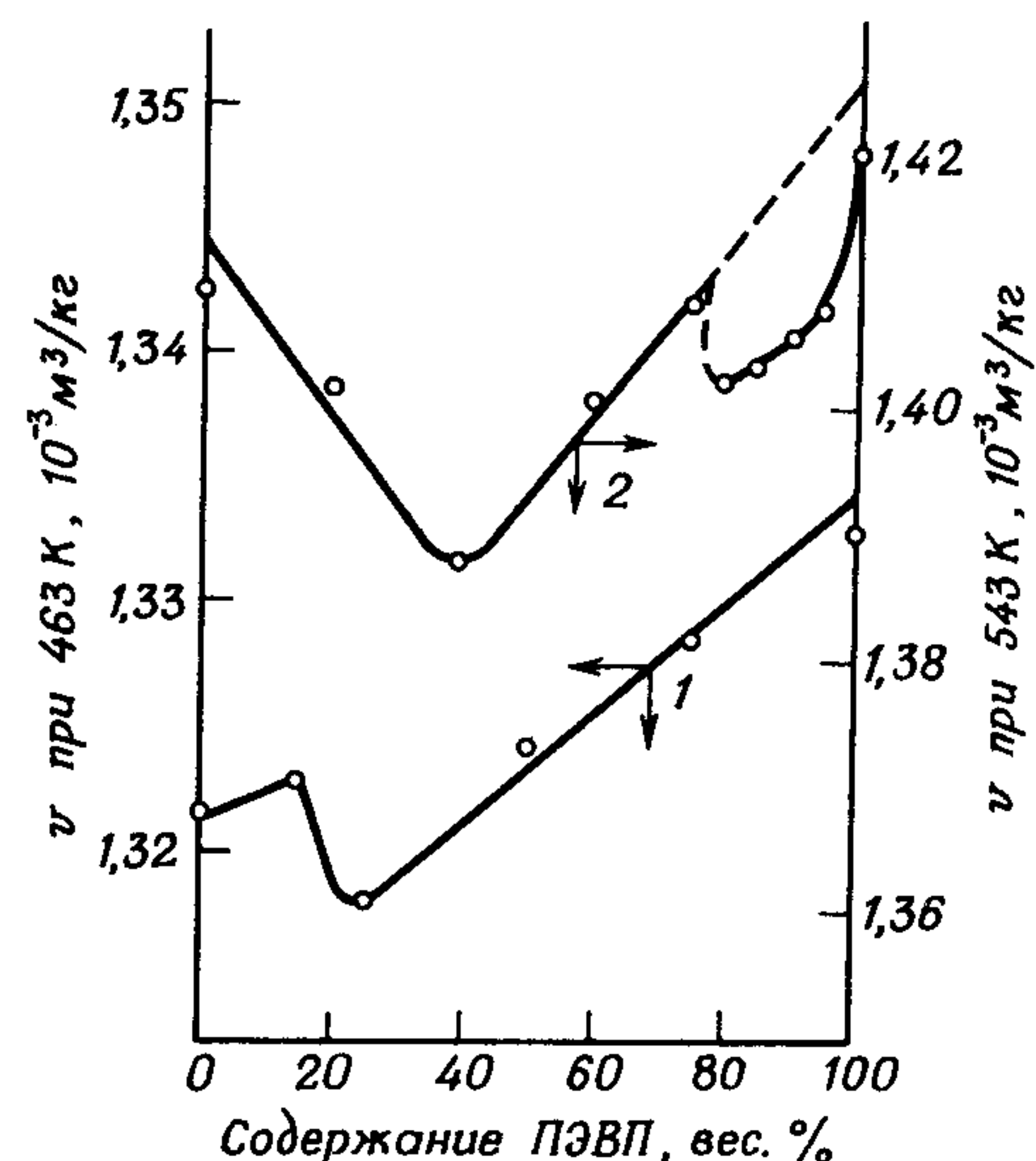


Рис. 21.16. Зависимость удельного объема расплава  $v_T$  смесей полипропилен—ПЭВП от состава композиции [65].

1 — при 463 К для смесей, состоящих из компонентов со сходными средними молекулярными весами; 2 — при 543 К для смесей, компоненты которых сильно отличаются по молекулярному весу.

(рис. 21.17). Одной из главных причин таких различий является число и длина разветвлений ПЭНП, которые препятствуют диффузии полипропилена [195, 203]. Влияние пограничного межфазного слоя имеет два основных практических следствия. Во-первых, оно дает возможность совершать определенные операции над смесями, имеющими «особые концентрации» [29], путем введения в них агентов, которые вы-

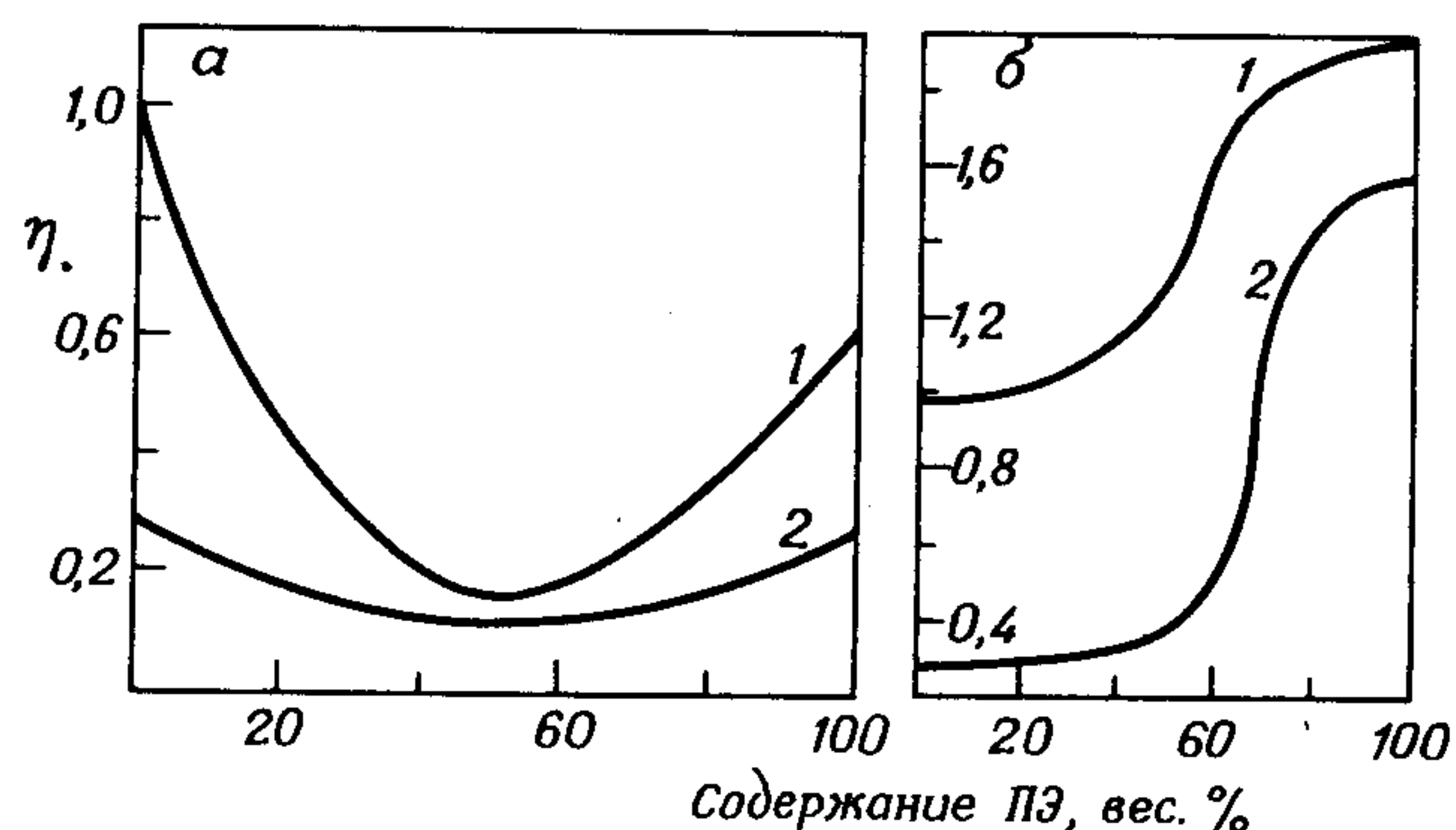


Рис. 21.17. Зависимость вязкости расплавов смесей полипропилен—ПЭНП (а) полипропилен—ПЭВП (б) от состава композиций и термической обработки [195].

1 — высокая скорость охлаждения; 2 — умеренная скорость охлаждения.

зывают повышение микрогетерогенности смеси [6, 56, 57] на стадии дисперсного смешения исходных компонентов. Введение добавок приводит к развитию поверхности межфазного слоя и понижению размеров

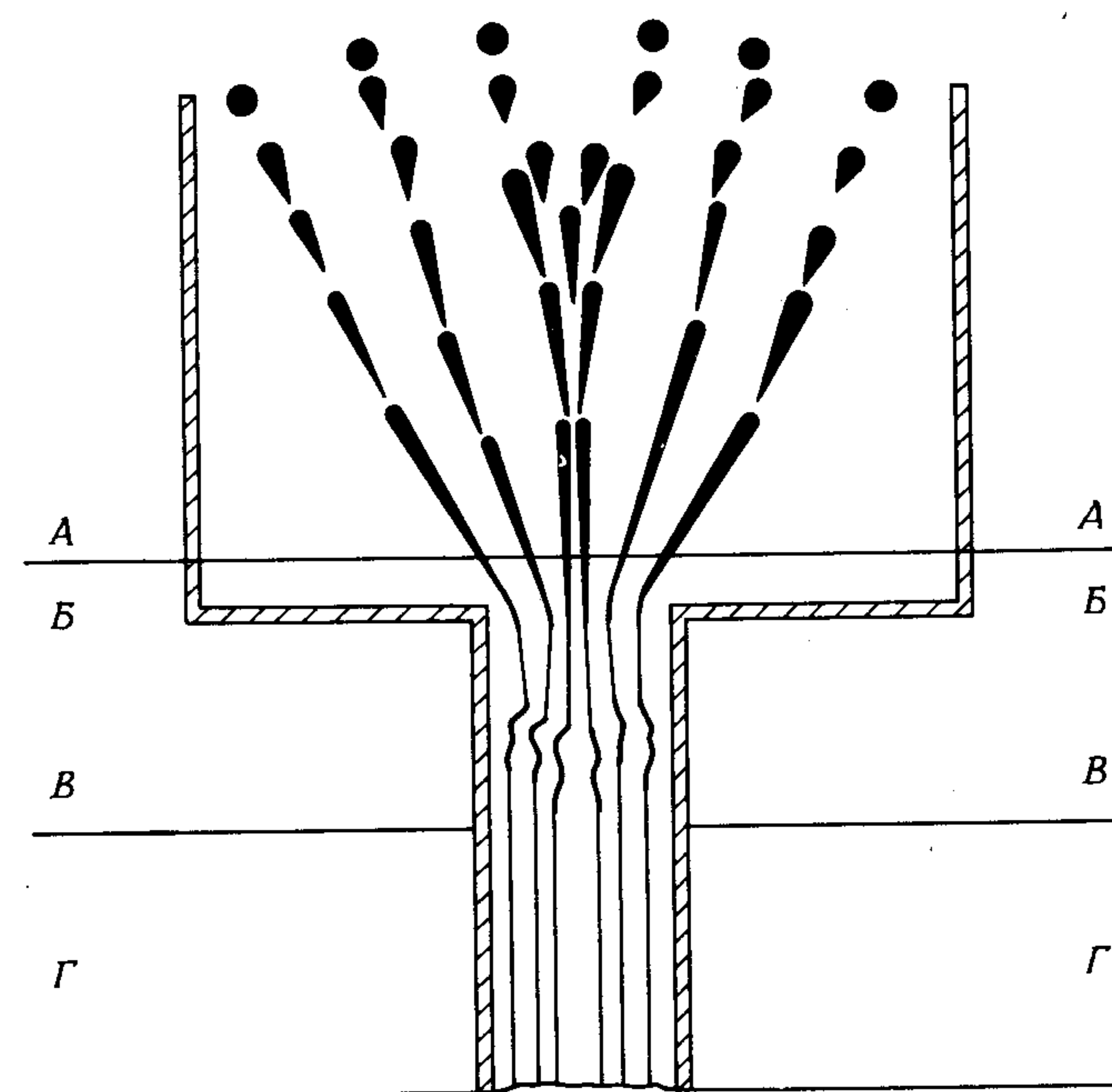


Рис. 21.18. Эмпирическая модель образования фибриллярной структуры в расплаве смеси полиолефина под действием растягивающих напряжений, возникающих в результате конвергентного течения (Г. В. Виноградов, 1975).

А — резервуар; Б — зона первичной фибриллизации; В — зона эластического восстановления и фиксации фибриллярной структуры; Г — течение расплава, имеющего фибриллярную ориентацию.

зерен компонентов [150]. В результате этого изменяется механизм течения — инициируется течение частиц [9, 10, 31, 86, 92, 139, 140, 142, 143, 146, 147]. Изменение характера течения сопровождается уменьшением вязкости расплава и существенным снижением (особенно при высоких скоростях сдвига) эластичности расплава [149, 160]. Во-вторых, при течении расплава формируется фибриллярная структура в соответствии с механизмом, изображенным на рис. 21.18 [56, 56а, 100, 156а], и полученная смесь обладает более высокой ударной прочностью и способностью к ориентации, чем аналогичная смесь без добавок [48].



#### IV. ИНЖЕНЕРНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ В РАСПЛАВЕ

Смешение полиолефинов в промышленных масштабах проводят в две стадии: дисперсное смешение (обычно включающее плавление и перемешивание) [23, 81] и затем ламинарное смешение [112, 204, 205].

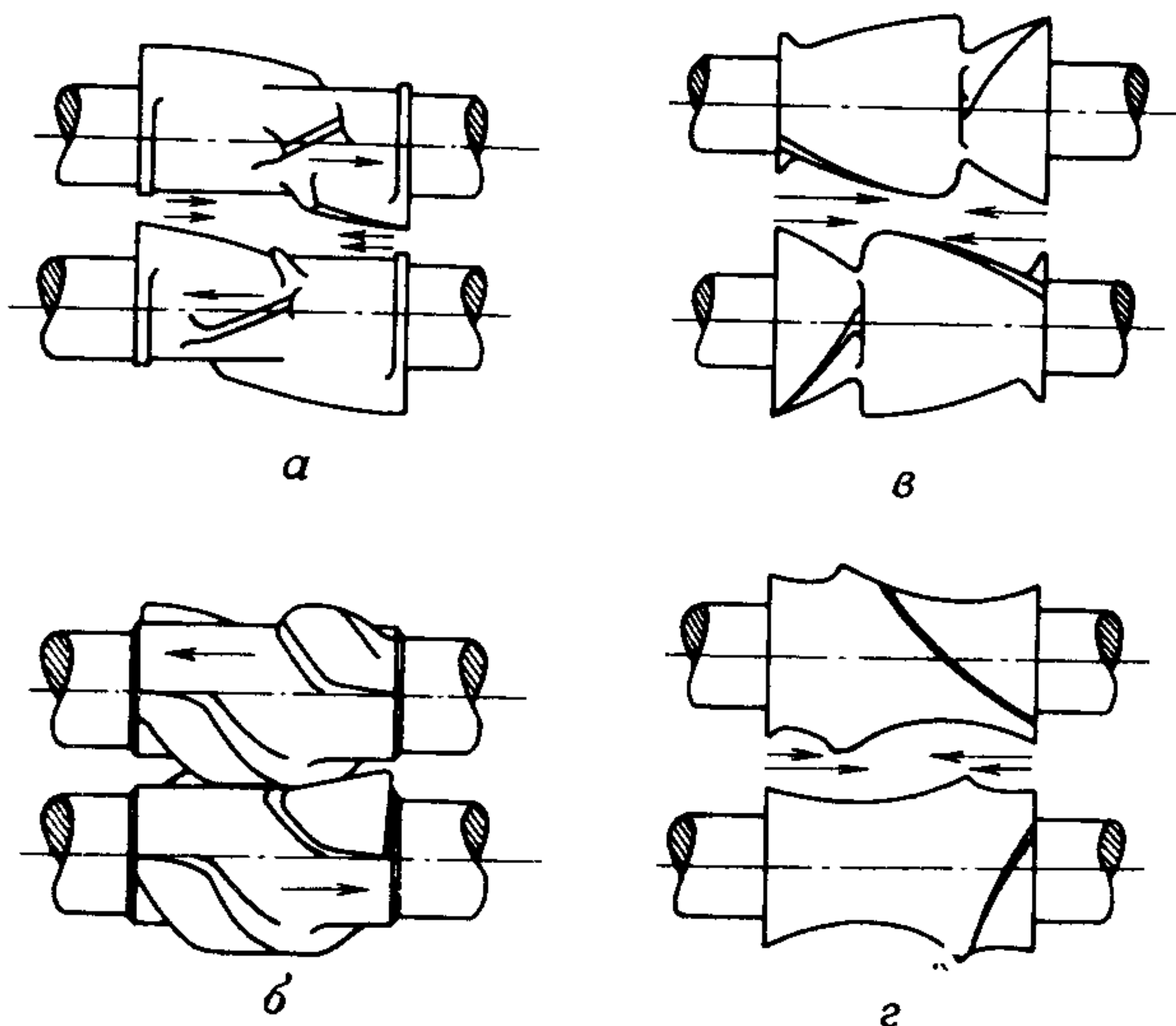


Рис. 21.19. Основные типы роторов диспергирующих смесителей. Стрелками показано направление течения расплава под действием сдвиговых напряжений [81].

*a* — четырехлопастный смеситель Бэнбери; *b* — двухлопастный смеситель Бэнбери; *c* — четырехлопастный смеситель Вернера—Пфлейдерера; *d* — трехлопастный смеситель.

Пространственное распределение и начальный размер зерен компонентов зависят от эффективности дисперсного смешения. Поэтому эффективность ламинарного смешения при получении смесей, характеризующаяся качеством фибриллярной или конечной ленточной структуры, также зависит в большой степени от стадии дисперсного смешения. Последняя обычно проводится с помощью высокоскоростных смесителей [1, 2, 78, 79, 81, 204], которые работают по принципу генерирования сдвиговых полей высокой интенсивности в щелевом зазоре, разделяющем роторы, как показано на рис. 21.19 [81]. Переменными параметрами процесса дисперсного смешения являются: температура стенок смесителя  $T$ , скорость вращения роторов (или, если скорость роторов постоянна, то время смешения  $t$ ), давление поджатия материала к роторам  $p_T$ . Изменение ряда характеристик смеси при осуществлении процесса смешения в диспергирующем смесителе показано на рис. 21.20. Сложность процесса [33, 148, 163, 206–212, 311] заставляет искать оптимальное соотношение между переменными параметрами и качеством смеси, используя стати-

стический подход, который основан на факторных построениях (метод планирования эксперимента). Из минимального числа экспериментов, проведенных при экстремальных значениях  $T$ ,  $p_T$  и  $t$  с одновременным измерением свойств смесей, получаемых в этих опытах, можно составить ряд уравнений, связывающих свойства смеси и переменные величины процесса [183, 213]. Эти уравнения затем используют для построения поверхностей рабочих параметров, дающих представление

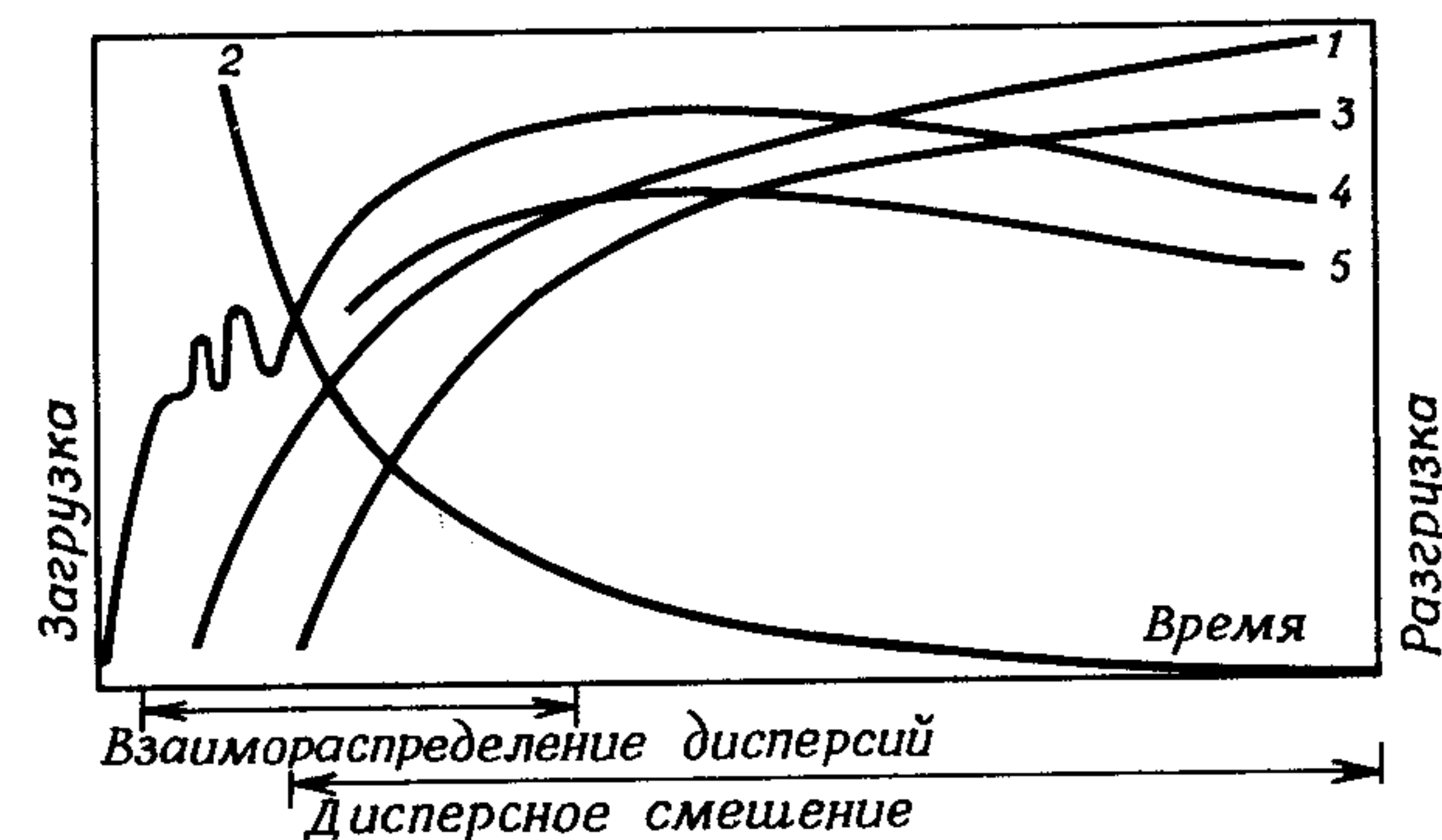


Рис. 21.20. Процесс дисперсного смешения. Временные зависимости температуры смеси (1), количества непромешанного компонента, находящегося в меньшей концентрации (2), степени смешения (3), затрат мощности (4) и вязкости смеси (5) [81].

о возможных комбинациях переменных величин, при которых достижимы требуемые уровни рабочих характеристик смесей. Аналогичная с формальной точки зрения методика статистической оптимизации процесса получения полимерных смесей обсуждается Карташовой и др. [183].

Недавно был разработан новый тип диспергирующего смесителя, известный как «неподвижный» смеситель [80, 146, 147, 154, 214, 215]. Он работает по принципу попеременного соединения и разделения потока расплава полимера с помощью набора ограничителей потока соответствующей формы. Однако пока «неподвижные» смесители не нашли применения в промышленности, а используются только в процессах приготовления смесей малого масштаба. Более детальное описание «неподвижных» смесителей и их использования можно найти в работах [80, 146, 160, 210, 214, 215]. Известны также червячные экструдеры, сочетающие возможности осуществления дисперсного и ламинарного смешения расплава [24, 217, 222, 228, 311]. Аналогичное комбинированное смешение можно осуществлять с помощью двухчервячных экструдеров [218].

Дисперсное смешение обычно предшествует ламинарному смешению, которое схематически в общем виде показано на рис. 21.21 [112].



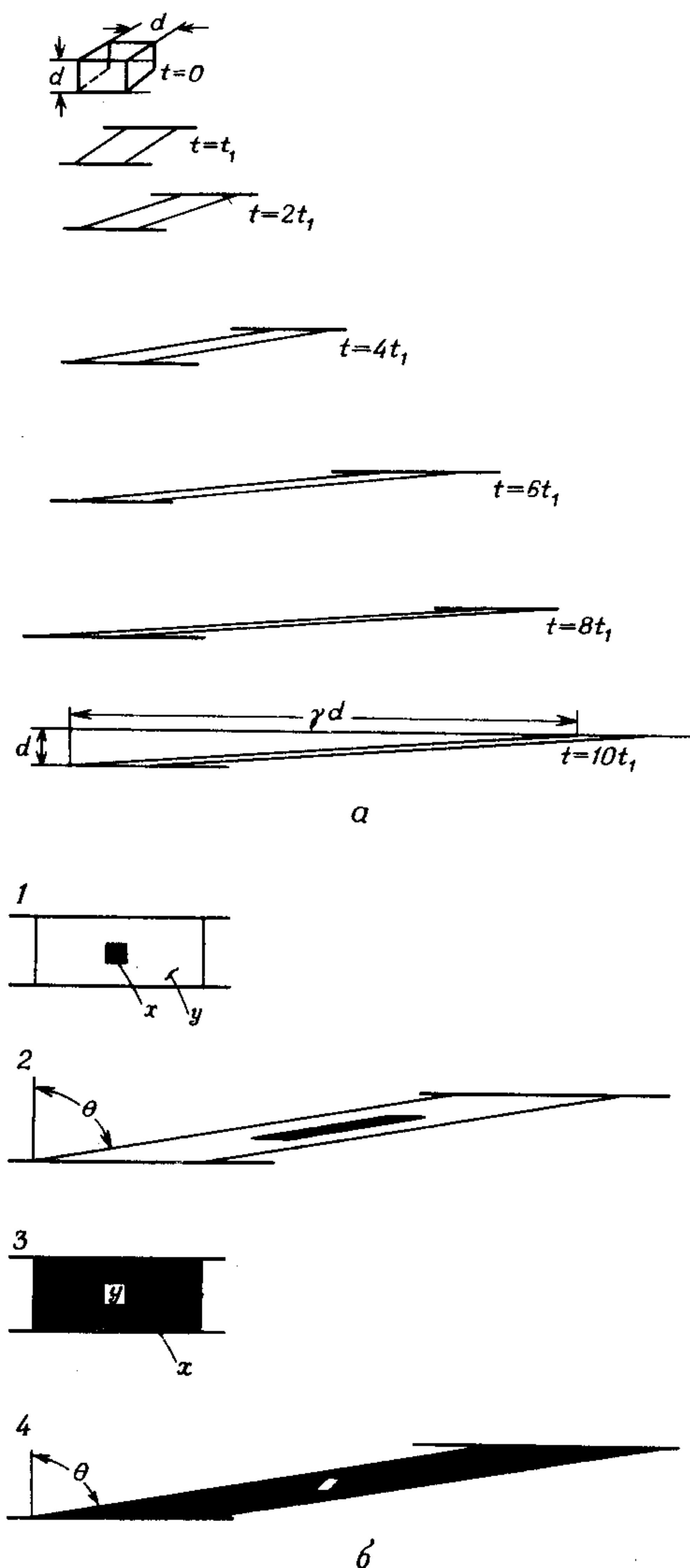


Рис. 21.21. Модели процесса ламинарного смешения при постоянной скорости сдвига [112].

а — деформация «кубика» расплава полимера как функция времени деформации; б — деформация элементов смеси, расплавы компонентов которой имеют сходные вязкости и эластические свойства (1, 2), и элементов смеси, в которой компонент, находящийся в меньшей концентрации, имеет более высокую вязкость и эластичность (3, 4).

Данные для каждого состояния (б) следующие: 1) основное состояние при  $t = 0$ ,  $\gamma_x = \gamma_y = 0$ ; 2) если  $\eta_x(\dot{\gamma}) \leq \eta_y(\dot{\gamma})$  и  $[p_{11} - 2p_{22} + p_{33}]_x(\dot{\gamma}) \leq [p_{11} - 2p_{22} + p_{33}]_y(\dot{\gamma})$ , тогда при  $t = t_0$ ,  $\gamma_x = \gamma_y = \text{tg } \theta$ ; 3) основное состояние при  $t = 0$ ,  $\gamma_x = \gamma_y = 0$ ; 4) если  $\eta_x(\dot{\gamma}) < \eta_y(\dot{\gamma})$  и  $[p_{11} - 2p_{22} + p_{33}]_x(\dot{\gamma}) < [p_{11} - 2p_{22} + p_{33}]_y(\dot{\gamma})$ , тогда при  $t = t_0$ ,  $\gamma_x = [\eta_x(\dot{\gamma})/\eta_y(\dot{\gamma})]\gamma_y = \text{tg } \theta$ .

Общий результат такого процесса зависит от деформации сдвига  $\bar{\gamma}$ , которая в свою очередь является функцией отношения давления к главному потоку  $\Phi$ . Это отношение зависит от геометрии экструдера, текучести расплава, количества пропускаемого материала в экструзионном процессе  $Q$  и обратного давления  $\Delta p$ . Для ньютоновской жидкости оно дается выражением

$$\Phi = h^2 \Delta p [\sin \phi / (6 \eta_h \pi D N \cos \phi L)], \quad (5)$$

где  $h$  — глубина червячного канала,  $\eta_h$  — вязкость расплава в червячном канале,  $D$  — диаметр цилиндра,  $N$  — скорость вращения червяка,  $\phi$  — угол винтовой спирали,  $L$  — длина цилиндра (см., например, [204, 205, 225]).

Инженерный подход к процессу ламинарного смешения основан на количественном выражении деформации  $\bar{\gamma}$ , от которой зависит качество смешения и морфология (надмолекулярная структура) смесей полиолефинов [4, 219, 220, 223, 226, 236]. По размерам частиц и их распределению, достигаемому в результате дисперсного смешения, можно оценить уменьшение размеров, происходящее при ламинарном смешении, и затем попытаться применить обработку ван Оуэна (см. том 1, гл. 7) для предсказания структуры смеси. Существуют по крайней мере три методики, позволяющие характеризовать качество смешения.

Сквирес и Вольф [221] предложили качественную меру, известную как индекс качества  $N_Q$ , который характеризует термическую однородность экструдированного расплава. Индекс качества основан на наблюдении за изменениями колебаний температуры во время процесса экструзии: чем меньше амплитуда колебаний температуры, тем выше однородность расплава [82, 205, 222]. Если мы обозначим длину функциональной зоны  $i$  червяка экструдера через  $L_i$  и глубину червячного канала в этой зоне  $h_i$  и предположим далее, что расплав, экструдированный со скоростью течения  $Q$ , характеризуется удельным объемом  $v_T$ , удельной теплоемкостью  $c_p$  и коэффициентом теплопроводности  $k$ , то для  $N_Q$  можно записать

$$N_Q = (k v_T / c_p) (D / Q) \sum (L_i / h_i), \quad (6)$$

где  $D$  — диаметр цилиндра.

Степень смешения Шенкеля  $M$  позволяет делать прямую количественную оценку деформации сдвига, которую испытывает расплав в зоне гомогенизации экструдера:

$$M = 3,72 (L_m / h_m) (1,64 + \Phi) / (1 - \Phi), \quad (7)$$

где индекс  $m$  относится к зоне гомогенизации, а численные константы получаются в предположении наиболее типичного угла спирали  $\phi = 17^\circ 41'$  [24].

Пинто и Тэдмор предложили измерять деформацию в форме *средне-весовой общей деформации* (СВОД), которая позволяет более реалистич-



но учесть как распределение по временам пребывания смеси в разных зонах канала [205, 217, 223, 224], так и наличие двух сдвиговых областей в канале. Оценка СВОД довольно сложна, поскольку требует проведения двух численных интегрирований (операций усреднения), используя

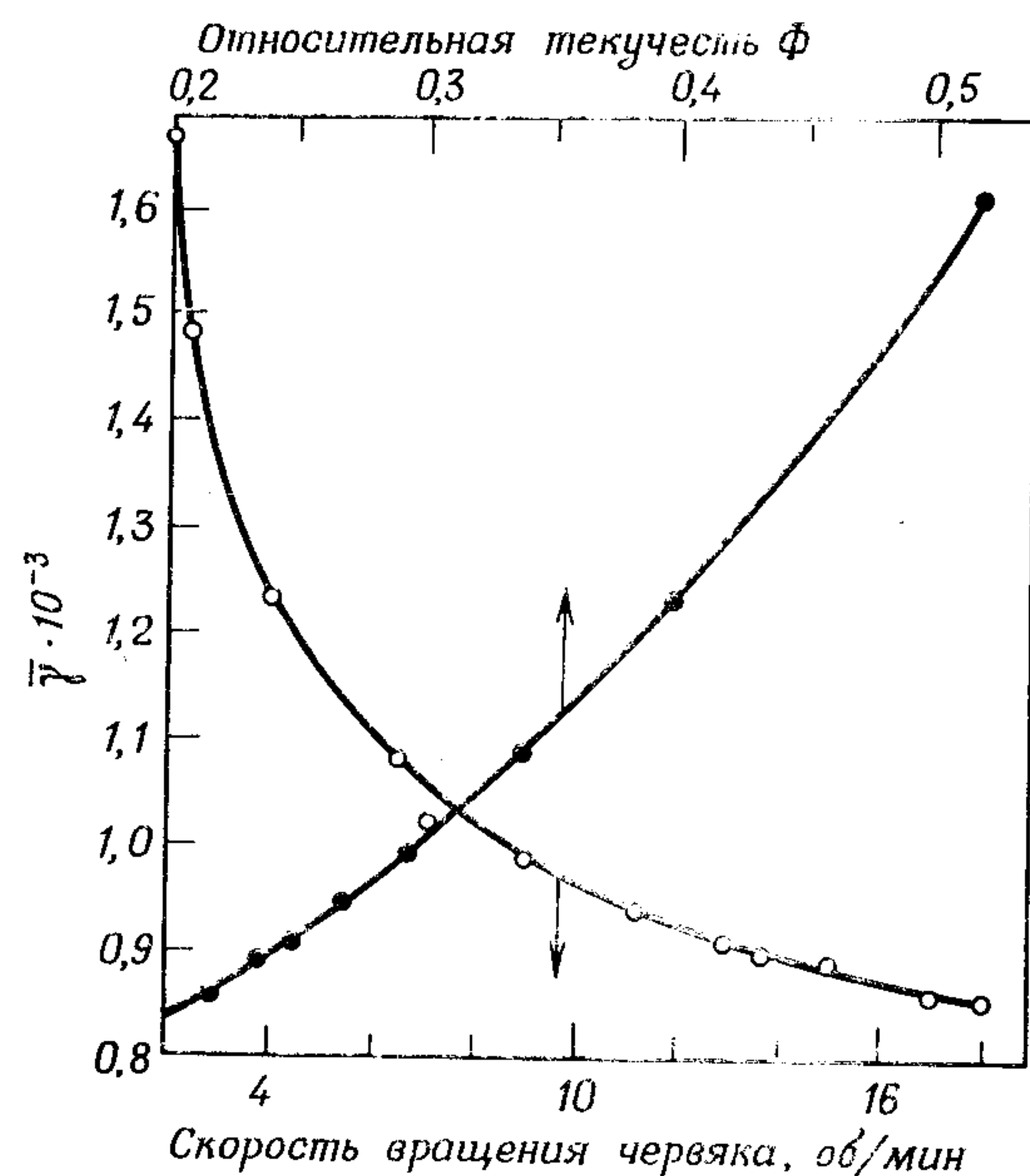


Рис. 21.22. Зависимость степени смешения, выраженной величиной  $\bar{\gamma}$  (СВОД), от скорости вращения червяка  $N$  и относительной текучести расплава  $\Phi$  для процесса приготовления смеси полипропилен—ПЭНП, пригодной для пневмоформования, путем ламинарного смешения в промышленном экструдере. Значения СВОД рассчитаны с помощью компьютера (Закрошимска, 1973).

разумно выбранные пределы интегрирования. Однако она может быть выполнена сравнительно быстро с помощью даже маленького компьютера; получающиеся при этом результаты имеют высокую точность. Основное соотношение записывается в виде

$$\text{СВОД} = \int_{t_0}^{\infty} \bar{\gamma} f(t) dt = F(L/h, \phi, \Phi), \quad (8)$$

где  $f(t)$  — функция распределения по временам пребывания смеси в разных зонах канала [225, 226].

Чувствительность СВОД к параметрам процесса ламинарного смешения расплава (т.е. к скорости вращения червяка  $N$  и относительной текучести расплава в экструдере  $\Phi$ ) показана на рис. 21.22 для смеси полипропилен—ПЭНП, пригодной для пневмоформования. Смешение про-

водили в промышленном экструдере (диаметр 481 мм) в изотермических условиях. Зависимость СВОД от  $\Phi$  и типа червяка экструдера, диаметр которого 63,5 мм, для ПЭНП высокого молекулярного веса и ПЭВП приведена на рис. 21.23 [82]. Для полиэтиленов и экструдеров

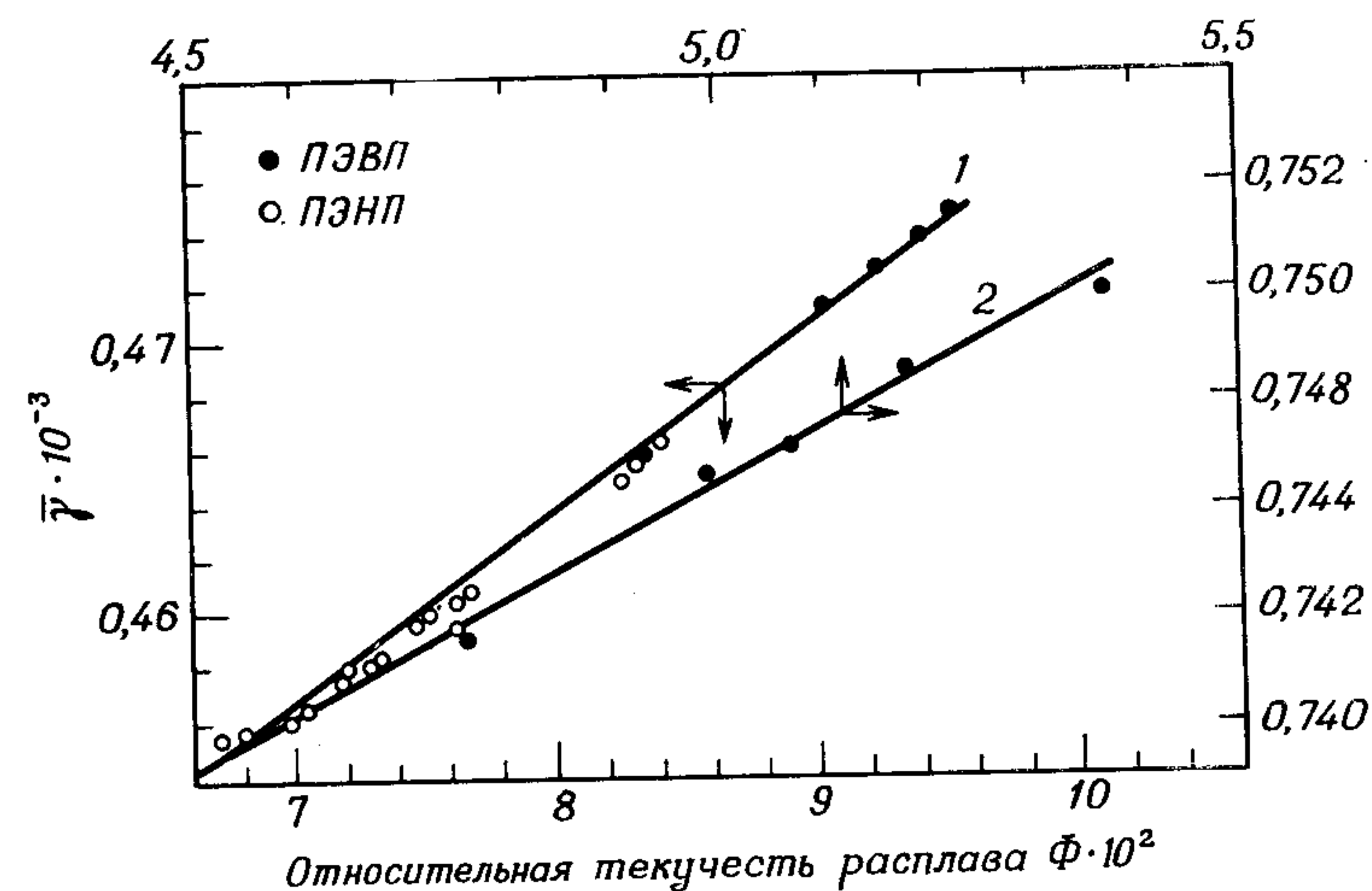


Рис. 21.23. Зависимость степени смешения, выраженной величиной  $\bar{\gamma}$  (СВОД) от относительной текучести расплава  $\Phi$  и типа червяка для процесса ламинарного перемешивания ПЭВП и ПЭНП в лабораторном экструдере диаметром 63,5 мм [82].

1 — червяк с короткой гомогенизирующей зоной (SO25); 2 — червяк с длинной гомогенизирующей зоной (SO22).

меньшего размера эта связь, по-видимому, линейна и не зависит от вязкотекучих характеристик расплава.

Помимо важности измерения деформаций (в частности, СВОД), о чем сказано выше, для оценки уменьшения размера частиц при ламинарном смешении, а следовательно, и оценки структуры смеси эти измерения могут быть использованы для проверки эффективности процесса смешения (компьютерное моделирование) [217]. Хотя качество дисперсного процесса смешения можно контролировать с помощью микроскопа [206] или других оптических методов [227, 228], а также путем последующего измерения свойств смеси (например, уровня критической скорости сдвига, рис. 21.24 [214–216], тем не менее обсужденные выше качественные измерения ламинарного смешения дают возможность дополнительного контроля. Для этой цели, как показано на рис. 21.25, одной из наиболее эффективных характеристик является индекс качества  $N_Q$ . Наряду с ним наиболее чувствительной и подходящей оценкой качества «нелинейного» смешения [230] является индекс памя-



ти расплава ИПР [25, 229]. Важно отметить, что чувствительность эластичности расплава к степени гомогенности смеси служит еще более эффективным показателем, если речь идет о стационарном вискозиметрическом течении [165].

Зависимость качества смеси полиолефинов от процесса смешения и характеристик компонентов детально исследована в работах [3, 9, 23, 24, 31, 33, 39, 56, 75, 144, 160, 163, 170, 173, 192, 197, 206–208, 211, 212, 215, 216, 220, 231–236] и положена в основу разработки новых методик производства полиолефинов [216, 238]. Большинство перечисленных выше

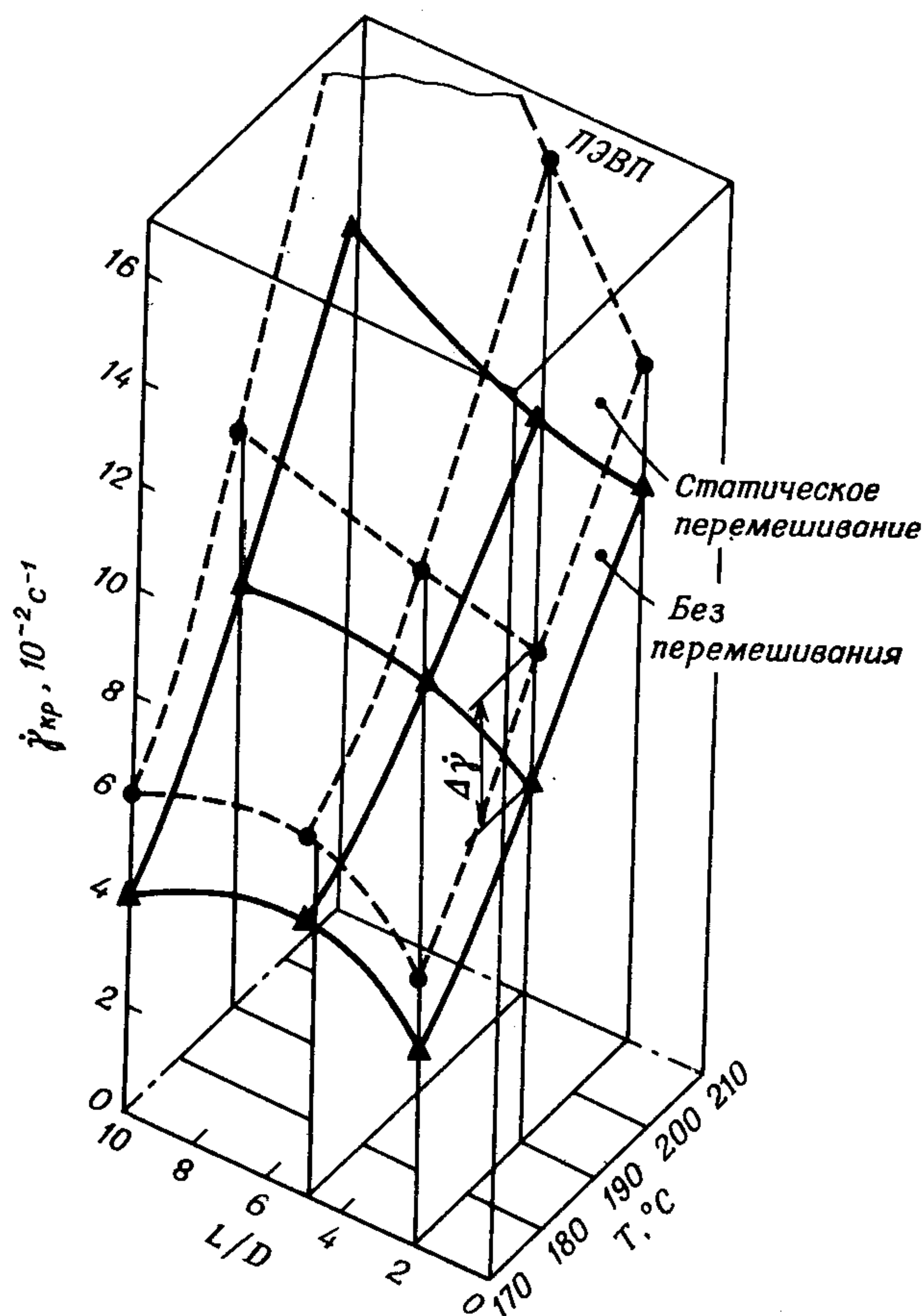
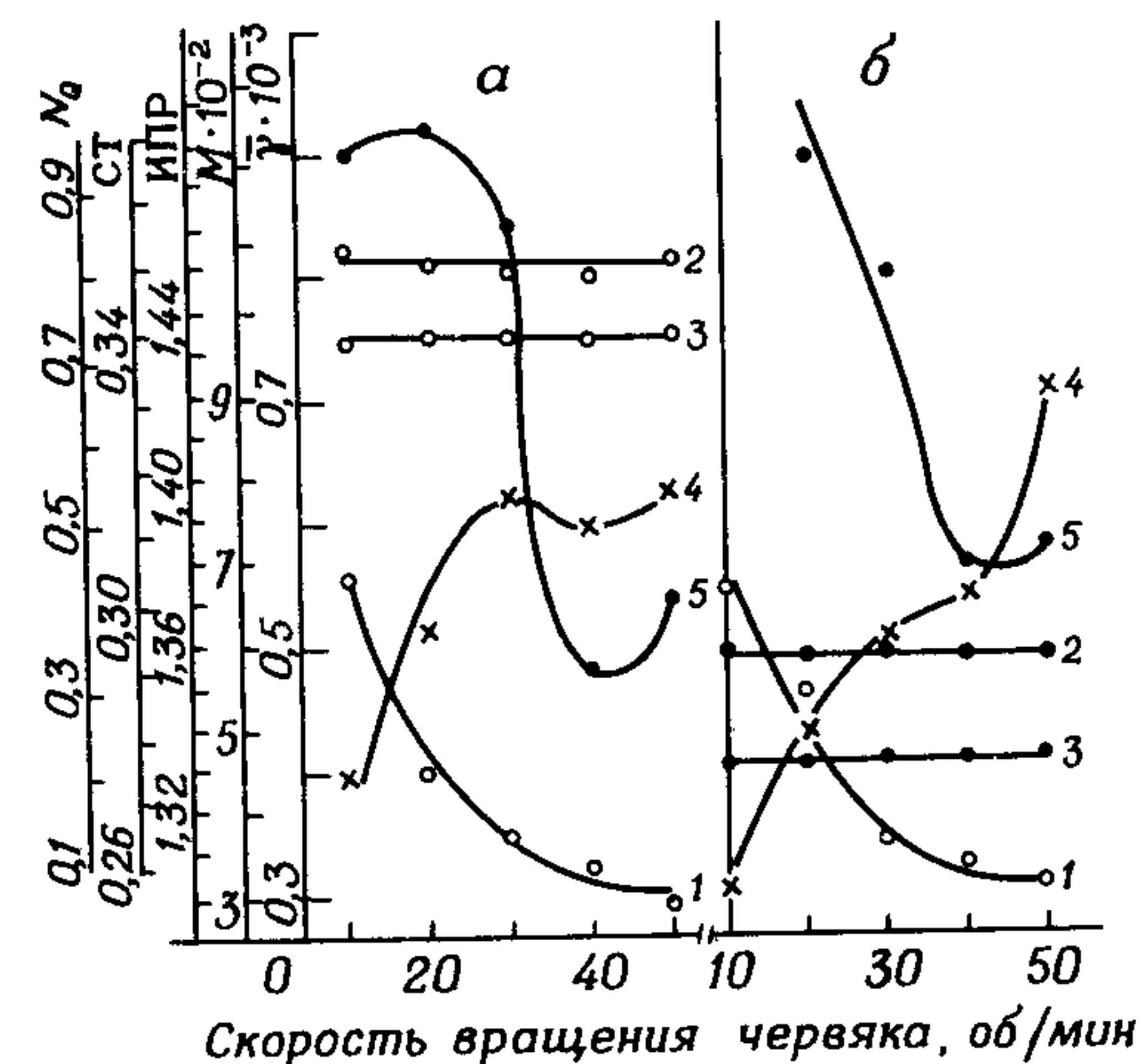


Рис. 21.24. Влияние длины капилляра и температуры на величину критической скорости сдвига  $\dot{\gamma}_{кр}$  для процесса дисперсного смешения ПЭВП. Модельные эксперименты выполнены с помощью капиллярного вискозиметра при наличии и в отсутствие статического перемешивания в объеме вискозиметра [215].

исследований было выполнено на полиолефинах (особенно ПЭНП\*) [23, 230, 231, 236, 238, 286] и в меньшей степени на смесях полиолефинов. Среди последней группы работ заслуживают наибольшего внимания исследования, выполненные на системах полиэтилен–полиизобутилен

Рис. 21.25. Сравнение чувствительности различных способов оценки качества смешения ПЭНП к скорости вращения червяка при приготовлении смеси в лабораторном экструдере диаметром 63,5 мм, имеющем длинную зону гомогенизации (а) и длинную зону сжатия (б). (Дабровски, Galas and Podedworny Ltd., 1974).

1 — индекс качества  $N_Q$  [221]; 2 — степень смешения  $M$  [24]; 3 — средневзвешенная общая деформация  $\bar{\gamma}$  [225]; 4 — индекс памяти расплава ИПР (разбухание экструдата, измеренное в соответствии с ASTM D1238); 5 — скорость течения СТ (190°C, 5 кГ).



(ПИБ) [211] и ИПП–ПЭВП [197]. Эти исследования показали, что термическая обработка смесей полиолефинов оказывает влияние на текучесть их расплавов почти в той же степени, что и ламинарное смешение [195, 234].

Для некоторых смесей полиолефинов было показано значительное влияние механохимических процессов, происходящих во время операции смешения, на свойства смесей [58, 198–200]. Следует помнить, что при длительной (в течение нескольких лет) эксплуатации изделий из смесей полиолефинов на их свойства значительно чаще оказывает влияние диффузия компонентов в пределах самой смеси, которая обусловлена термодинамической нестабильностью микрогетерогенных смесей [203].

## V. СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ

Большинство промышленных смесей полиолефинов поступают в продажу под торговой маркой полиолефина, а способы их переработки указаны в соответствующих каталогах и технической литературе, вы-

\* Наиболее широко используемым процессом ламинарного смешения является процесс гомогенизации ПЭНП при производстве марок полиэтилена для пленок и кабельной изоляции [23, 227, 230, 231, 236, 237].



пускаемых их производителями (например, [85, 121, 133]). В настоящем разделе обращается внимание на несколько факторов, оказывающих влияние на перерабатываемость смесей, и обсуждается вопрос о влиянии переработки на структуру смесей. Способность перерабатываться в значительной степени определяется структурой смеси, которая в свою очередь зависит от микроструктуры (среднего молекулярного веса  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_z$  [8а, 160, 239], молекулярновесового распределения [11, 14, 77, 143, 239] и разветвленности [16, 16а]), а также макроструктуры (размера зерен порошка [76, 83, 142] и/или однородности [75, 173, 175]) компонентов.

На свойства смеси во время переработки и на свойства изделий из них, очевидно, оказывают влияние механохимические процессы [58, 97,

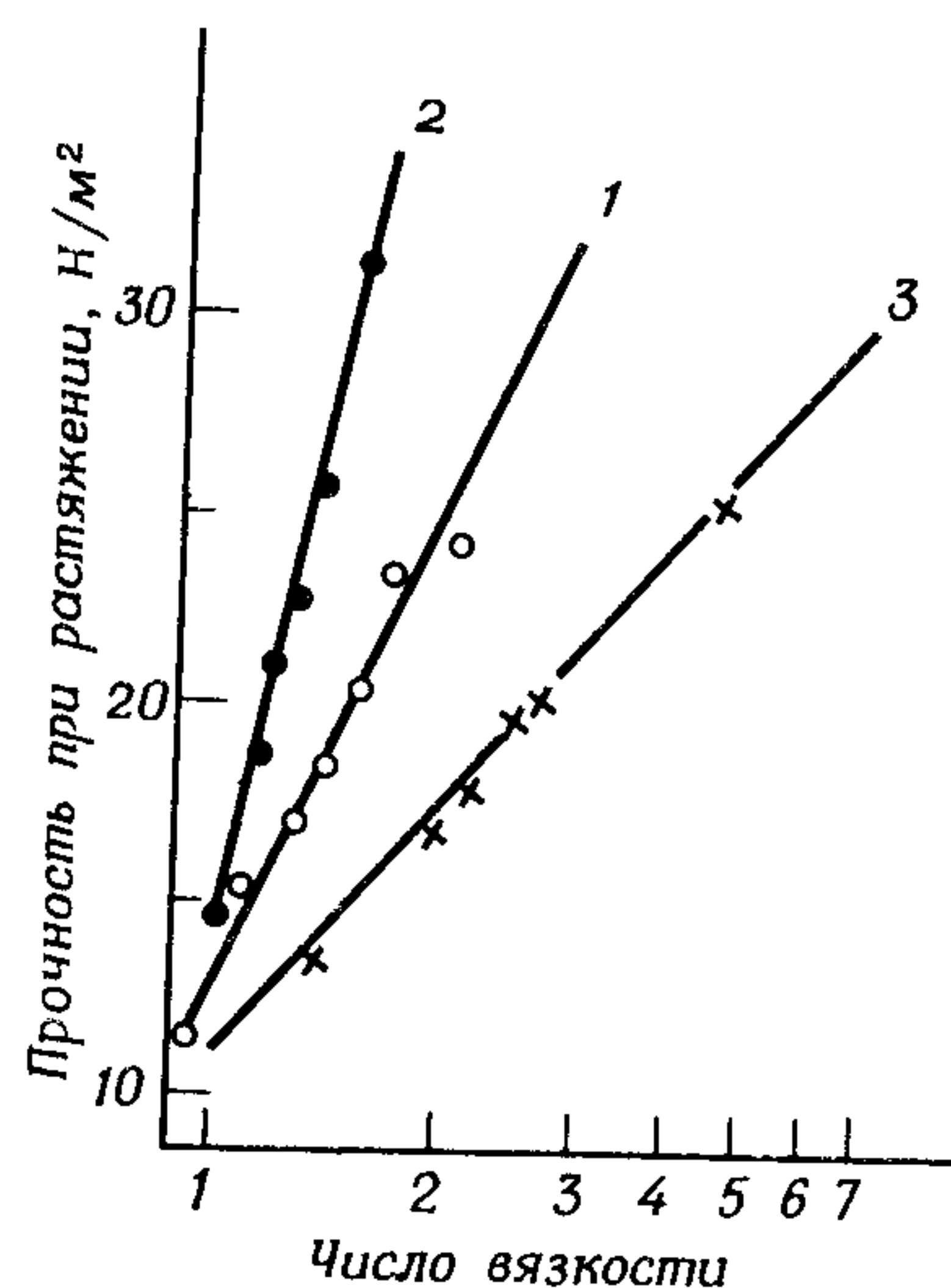


Рис. 21.26. Влияние типа линейного полиэтилена на зависимость прочности при растяжении от среднего молекулярного веса (числа вязкости; см., например, ссылки 33—35 в [64]) для смесей ПЭВП—ПЭНП.

1—ПЭВП ZT91—6 по Циглеру; 2—ПЭВП Marlex 6000/50 по Филиппсу; 3—ПЭВП ZT139 по Циглеру.

198–200, 232] и сдвиговые усилия, прикладываемые к расплаву в перерабатывающем оборудовании [29, 98, 112, 142, 214, 231, 236]. Если на первые можно эффективно воздействовать путем добавления стабилизаторов, то влияние сдвиговой предыстории обычно маскируется термо-реологическими явлениями [66, 94, 104, 189, 195, 197, 240–242].

Оценивая соотношения между структурой и свойствами смесей и их зависимость от процесса переработки [6, 60, 201], следует помнить, что при работе со смесями, полученными из промышленных полиолефинов, возникают дополнительные трудности. Связь между свойствами и молекулярным весом (например, зависимость прочности при растяжении от вязкости раствора показана на рис. 21.26) существенно зависит от типа полиолефина: линейные полиэтилены высокой плотности, полученные различными способами (например, по методу Циглера или Филлипса [1, 7]) при смешении с ПЭНП образуют два «семейства» смесей [60, 131].

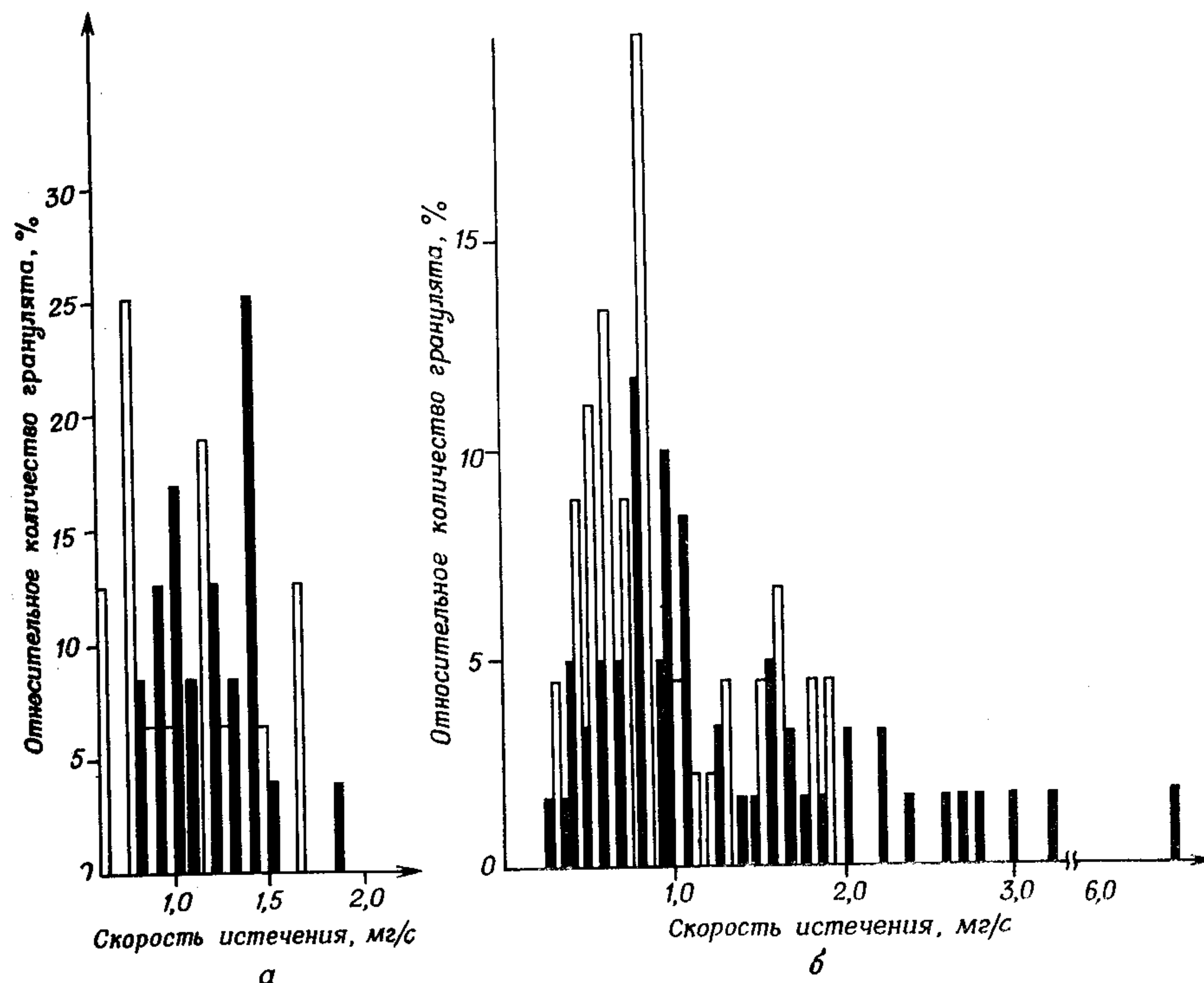


Рис. 21.27. Распределение по текучести расплава (или по кажущемуся индексу расплава) гранулята ПЭНП, предназначенного для переработки экструзией (черные полосы). Светлыми полосками показан контрольный образец, полученный гранулированием ПЭНП, подвергнутого предварительному перемешиванию в расплаве [75].

а — гранулят имеет удовлетворительную способность к переработке; б — трудно перерабатываемый гранулят.

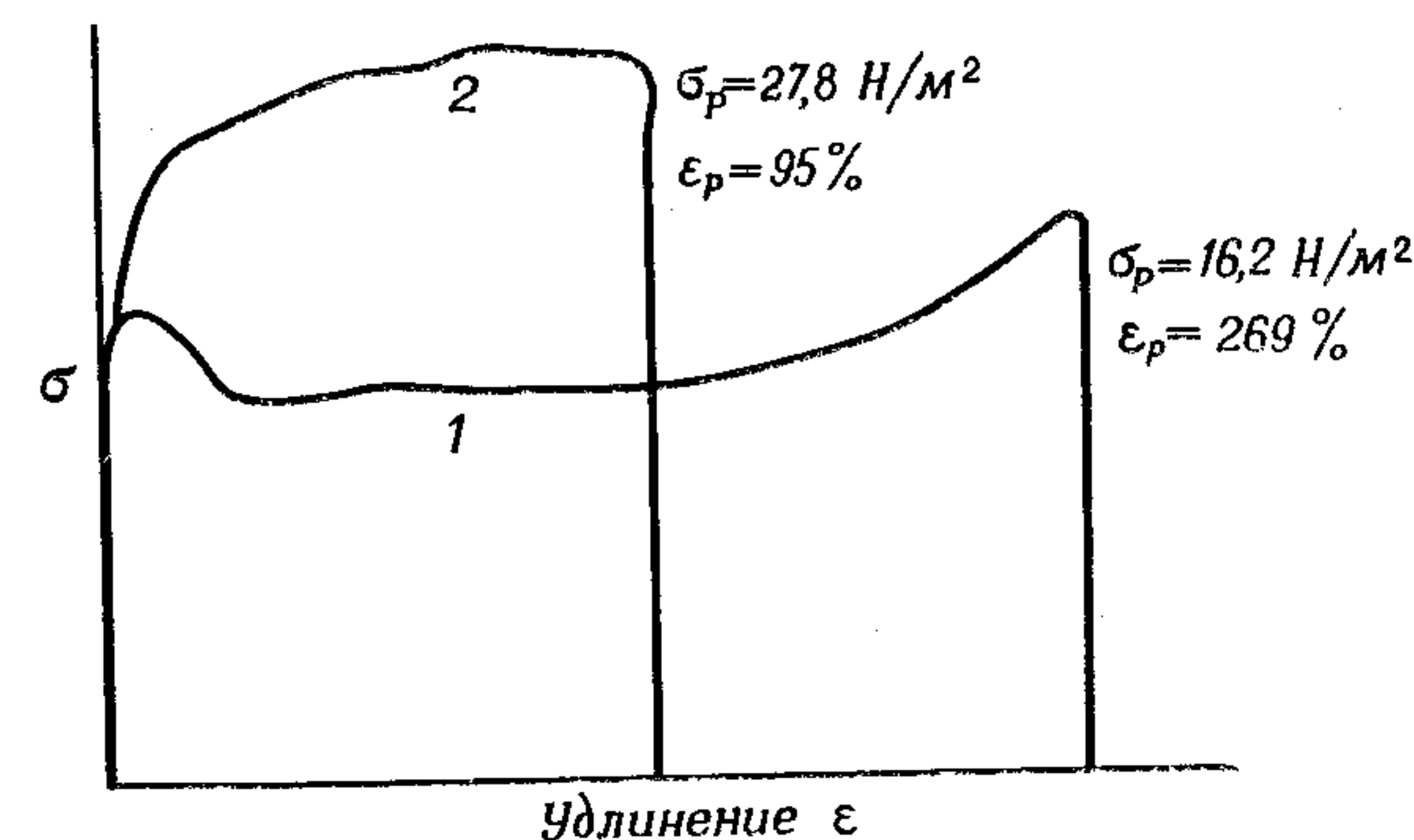


Рис. 21.28. Влияние способа переработки на деформационно-прочностные свойства тройной смеси полипропилен—ПЭВН—ПЭНП. Скорость удлинения  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ мс}^{-1}$  (Боярски, 1976).

1 — образец для испытаний изготовлен из стенки цилиндра, полученного пневмоформованием; 2 — образец получен литьем под давлением.



Наряду с этим ПЭНП, используемые для получения смесей, обычно поставляются в гранулированной форме, при этом товарный продукт готовится путем смешения гранулята разных партий. Такие материалы, как правило, обладают большой неоднородностью (рис. 21.27). Смесь, для приготовления которой использован ПЭНП с характеристиками, показанными на рис. 21.27,б, обнаруживает при переработке низкую критическую скорость сдвига, а ее экструдат проявляет сильное разбухание при выходе из канала.

Переработка приводит к превращениям в надмолекулярной структуре смесей. Эти превращения можно разделить на три типа:

1. Структурные изменения, связанные с ориентационными эффектами, на которые оказывает влияние термическая предыстория расплава. Различия рабочих характеристик продукта, обусловленные ориентационными эффектами, показаны на рис. 21.28 кривыми деформации образцов, которые получены литьем под давлением и методом пневмоформования из одной и той же смеси. Одновременное влияние состава и реотермической обработки на эластические свойства смесей полиэтилена с каучуками (а, б) и на анизотропию прочности при растяжении

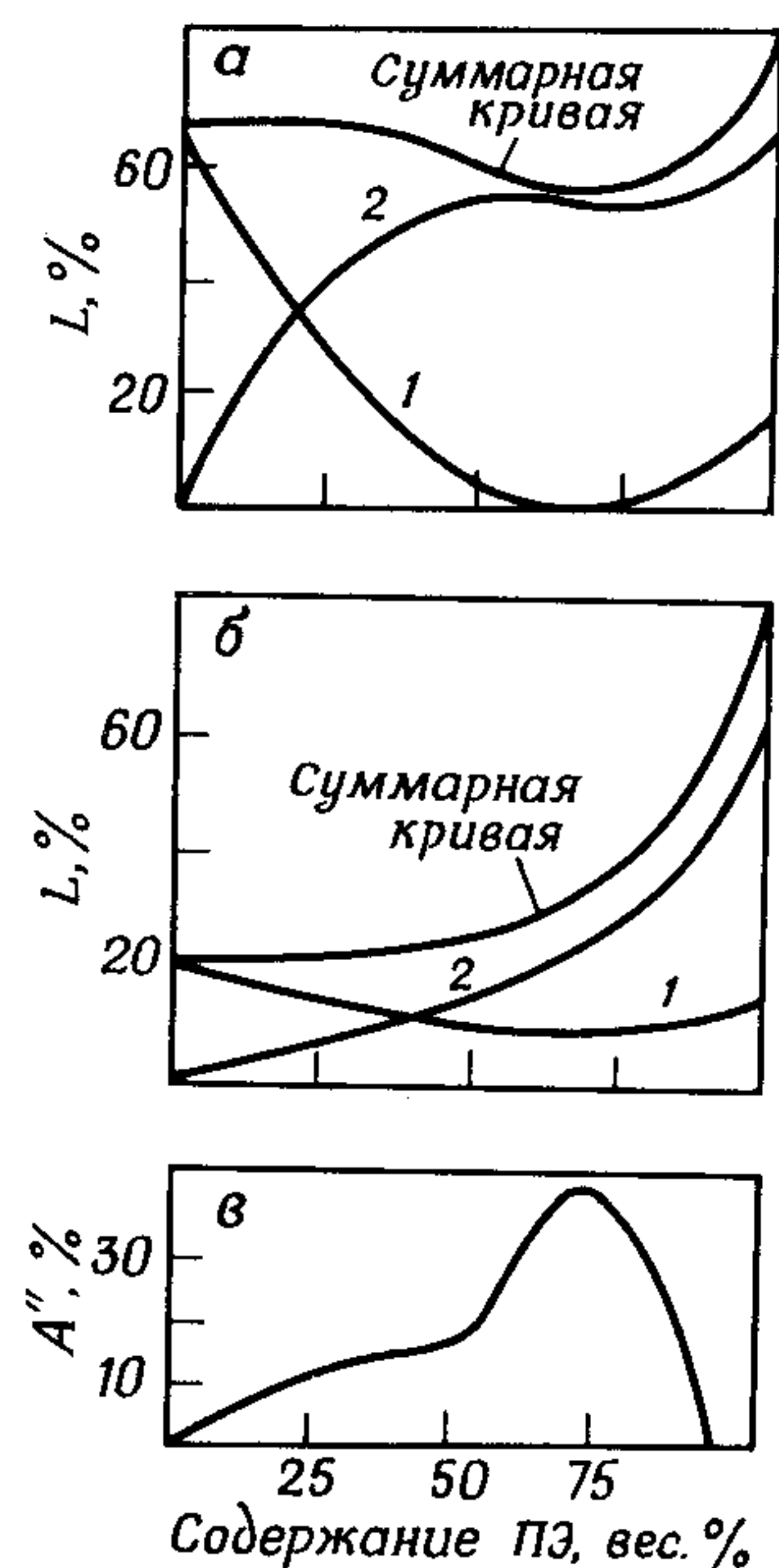


Рис. 21.29. Влияние времени, ориентации и термической обработки на эластическое восстановление  $L$  и анизотропию прочности при растяжении  $A''$  смесей полиэтилена с другими полимерами разного композиционного состава через 24 ч после формования образца (1) и после термообработки при 393 К (2) [67, 309].

Смеси полиэтилена с: а — бутилкаучуком; б — бутадиеннитрильным каучуком; в — полипропиленом (экструзионно-раздувное формование пленок).

пленок, полученных экструзией из смесей полипропилена с полиэтиленом (в), показано на рис. 21.29.

2. Структурные изменения, связанные с образованием фибриллярных и/или ламелярных форм [56, 56а, 112].

3. Перераспределение компонентов смеси, обусловленное сдвиговым

течением [243, 244], показано на рис. 21.30. Этот тип структурных изменений приводит к ухудшению качества формованных изделий, в частности к ослаблению сварных швов [53].

Очевидно, эти структурные изменения часто происходят параллельно и сопровождаются эффектами гомогенизации [238, 245, 246], приводящими к сужению молекулярно-весового распределения компонентов смеси и образованию разветвленных структур [247]. В ряде исследований была предпринята попытка установить общие черты, управляющие процессом переработки смесей [6, 20, 36, 84, 106, 110, 122, 133, 245–249, 309], и оптимизировать параметры переработки [183, 250].

Другие направления исследований в области переработки смесей полиолефинов связаны с разработкой композиций, в которых один из компонентов выполняет роль смазки; обычно в качестве таких добавок

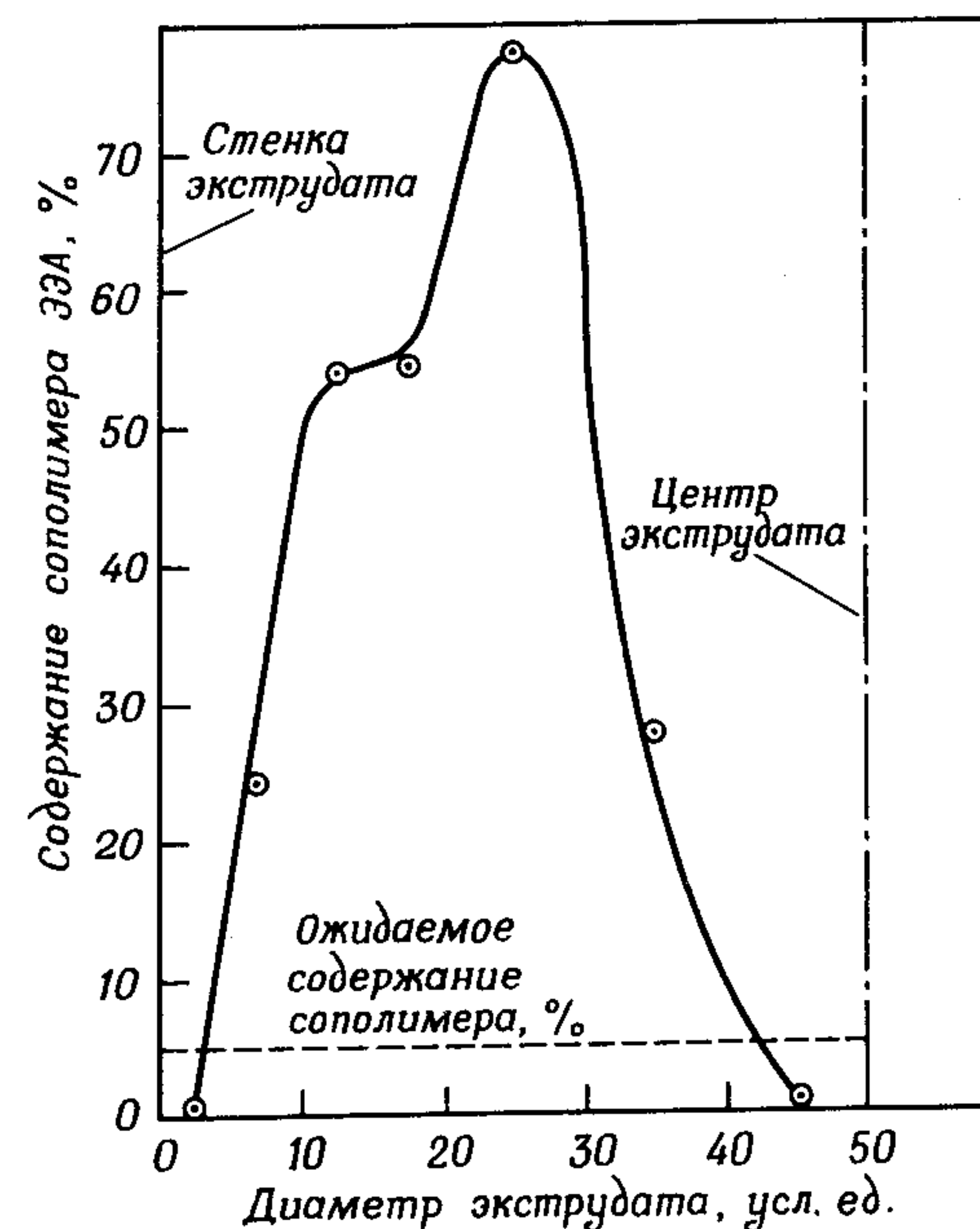


Рис. 21.30. Перераспределение сополимера этилена и этилакрилата (сплошная линия) в смеси сополимер ЭЭА — ПЭНП, наблюдаемое при течении расплава. Ср. с рис. 21.33. Данные получены методом ДТА [244].

используется полиэтилен низкого молекулярного веса [245, 246] или ПДМС [6], известны также и другие работы, посвященные экструзии тонких, прочных и способных к высокой ориентации пленок [48, 84, 240, 251], литью под давлением [263], переработке смесей, содержащих порошкообразные наполнители [6, 38, 124, 154, 252, 253], оптимизации рабочих параметров переработки [254].



## VI. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Свойства микрогетерогенных смесей полиолефинов обнаруживают несколько характерных особенностей: они нелинейно зависят от состава композиций (т.е. проявляют неаддитивность), сильно зависят от степени ориентации и реотермической обработки, легко подвергаются изменениям путем введения в смесь наполнителей и добавок, способствующих смачиванию [38, 129, 130, 158, 247, 253]. Обстоятельный обзор имеется пока только для смесей полипропилена [6]. Заслуживает внимания также ряд работ, в которых описаны свойства смесей, полученных с помощью опытно-промышленных или полупромышленных установок: ПЭВП–ПЭНП [14, 15, 131, 251, 256]; полиамид–полипропилен [113, 115, 158]; полиамид–полиэтилен [83, 117; 117а, 257] и полиэтилен–полистирол [48, 89, 129, 130]. В большинстве литературных источников обсуждаются свойства смесей, используемых для получения пленок [14, 48, 84, 103, 108, 113, 122, 126, 193, 240, 251, 257–260, 279], профилированных изделий и контейнеров [84, 121, 249, 261, 262], формованных изделий [71, 106, 116, 121, 125, 127, 129, 130, 250, 256, 262–264], изоляции и оболочек для кабелей [19, 102, 183] и различных продуктов, таких, как волокна (например, [37], см. также гл. 16), и ряда других [48, 154, 253, 265].

Значительное количество исследований посвящено изучению механических свойств смесей полиолефинов [104, 211, 238, 246, 256, 266–268, 277]. На рис. 21.31 показана типичная температурная зависимость модуля сдвига  $G$  для смеси полиамид–полиэтилен. На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для исходных компонентов.

Основной тенденцией в оценке рабочих характеристик смесей и оптимизации состава композиций [183, 250, 263, 269] является, по-видимому, использование статистической обработки измерений. Такая оптимизация состава трехкомпонентной смеси ПС–ПИБ–ПЭ выполнена в работе [269] путем построения треугольных диаграмм состав–свойство на основе экспериментальных данных для ограниченного числа композиций.

Исследованы также возможности оценки и управления ориентацией в смесях полиолефинов [37, 111, 250, 258, 260, 265, 270], особенно марок смесей иПП–ПЭНП, пригодных для получения пленок, что дает возможность для значительной экономии материала [53]. Ряд статей по свойствам смесей затрагивает вопросы сравнительной оценки рабочих характеристик смесей и соответствующих привитых или блок-сополимеров [266, 267, 271], оценки термических свойств [71, 257], рабочих характеристик [14, 15, 110, 113, 240, 251, 254, 269] и структуры [67, 271а].

Для основной группы смесей полиолефинов, а именно для систем полипропилен–полиэтилен, принципиальной характеристикой является низкотемпературная ударная прочность. На рис. 21.32 приведена зависимость температуры хрупкости  $T_{хр}$  от среднего молекулярного веса (выраженного через вязкость раствора) ПЭВП для композиции постоян-

ного состава (40 вес.% ПЭВП). Из данных, приведенных на рисунке, видно, что низкотемпературные свойства менее гомогенных смесей (полученных смешением порошков в расплаве) хуже, чем приготовленных

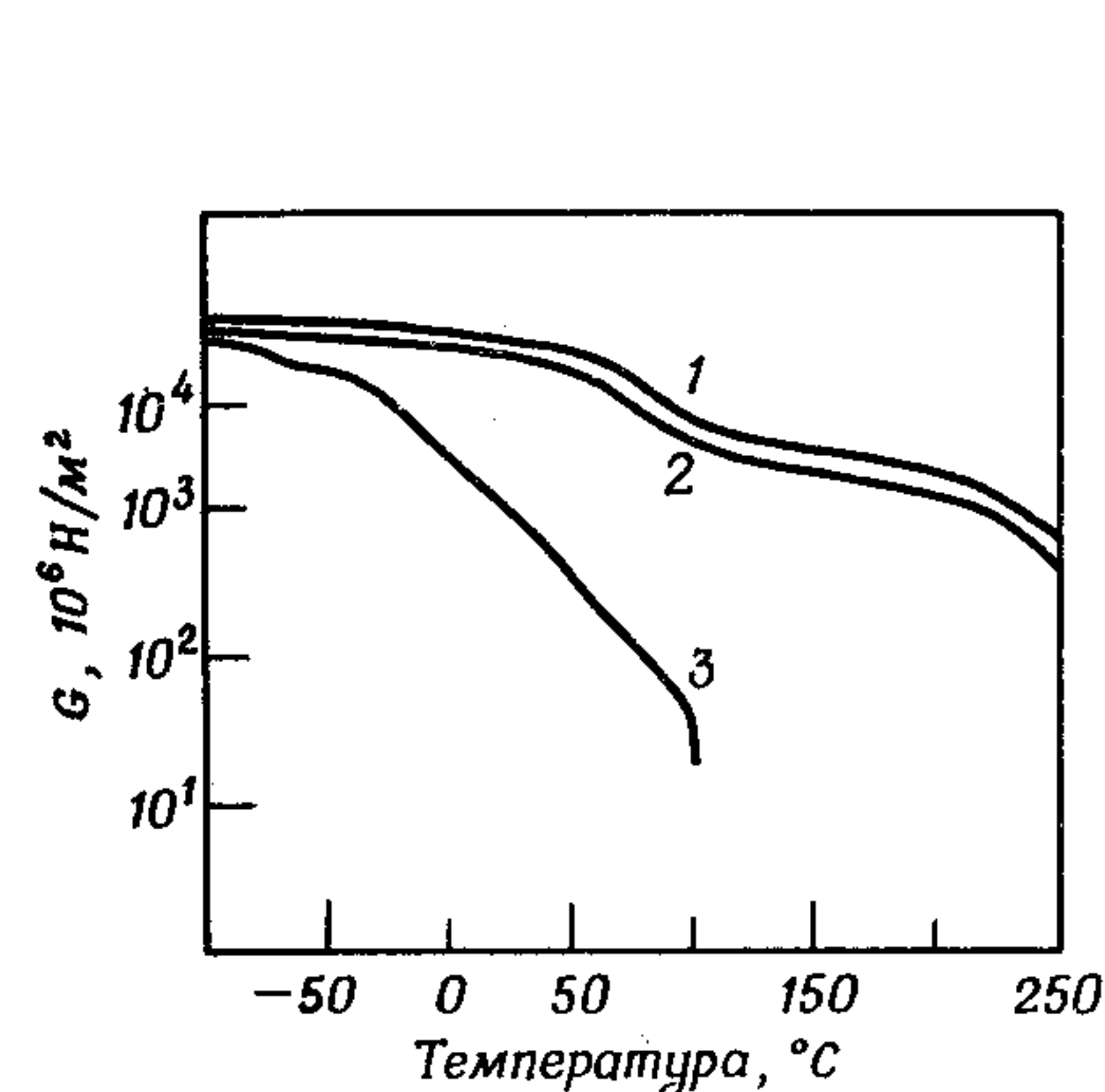


Рис. 21.31. Зависимость модуля сдвига  $G$  (ASTM D2236-70) от температуры для смеси (ASE 9010) полиамид–полиэтилен (2) и ее компонентов—полиэтилена (1) и полиамида (3) [117].

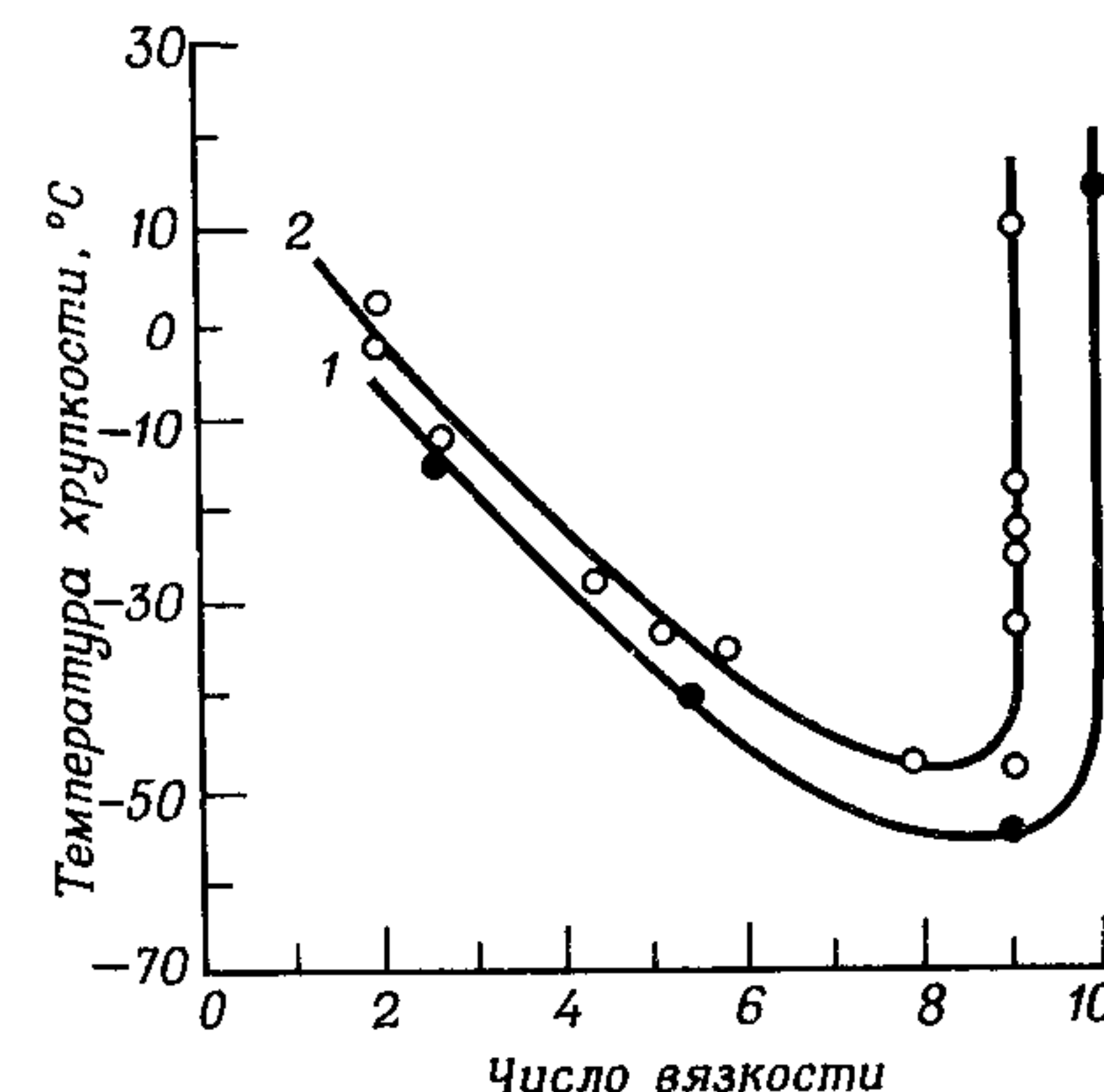


Рис. 21.32. Зависимость температуры хрупкости смесей полипропилен–ПЭВП (содержание последнего около 40 вес.%) от среднего молекулярного веса (числа вязкости) полиэтилена. Смесей были получены совместным осаждением (1) и смешением в расплаве (2). (См. табл. 21.1, I.9.)

совместным осаждением компонентов. Кроме того, при достижении некоторого предельного молекулярного веса температура хрупкости резко возрастает вследствие изменения характера взаимодействия компонентов.

## VII. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ (СТРУКТУРА, СОВМЕСТИМОСТЬ И ОЦЕНКА СОСТАВА КОМПОЗИЦИЙ)

В этом заключительном разделе дается обзор различных аналитических методик, которые используются не только для исследования полиолефинов, но также и других систем.

Часто прибегают к довольно сложным методам, которые состоят по существу из нескольких методик [7, 8, 34, 35, 37, 98, 115, 123, 131, 187, 195, 254, 256, 263, 265, 269, 271а–276, 295]. Ряд методик нашел широкое применение для оценки свойств смесей, получаемых в промышленности [72, 133, 260], для исследования совместимости компонентов [132, 266, 278] и оптимизации состава смеси [103]. Многие известные способы ос-



нованы на хроматографическом анализе продуктов пиролиза образцов смесей [186, 280–283].

Методом термического анализа определяют плавление (или кристаллизацию) [62, 276, 284–286] или исследуют термические свойства [287, 288] путем анализа кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) твердых образцов или их растворов, а также кривых, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и т. д. [37, 50–52, 55, 108, 196, 241, 265, 266, 274, 275, 287, 289–292]. Используя методы термического анализа, оценивают также состав и структуру смесей с помощью параллельных исследований соответствующих блок-сополимеров [271, 293]. Как было установлено, эти методы эффективны при оценке совместимости компонентов смесей [294, 295]. Для иллюстрации применения ДТА и ДТАР (ДТА растворов) к исследованию смесей полиолефинов на рис. 21.33 приведены типичные кривые смесей ПП—ПЭВП и ЭПК—ПЭНП.

Многочисленные исследования совместимости и надмолекулярной структуры [36, 39, 40, 42, 50, 51, 287] требуют уточнения термина «совместимость» применительно к исследованиям растворов и твердых смесей. Можно ввести понятие *технической совместимости*, характеризующей глубиной взаимопроникновения на межфазной границе, как это показано на рис. 21.34 [39, 141, 202]. Такое определение совместимости дает некоторую основу для выбора масштаба размеров, который можно использовать для оценки структуры. Для смесей полиолефинов он обычно равняется среднему увеличению в оптическом микроскопе. Электронная микроскопия, как правило, используется для исследования поверхностей разлома смесей, содержащих добавки, способствующие смачиванию [129, 130], и/или компонент(ы), образующие четко сформированную (т. е. сферолитную) структуру (например, [5, 62, 195]). Очевидно, для изучения влияния термореологических факторов на структуру и совместимость смесей полезной является методика оценки размера зерен. Оценка совместимости смесей путем исследования их растворов (по линейности графика зависимости вязкости раствора от состава композиции; см., например, [64]) в технических приложениях может быть заменена измерениями зависимости вязкости раствора [выраженной, например, через число вязкости (ЧВ)] от скорости течения (СТ) расплава [60].

Совместимость смесей полиолефинов была исследована в различных аспектах: сравнение с соответствующими сополимерами [296–298]; оптимизация композиции [103, 299], влияние совместимости на ориентацию смеси [67, 111, 258–260, 265, 278, 270, 271а] и эффективность добавок, способствующих смачиванию (ДСС) [158, 271]. Ряд работ посвящен собственно совместимости [17, 37, 43, 49–52, 55, 66, 72, 87, 88, 96, 105, 113, 126, 185–187, 193–197, 203, 212, 252, 274, 275, 281, 288–292, 294, 295, 300–303]. Почти такое же число исследований посвящено структуре смесей полиолефинов [54, 95, 104, 105, 112, 128, 141, 159, 188–191, 197–201, 233, 234, 242–244, 266, 276, 286, 292, 305].

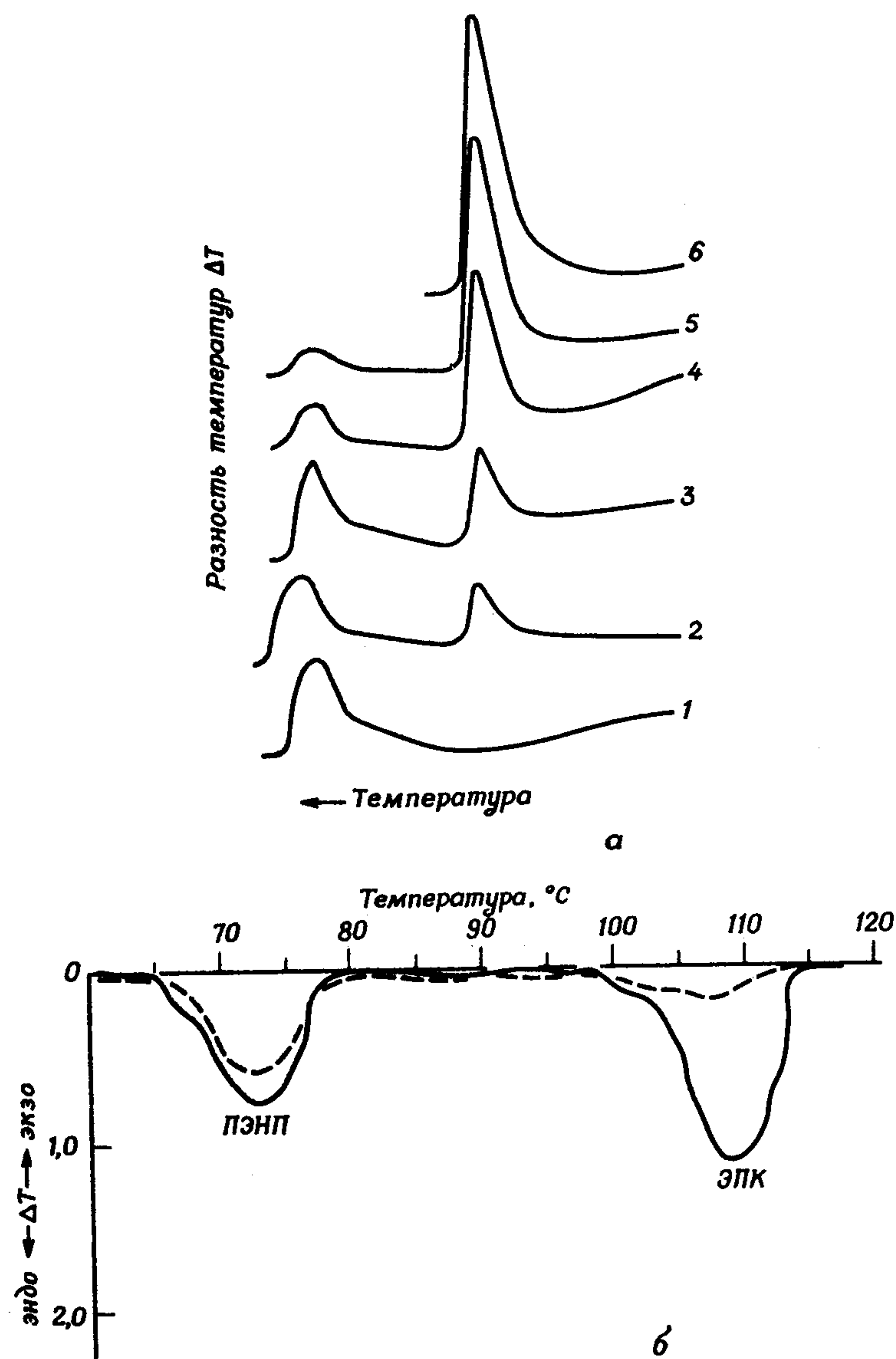


Рис. 21.33. Кривые ДТА (а) смесей полипропилен—ПЭВП [295] и кривые ДТАР (б) смеси ЭПК—ПЭНП (сплошная линия—компоненты, штриховая—смесь ПЭНП—ЭПК состава 85:15) [187].

1) полипропилен; 2) ПЭВП; 3) ПП—ПЭВП состава 85:15; 4) ПП—ПЭВП состава 75:25; 5) ПП—ПЭВП состава 50:50; 6) ПП—ПЭВП состава 25:75.



Методы релаксационной спектроскопии смесей полиолефинов, обстоятельный обзор которых сделан Шмидером [34] в начале 60-х гг., основаны на предположении об однозначном соответствии между пиками поглощения механической энергии и макромолекулярными релаксационными процессами в полимере. Такая методика в настоящее время

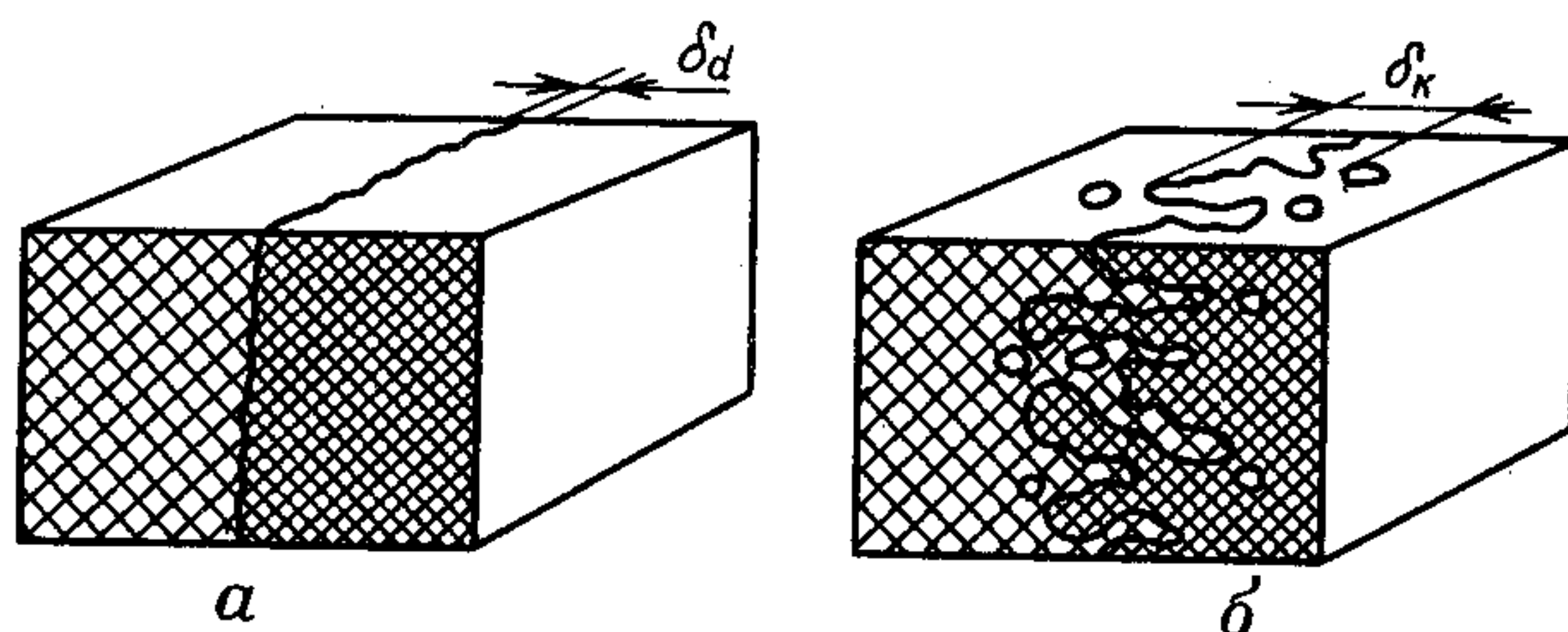


Рис. 21.34. Модели пограничного межфазного слоя (переходного слоя) в смеси полиолефинов [141].

а — после дисперсного смешения; б — после ламинарного смешения и/или термической обработки.

является практически стандартной для обнаружения молекулярных и надмолекулярных движений в полимерах и соотнесения их с энергетической (температурной и/или частотной) шкалой [22, 35, 37, 49, 52, 65, 87, 95, 137, 171, 172, 175, 180, 185, 186, 194, 253, 265, 268, 271а, 275, 277, 301–303, 306, 307]. Типичный график зависимости компонентов  $G'$  и  $G''$  комплексного модуля сдвига от температуры и состава композиции приведен на рис. 21.35 для смеси полипропилен—ПЭВП [295]. Наблюдается характерная для микрогетерогенных смесей длительность релаксационных процессов, а также различия в чувствительности при измерении температурных зависимостей разных вязкоупругих характеристик (см. также рис. 21.9).

Низкотемпературный «γ»-релаксационный процесс, наблюдаемый в полиолефинах, характеризуется хорошей воспроизводимостью даже после операции смешения расплава. Поэтому он выбран в качестве характеристики зависимости вязкоупругих свойств смеси от состава композиции (рис. 21.36).

Релаксационная спектроскопия была использована для исследования смесей полиолефинов при:

1) изучении совместимости [94, 105, 169, 196, 197, 266, 295]; 2) построении релаксационных спектров [29, 65, 73, 174, 184, 299, 303, 304] смесей и сравнении их со спектрами соответствующих сополимеров [73, 74, 267, 271, 297, 298, 303, 308];

3) изучении структуры смесей [34, 35].

Спектроскопия и спектроскопия использованы при исследовании смесей полиолефинов либо в случае рутинных оценок состава композиций [37, 72, 104, 105, 132, 195, 260, 271а, 274, 278, 300–302], либо при ре-

Рис. 21.35. Температурная зависимость компонентов комплексного модуля сдвига  $G^*$  (модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$ ) [295].

- 1) полипропилен; 2) ПЭВП;  
3) ПП—ПЭВП состава 85:15;  
4) ПП—ПЭВП состава 75:25;  
5) ПП—ПЭВП состава 50:50;  
6) ПП—ПЭВП состава 25:75.

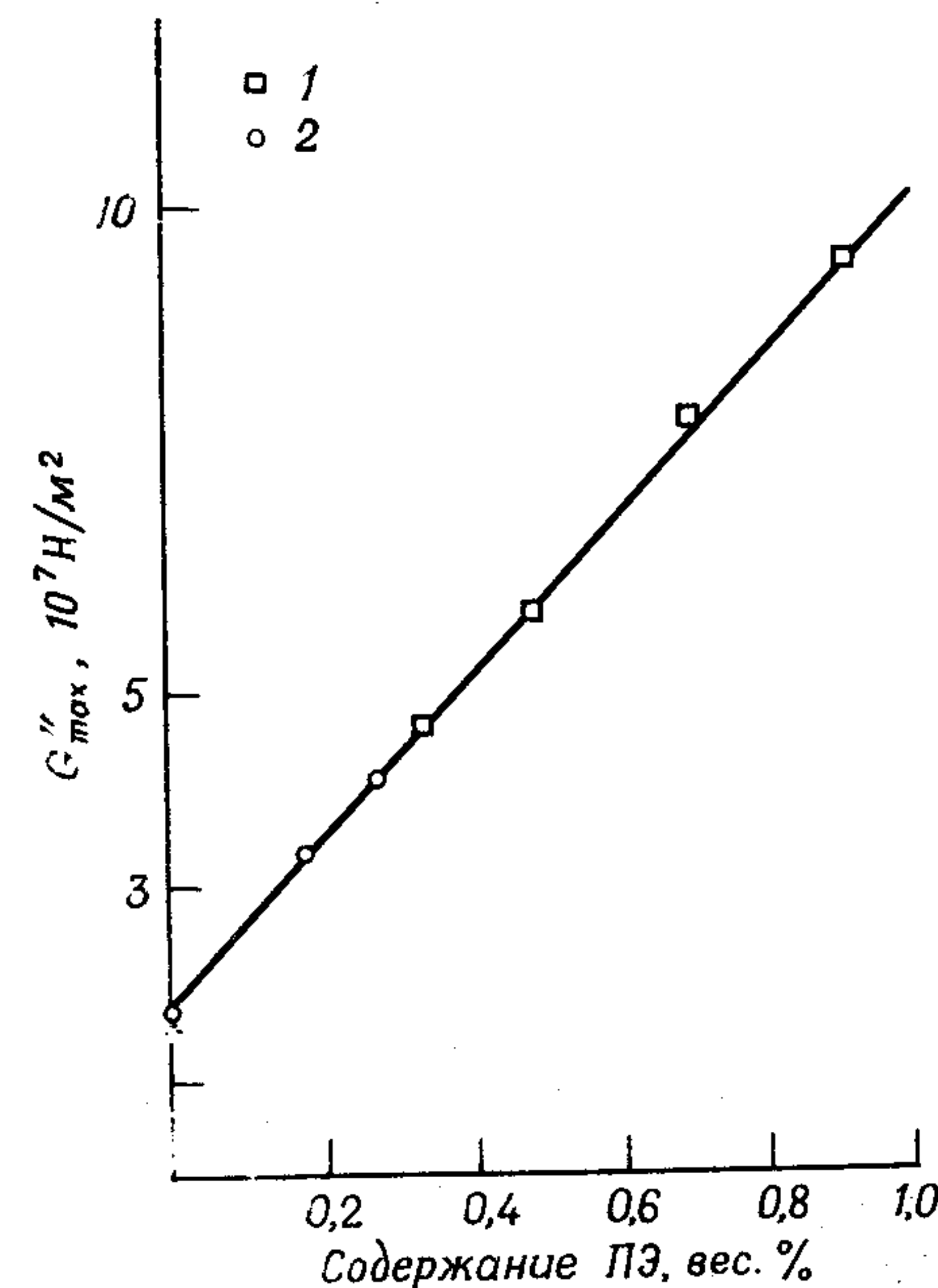
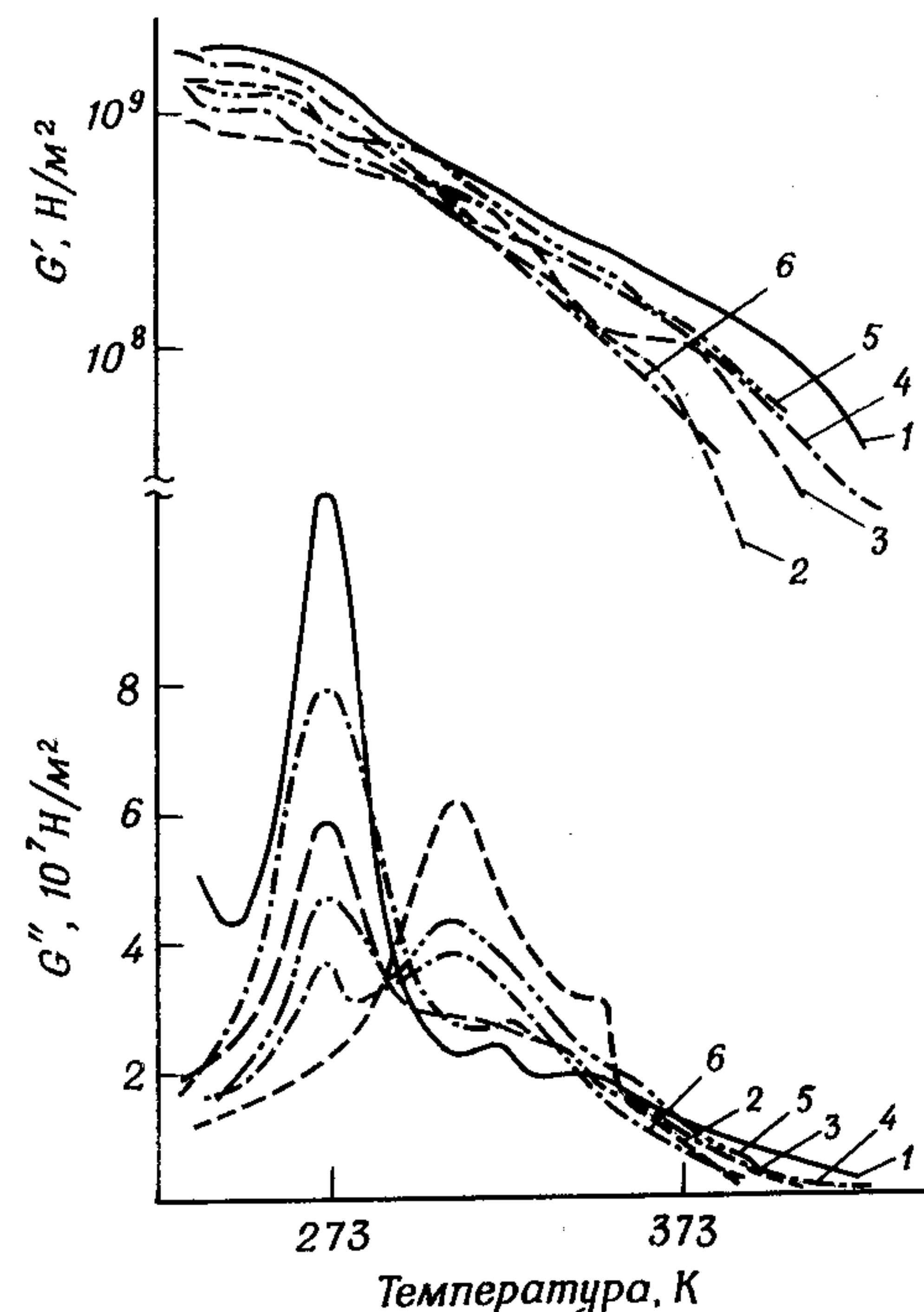


Рис. 21.36. Зависимость максимального значения модуля потерь  $G''_{\max}$  соответствующего «γ»-релаксационному процессу, в смесях полиэтилена с изотактическим (1) и атактическим (2) полипропиленом [35].



шении конкретных задач исследования ориентации [111, 270], оптимизации состава [103], совместимости [96], структуры [305] и деструкции [283].

Недавно получила развитие новая методика, основанная на использовании фотохимически активных индикаторов и эффективная при исследовании явлений в межфазных пограничных слоях, а также для изучения пространственного распределения компонентов в смесях [39, 132, 258, 309].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Polythene, A. Renfrew, P. Morgan, eds., Wiley (Interscience), New York, 1960, p. 376.
2. Kresser T.O.J., in: "Crystalline Olefin Polymers", R.A.V. Raff, K.W. Doak, Eds., Vol. 2, Wiley (Interscience), New York, 1964, p. 404.
3. Boenig H.V., Polyolefins: Structure and Properties, Elsevier, Amsterdam, 1966, p. 248.
4. Polyolefine, R. Vieweg, et al., Eds., Hanser, Munchen, 1969, pp. 214, 283, 495.
5. Андрианова Г.П., Физико-химия полиолефинов. М., Химия, 1974.
6. Иванюков Д.В., Фридман М.Л., Полипропилен (свойства и применение). М., Химия, 1974, с. 107.
- 6a. Frank H.P., Polypropylene, McDonald, London, 1968, p. 96ff.
7. Burke G.H., Classification of Polyethylene Compounds, ISO TC61/WG 5 Circular 11.14 (1973).
8. Strazielle C., Benoit H., Pure Appl. Chem. J., **26**, 451 (1971); **42**, 615 (1975).
- 8a. Mirabella F.M., Johnson J.F., J. Macromol. Sci., **12C**, 81 (1975).
9. Wagner W.L., Wissbrun K.F., SPE Tech. Papers, **8**, 3-2 (1962).
10. Busse W.F., Longworth R., J. Polym. Sci., **58**, 49 (1962).
11. Naar R.Z., Heitmiller R.F., Techniques in Polymer Science, Soc. Chem. Ind. London Monogr., No. 17 (1965).
12. Nagano M., Kawada N., Yamamoto T., Nagoya Kogyo Daigaku Gakuho, **23**, 173 (1971).
13. Nakajima, et al., Trans. Soc. Rheol., **15**, 759 (1971).
14. Smith V.J., SPE RETEC on Polyolefins Papers, Houston, Texas, March 1975, p. 38.
15. Zabusky H.H., Heitmiller R.F., SPE Trans., **4**(1), 17 (1964).
16. Mendelson R.A., Figer F.L., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1061 (1965).
- 16a. Fleissner M., Angew. Makromol. Chemie, **33**, 75 (1973).
17. Gubler M.G., Kovacs A.J., J. Polym. Sci., **34**, 551 (1959).
18. Сирота А.Г., Модификация структуры и свойств полиолефинов, Л., Химия, 1974, с. 145.
19. Котрелев В.Н., Зернова К.И., Автокротова Н.Д., Юркевич Т.И., Пласт. массы, № 7, 18 (1968).
20. Ito Y., Polyethylene: Problems/Solutions in Processing and Manufacturing, Plastic Age, Tokyo, 1968, p. 21.
21. Виноградов Г.В., Кулезнев В.Н., Малкин А.Я., Изумнова А.В., Полякова О.Г., Коллоидный ж., **29**, № 2, 186 (1967).
22. Виноградов Г.В., Иванова Л.И., Яновский Ю.Г., Френкин Э.Г., Высокомолек. соед., **10Б**, 726 (1968).
23. Adams R.S., SPE Tech. Papers, **21**, 383 (1975).
24. Schenkel G., Kunststoffe, **60**, 196 (1970).
25. Meissner J., Kunststoffe, **57**, 397, (1967); **57**, 702 (1967); Pure Appl. Chem. J., **45**, 551 (1975).
26. Plochocki A.P., Miller G., Polimery (Warsaw), **21**, 128 (1976).

- 26a. Semjonov V., Adv. Polymer Sci., **5**, 387 (1968).
27. Nakajima N., Wong P.S.L., Trans. Soc. Rheol., **9**, 3 (1968).
28. Plochocki A.P., Baranówna J., Polimery (Warsaw), **16**, 223 (1971).
29. Hirata S., Hasegawa H., Kishimoto A., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2025 (1970).
30. Han C.D., Yu T.C., Kim K.U., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 1149 (1971).
31. Shida M., Cancio L.V., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 3083 (1970).
32. Tusch R.L., SPE Tech. Papers, **11**, 7 (1965).
33. Dolling E., Plastverarbeiter, **21**, 448 (1970).
34. Schmieder K., in: "Kunststoffe...", J. Nitsche, K.A. Wolf, Eds., Vol. 1, Springer, Berlin, 1963, p. 791.
35. Tuijnman C.A.F., J. Polym. Sci., **C16**, 2379 (1967).
- 35a. Boyer R.F., J. Polymer Sci. Symposia, **50**, 189 (1975).
36. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Под ред. К.А. Корнева, Киев, Наукова думка, 1965.
37. Карбоцепные волокна. Под ред. А.Б. Пакшвера, М., Химия, 1966, с. 82, 181.
38. Модифицированные и наполненные термопластичные материалы. Свойства, переработка и области применения, Л., ЛДНТП, 1968.
39. Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю.С. Липатова, Киев, Наукова думка, 1971.
40. Модификация полимерных материалов, сб. 2, Рига, Зинатне (1969); то же, сб. 3 (1972); то же, сб. 4 (1974).
41. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н., Структура и механические свойства полимеров, М., Высшая школа, 1972, с. 290.
42. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н., Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, М., Химия, 1972.
- 42a. Laus Th., Angew. Makromol. Chemie, **60/61**, 87 (1977).
43. Dubois P., Ind. Plast. Mod. Paris, **17**, 101 (1965).
44. Thinius K., Plaste Kautschuk (Leipzig), **15**, 164 (1965).
45. Feldman D., Rusu R., Mater. Plast. (Bucharest), **6**, 8 (1969); **7**, 106 (1970).
46. Arnaud P., Off. Plast. Caoutch. Paris, **18**, 780, 788, 792 (1971).
47. Hauck J.E., Mater. Design. Eng., **62**, 101 (1965).
48. Skoroszewski W.H., Plast. Polym. London, **40**, (147), 142 (1972).
49. Takayanagi M., Manabe S., Polymer Blends: from Research to Application, Newspaper (Japan) Publ., June 1968, pp. 12, 36.
50. Flory P.J., et al., Macromolecules, **1**, 287 (1968).
51. Hirami M., Polymer, **8**, 482 (1967).
52. Слонимский Г.Л., Мусаелян И.Н., Казанцева В.В., Высокомолек. соед., **6**, 219, 818, 823 (1964).
53. Plochocki A.P., Grabiec L., Bek T., Opakowanie (Warsaw), № 10 (164), 22 (1976); № 11 (165), 25 (1976).
54. Kryszewski M., Plaste Kautschuk, **20**, 743 (1973).
- 54a. Warner F.P., MacKnight W.J., Stein R.S., J. Polymer Sci. Phys. Ed., **15**, 2113 (1977).
55. Inoue M., J. Polym. Sci., **A1**, 3427 (1963).
56. Романкевич О.В., Юдин А.В., Забелло С.Е., Гонкало А.Н., Коллоидный ж., **35**, 1083 (1973).
- 56a. Yakob M., Tsebrenko M.V., Yudin A.V., Vinogradov G.V., Int. J. Polym. Materials, **3**, 99 (1974); Faserforsch. Textiltech., **27**, 333 (1976).
57. Акутин М.С., Озеров Г.М., Пласт. массы, № 11, 49 (1966).
58. Casale A., Porter R.S., Adv. Polymer Sci., **17**, 1 (1975).
- 58a. Барамбойм Н.К., Механохимия высокомолекулярных соединений, М., Химия, 1978.
59. Plochocki A.P., White J.L., Preprints, Int. Congr. Rheol., 7th, Gothenburg, August 1976, p. 512.
60. Plochocki A.P., Plaste Kautschuk (Leipzig), **13**, 71 (1966).
61. Kamiya T., Jpn. Plast. Age, **3**(8), 34 (1965).



62. Noel O.F., Jr., Carley J.F., Polym. Eng. Sci., **15**, 117 (1975).
63. Maciejewski K., Griskey R.G., ANTEC SPE-T21, 32nd, Montreal, Canada (1974), p. 23.
64. Plochocki A.P., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 987 (1972).
65. Plochocki A.P., Trans. Soc. Rheol., **20**, 287 (1976).
66. Гуль В.Е., Пенская Е.А., Занемонец Н.А., Занина Т.А., Высокомолек. соед., **14A**, 291 (1972).
67. Кулезнев В.Н., Евреинов Ю.В., Клыков В.Д., Шапошникова М.И., Коллоидный ж., **35**, № 2, 281 (1973).
68. Mack W.A., Mod. Plast., **48**(8), 62 (1971).
69. Plochocki A.P., Polimery (Warsaw), **9**, 23 (1963).
70. Holden G., Bishop E.T., Legge N.R., J. Polym. Sci., **C26**, 37 (1969).
71. Сибирякова Н.А., Цветкова А.И., Курбатова И.В., Макарова Г.П., Матвеева Е.Н., Листков В.М., Иванова Т.А., Пласт. массы, № 8, 58 (1974).
72. Tordella J.P., Dunion P.F., J. Polym. Sci., **A-2**, **8**, 81 (1970).
73. Richards J.R., Mancke R.G., Ferry J.D., J. Polym. Sci., **B2**, 197 (1964).
74. Piloz A., Decroix J.Y., May J.F., Angew. Makromol. Chem., **44**, 77 (1975).
75. Misterek B., Polimery (Warsaw), **15**, 30 (1970), Plochocki A., Czarnecki L., idem, **16**, 34, 83 (1970).
76. Dimitrov M., Hegele R., Kunststoffe **61**, 815 (1971).
77. Hill E.T., Plast. Paint Rubber. No. 11-12 (1962), p. 71.
78. Mack W., SPE J., **26**(2), 31 (1970); Loehr D., Kunststoffe, **63**, 738 (1973).
79. Mixing, blending and Compounding Equipment (anonymous), Plast. Technol., **19**(6), 141, 143 (1973).
80. Static Mixers, Plast. Technol., **19**(10), 14 (1973); Pat. Application, Poland: P-187368.
81. Palmgren H., Eur. Rubber J., **156**, 30, 70 (1974).
82. Ruminski W., Plochocki A., Polimery (Warsaw), **19**, 98, 159 (1974).
83. Минкин Е.В., Барамбойм Н.К., Анкудимов А.Г., Пласт. массы, № 4, 8 (1967).
84. Zdyb N., Rajkiewicz M., Budzynski W., Polimery (Warsaw), **20**, 149 (1975).
85. "TENITE" Polyallomers, Eastman Chem. Int. Bull., MB16D (October 1973).
86. Minoshima N., Kobayashi Sh., Kobunshi Kagaku, **18**, 953 (1971).
87. Абрамова Е.И., Андреев В.И., Воскресенский В.А., ЖПХ, **42**, 1614 (1969).
88. Гольдман А.Я., Поляков Ю.С., Курбатова И.В., Сибирякова Н.А., Пласт. массы, № 7, 17 (1972).
89. Иванюков Д.В., Америк В.В., Жиганова Е.В., Городецкая Н.Н., Петрова В.Ф., Пласт. массы, № 3, 32 (1972).
90. Beniska J., Krasnov B., Plast. Hmoty Kauc., **5**, 358 (1968).
91. Krasnov B., Beniska J., Plast. Hmoty Kauc., **5**, 328 (1968).
92. Lee T.S., Proc. Int. Congr. Rheol., 5th, **4**, 421 (1970).
93. Натов М.А., Джагарова Е.Хр., Высокомолек. соед., **8**, 1835 (1966).
94. Kardanov Kh.K., Chakakhov R.B., Zelenev Yu.V., Plaste Kautschuk (Leipzig), **20**, 613 (1973).
95. Micek J., Plast. Hmoty Kauc., **10**, 199, 236 (1973).
96. Ohlberg S.M., Raff R.A.V., Fenstermaker S.S., J. Polym. Sci., **35**, 531 (1959).
97. Krevsky B.H., Junhaus P.R., Plast. Technol., **9**(5), 34 (1963).
98. Акутин М.С., Салина З.И., Златкевич Л.Ю., Андрианов Б.В., Власкина Л.Е., Пласт. массы, № 2, 23 (1971).
99. Voianciu T., Mater. Plast. (Bucharest), **8**, 544 (1971).
100. Френкин Э.И., Ермилова Г.А., Яновский Ю.Г., Виноградов Г.В., Пласт. массы, № 10, 32 (1970).
101. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Реология полимеров, М., Химия, 1977, с. 323.
102. Laue E., Woods F., Kautsch. Gumm. Kunst., **26**, 155 (1973).
103. Бенькова Л.Ф., Бухгалтер В.И., Емельянова В.П., Пласт. массы, № 3, 27 (1972).

104. Kryszewski M., Galeski A., Pakula T., Grebowicz J., Milczarek P., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 1139 (1971).
105. Onogi S., Asada T., Tanaka A., J. Polym. Sci., **A-2**, **7**, 171 (1969).
106. Акутин М.С., Салина З.И., Меньшутин В.П., Андрианов Б.В., Пласт. массы, № 2, 47 (1970).
107. Van Henten K., Plastica, **25**, 143 (1972).
108. Кокоулина И.Г., Дорофеева Л.Г., Ильин С.Н., Январева Т.С., Пласт. массы, № 4, 46 (1972).
109. Муджири Б.Г., Соголова Т.И., Кербер М.Л., Юскина Г.В., Пласт. массы, № 10, 79 (1973).
110. Smith W.S., Jr., ANTEC SPE-TR21, 33rd, Atlanta, Georgia, 1975, p. 394.
111. Акутин М.С., Шабаташ А.Н., Салина З.И., Голубев В.А., Бессонова Н.П., Высокомолек. соед., **14Б**, 769 (1972).
112. Starita J.M., Trans. Soc. Rheol., **16**, 339 (1972).
113. Раевский В.Г., Толмачев М.Н., Пласт. массы, № 9, 6 (1971).
114. Travers G.C., Rubber Plast. Age, **24**(9), 111 (1962).
115. Ide F., Hasegawa A., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 963 (1974).
116. "Panlite E", Jpn. Plast. Age, **10**(1), 41 (1972).
117. Illing G., Kunststoffe Gummi, **7**, 275 (1968).
- 117a. Braun D., Eisenlohr U., Angew. Makromol. Chemie, **58/59**, 227 (1977).
118. Japan Plastics Industry Annual, H. Kato, T. Chino, eds., Plastics Age Co., Tokyo, 1974/1975, p. 39, 93.
119. Takagi K., Yoshioka S., Jpn. Plast. Age, **3**(9), 11 (1965); **3**(12), 19 (1965).
120. Falender J.R., Lindsay S.E., Saam J.C., SPE Tech. Papers, **21**, 543 (1975).
121. Mod. Plast. Int., **6**(8), 40 (1976).
122. Фомина Л.Л., Лопандина Н.Н., Каган Д.Ф., Пенская Е.А., Ананьев В.В., Толмачева М.Н., Гуль В.Е., Пласт. массы, № 9, 72 (1975).
123. Ide F., Kodama T., Hasegawa A., Kobunshi Kagaku, **29**, 259, 265 (1972).
124. Ide F., Sasaki I., Kobunshi Kagaku, **30**, 641 (1973).
125. Отонков Г.М., Скачек А.В., Натетков А.А., Кожевенно-обувная пром., № 10, 28 (1969).
126. Власов С.В., Сагалаев Г.В., Дилигенский Ю.Н., Куракин Л.И., Пласт. массы, № 2, 34 (1973).
127. Yamada S., Sakajiri S., Hirako R., preprint, IUPAC Int. Congr. Macromol., 8th, Tokyo, 1966, p. 176.
128. Лебедев Е.В., Лунатов Ю.С., Привалко В.П., Высокомолек. соед., **17A**, 148 (1975).
129. Barentsen V.M., Heikens D., Polymer, **14**, 579 (1973).
130. Stell J.R., Paul D.R., Barlow J.W., Polym. Eng. Sci., **16**, 496 (1976).
131. Bojarski J., Plochocki A.P., Polimery (Warsaw), **6**, 188, 230 (1961).
132. Лунатов Ю.С., Вонсяцкий В.А., Мамуня Е.П., Боярский Г.Я., Высокомолек. соед., **16Б**, 838 (1974); Plaste Kautschuk (Leipzig), **20**, 738 (1973).
133. "MOPLen", Tech. Bull. Montedison S.p.a., courtesy Dr. F. Ranalli (September 1976).
134. Hamaya S., Jpn. Plast. Ind. Annu., **17**, 43 (1974).
135. Locke C.E., Paul D.R., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2597, 2791 (1973).
136. Locke C.E., Vinson C.E., Paul D.R., Polym. Eng. Sci., **12**, 157 (1972).
137. Locke C.E., Paul D.R., Polym. Eng. Sci., **13**, 202, 308 (1972).
138. Robertson R.E., Paul D.R., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2579 (1973).
139. Walczak Z.K., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 153, 169, 177 (1973).
140. Van Oene H., J. Colloid Interface Sci., **40**, 448 (1972).
- 140a. Nose T., Polymer J. Jpn., **8**, 96 (1976).
141. Лунатов Ю.С., Безрук Л.И., Лебедев Е.В., Коллоидный ж., **37**, № 3, 481 (1975); Высокомолек. соед., **18Б**, 77 (1976).
142. Doering G., Leugering G., Kunststoffe, **53**, 11 (1963).
143. Haward R.N., Wright B., Williamson G.R., Thackray G., J. Polym. Sci., **A-2**, **8**, 2977 (1964).



144. Бережная Г. В., Казан Д. Ф., Захарчук Л. И., Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика. Материалы VIII Всесоюзного симпозиума по реологии. (Гомель, май 1974). Часть 1, Минск, Орд. Тр. Кр. Зн. ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова АН БССР, 1975, с. 108.
145. Han C. D., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1289 (1973).
146. Han C. D., Kim Y. W., Chen S. J., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 2831 (1975).
147. Han C. D., Kim Y. W., Trans. Soc. Rheol., **19**(9), 245 (1975).
148. Lee G. C. N., Purdon J. R., Polym. Eng. Sci., **9**, 360 (1969).
149. Han C. D., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 2579 (1971).
150. White J. L., Ufford R. C., Dharod K. R., Price R. L., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1313 (1972).
151. Fujimura T., Iwakura K., Konbunshi Ronbunshu, **31**, 617 (1974).
152. Hayashida K., Takahashi J., Matsui M., Proc. Int. Congr. Rheol., 5th, Kyoto, **4**, 525 (1970).
153. Fujimura T., Iwakura K., Kobunshi Kagaku, **27**, 323 (1970).
154. Han C. D., Kim Y. W., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2589 (1974).
155. Bird R. B., Int. Conf. Mixing Proc. Polym., Preprints, Delft, June 1976, p. 47.
156. Cogswell F. N., Trans. Soc. Rheol., **16**, 383 (1972).
- 156a. Cogswell F. N., Converging Flow a. Stretching Flow: a Compilation, BSR Conference, Edinburgh, September 1977.
157. Czarnecki L., Plochocki A., White J. L., Proc. BSR Conf. Polymer Rheol. a. Plastics Processing, September 1976, p. 288; Polimery (Warsaw), **22**, 214 (1977).
158. Komatsu F., Kaeriyama A., Muroran Kogyo Daigaku, **7**, 719 (1972).
159. Natov M. A., Peeva L., Djagarova E., J. Polym. Sci., **C16**, 4197 (1968).
160. Han C. D., Yu T. C., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 1163 (1971).
161. Han C. D., Lamonte R. R., Polym. Eng. Sci., **12**, 77 (1972).
162. Han C. D., Yu T. C., Polym. Eng. Sci., **12**, 81 (1972).
163. Fujimura T., Iwakura K., Kogyo Kagaku Zasshi, **73**, 1641 (1970).
164. Han C. D., Yu T. C., AIChE J., **17**, 1512 (1971).
165. Czarnecki L., Plochocki A. P., Evaluation of Thermoplastics Processability (to Warsaw Polytechnic, Poland), пат. заявка ПНР P-177200, 8/I 1975.
166. Tanner R. I., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **8**, 2067 (1970); Rigbi Z., SPEJ, No 9, 22 (1953).
167. Тобольский А., Свойства и структура полимеров. М., Химия, 1964.
168. Onogi S., Ueki S., Kato H., Zairiyoshiken, **15**, 371 (1966).
169. Uemura S., Takayanagi M., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 113 (1966).
- 169a. Dunlop A. N., Williams H. L., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2945 (1973).
170. Shoji Y., Sato M., Yahata T., Komatsu F., Res. Rep. Muroren Inst. Technol., **7**(3), (1972).
171. Bogue D. C., Masuda T., Einaga Y., Onogi S., Polymer Jpn., **1**, 563 (1970).
- 171a. Masuda T., Ph. D. Diss, Dept. Polymer Chem., Univ. Kyoto, March 1973.
172. Faucher J. A., J. Polym. Sci., A-2, **12**, 2153 (1974).
- 172a. Farris R. J., Trans. Soc. Rheol., **12**, 291 (1968).
173. Heitmiller R. F., Naar R. Z., Zabusky H. H., J. Appl. Polym. Sci., **8**, 873 (1964).
- 173a. Derringer G. C., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1083 (1974); Rubber Chem. Technology, **47**, 825 (1974).
174. Hill A. S., Maxwell B., Polym. Eng. Sci., **10**, 289 (1970).
175. Horio M., Fuji T., Onogi S., J. Phys. Chem., **68**, 778 (1964).
176. Kasajima M., Mori Y., Kobunshi Kagaku, **37**, 915 (1973).
177. Кулезнев В. Н., Конюх И. В., Виноградов Г. В., Дмитриева И. П., Коллоидный ж., **27**, № 4, 540 (1965).
- 177a. Prest W. M., Porter R. S., Polym. J. Jpn., **4**, 163 (1973).
178. Lee B. L., White J. L., Trans. Soc. Rheol., **19**, 481 (1975).
179. Longworth R., Busse W. F., Trans. Soc. Rheol., **6**, 179 (1962).
180. Malkin A. Ya., Blinova N. K., Vinogradov G. V., Zabugina M. P., Sabsai O. Yu., Shigalova V. C., Kircherskaya I. Yu., Shatov V. P., Eur. Polym. J., **10**, 445 (1974).
181. USI Chem. Appl. Note, Mod. Plast., **35**(7), 229 (1958); see also [143], p. 3001.

182. Boiangiu T., Mater. Plast. (Bucharest), **3**, 140 (1966).
183. Карташова Т. М., Штаркман Б. П., Шаргородский А. М., Маркова Е. В., Пласт. массы, № 9, 29 (1969).
184. Halpin J. C., Kardos J. L., J. Appl. Phys., **43**, 2235 (1972).
- 184a. Ninomiya K., J. Colloid Sci., **18**, 421 (1963); J. Macromol. Sci., **3**, 237 (1969).
185. Soen T., Horino T., Ogawa Y., Kyuma K., Kawai H., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 1499 (1966).
186. Pavlinec J., Kalafarov N. I., Eur. Polym. J., **7**, 1445 (1971).
187. Schreiber H. P., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 539 (1972).
188. Baba K., Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., **16**, 253 (1973).
189. Barton J., Rak J., J. Appl. Polym. Sci., **11**, 499 (1967).
190. Letz J., J. Polym. Sci., A-2, **7**, 1987 (1969).
191. Letz J., Kolloid Z., **236**, 38 (1970).
192. Yu T. C., Han C. D., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1203 (1973).
193. Чалых А. Е., Златкевич Л. Ю., Раевский В. Г., Высокомолек. соедин., **11Б**, 120 (1969).
194. Френкин Э. И., Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Механика полимеров, № 6, 895 (1966).
195. Кришевски М., Пакула Т., Грембович Я., Высокомолек. соедин., **16А**, 1569 (1974).
196. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Кулезнев В. Н., Иваненко Т. А., Коллоидный ж., **28**, № 5, 640 (1966).
197. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Кулезнев В. Н., Ларионов В. Ф., Коллоидный ж., **28**, № 6, 809 (1966).
198. Барамбойм Н. К., Ракитянский В. Ф., Пласт. массы, № 11, 34 (1971).
199. Барамбойм Н. К., Ракитянский В. Ф., Высокомолек. соедин., **13Б**, 662 (1971).
200. Барамбойм Н. К., Ракитянский В. Ф., Коллоидный ж., **36**, 129 (1974).
201. Смелков Р. Е., Петряев В. В., Сеничкина И. И., Пласт. массы, № 1, 32 (1966).
202. Kryszewski M., Galeski A., Pakula T., Grebowicz J., J. Colloid Interface Sci., **44**, 85 (1973).
203. Раевский В. Г., Замыслов В. Б., Златкевич Л. Ю., Гуль В. Е., Высокомолек. соедин., **8**, 1145 (1966).
204. McKelvey J. M., Polymer Processing, Wiley, New York, 1962, p. 299.
205. Tadmor Z., Klein I., Engineering Principles of Plasticating Extrusion, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1970, p. 332.
206. Barth H., Plastverarbeiter, **21**, 560, 633 (1970).
207. Богданов В. В., Воскресенский А. М., Коротышев Е. В., Мирзаев Р. Г., Красовский В. Н., Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика. Материалы VIII Всесоюзного симпозиума по реологии (Гомель, май 1974). Часть 1, Минск, Орд. Тр. Кр. Зн. ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова АН БССР, 1975, с. 258.
208. Dolling E., Reutenbach R., Plastverarbeiter, **22**, 859 (1971).
209. Huebner J., Kunststoffe Rundsch., **20**, 504 (1973).
210. Shimizu J., Jpn. Plast. Age, **12**(8), 30 (1974).
211. Майзель Н. С., Васильев О. Б., Пласт. массы, № 3, 50 (1967).
212. Shudo M., Imoto M., Minoura Y., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 939 (1966).
213. Plochocki A. P., Miller G., Przemyśl Chem., **55**, 539 (1976).
214. Oyayagi Y., Kobunshi Ronbunshu, **32**, 382 (1975).
215. Oyayagi Y., J. Soc. Rheol. Jpn., **4**, 10 (1976).
216. Ярцев И. К. и др., Авт. св. СССР 312760 (1971).
217. Tadmor Z., Klein I., Polym. Eng. Sci., **13**, 382 (1973).
218. Todd D. B., Polym. Eng. Sci., **15**, 437 (1975).
219. Jerchel K. F., Chem. Eng. Tech., **44**, 552 (1972).
220. Коновалов Г. М., Кривошеев В. П., Графов А. А., Пласт. массы, № 9, 30 (1972).
221. Squires P. H., Wolf C. F. W., SPE J., **27**, 68 (1971).
222. Maddock B. H., SPE J., **23**(7), 23 (1967).



223. Bigg D.M., Middleman S., IEC Fundamentals, **13**, 66, 184 (1974).
224. Bigg D.M., Polym. Eng. Sci., **15**, 684 (1975).
225. Pinto G., Tadmor Z., Polym. Eng. Sci., **10**, 279 (1970).
226. Торнер Р.В., Акутин М.С., Мелик-Кусумов А.В., Пласт. массы, № 8, 31 (1969).
227. Giegerich V.I., Plastverarbeiter, **23**, 807 (1972).
228. Menges G., Giegerich V., Gummi Asb. Kunstst., **25**, 818 (1972).
229. Plochocki A.P., Polimery (Warsaw), **17**, 328 (1972).
230. Machowski P., Plochocki A., Czarnecki L., Polimery (Warsaw), **22**, 82 (1977).
231. Коновал И.В., Евдокимов Е.И., Гилимьянов Ф.Г., Музыкантова А.И., Высоцкая М.И., Пласт. массы, № 7, 8 (1972).
232. Sakrevski V.A., Korsunov I.E., Plaste Kautschuk (Leipzig), **19**, 92 (1972).
233. Satake K., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 1819 (1971).
234. Satake K., Nippon Gomu Kyokaishi, **42** (3), 177 (1969).
235. Snider D., Carrigan T.E., AIChE J., **14**, 813 (1968).
236. Василенко В.С., Коновал И.В., Евдокимов Е.И., Гилимьянов Ф.Г., Музыкантова А.И., Пласт. массы, № 8, 26 (1973).
237. Sakai T., Tsuchiya K., Arakida Y., Kobunshi Kagaku, **28**, 868 (1971).
238. Ярцев И.К., Пилиповский В.И., Виноградов Г.В., Пласт. массы, № 7, 10 (1968).
239. Stabler H.G., Haward R.N., Wright B., Soc. Chem. Ind. (London) Monogr., No. 26, 327 (1967).
240. Власов С.В., Сагалаев Г.В., Кулезнев В.Н., Марков Н.Г., Пласт. массы, № 9, 37 (1975).
241. Yoshimoto T., Miyagi A., Kogyo Kagaku Zasshi, **69**, 1771 (1966).
242. Романкевич О.В., Гонкало А.Н., Гржималовская Л.В., Юдин А.В., Высокомолек. соед., **16Б**, 684 (1974); см. также [56a].
243. Schreiber H.P., Storey S.H., J. Polym. Sci., **B5**, 723 (1965).
244. Schreiber H.P., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2501 (1974).
245. Kaufman K.A., Imig C.S., Mod. Plast., **36** (6), 137 (1959).
246. Паскитовская С.Э., Медведева М.Д., Макарова О.А., Селезнев А.С., Гусев В.И., Пласт. массы, № 8, 46 (1969).
247. Kinoshita Y., Nakamura H., Kobunshi Kagaku, **28**, 864 (1971).
248. Plast. Technol., **13** (11), 57 (1967).
249. Тонкопий Е.А., Каган Д.Ф., Шапиро Г.И., Фридман М.Л., Даниленко Л.Ф., Пласт. массы, № 6, 31 (1974).
250. Листков В.М., Старевская Г.П., Шехтмейстер И.Э., Шишова И.С., Сибирякова Н.А., Пласт. массы, № 8, 21 (1974).
251. Сулейманова З.Г., Рыжов Б.И., Кадыров М.Ш., Пласт. массы, № 7, 48 (1975).
252. Гуцу Л.С., Шапошник С.Ш., Голуб В.И., Механика полимеров, № 3, 532 (1971).
253. Айвазов А.Б., Живаев В.Я., Никифорова А.В., Зеленев Ю.В., Тюрина В.С., Шварц А.Г., Механика полимеров, № 1, 138 (1970).
254. Серенков В.И., Беркович И.П., Штейман Б.Ш., Лукьянчикова Л.А., Хренов А.М., Гуцина Н.Ф., Сапожникова Г.В., Коварская Б.М., Левантовская И.И., Шелион А.В., Пласт. массы, № 5, 13 (1968).
255. Bikerman J.J., Marshall D.V., J. Appl. Polym. Sci., **7**, 1031 (1963).
256. Dijkema L., Frieling T., Kunststoffe, **51**, 703 (1961).
257. Попов В.П., Белозеров В.В., Пласт. массы, № 9, 42 (1975).
258. Баранов В.Г., Гаспарян К.А., Высокомолек. соед., **11Б**, 809 (1969).
259. Maeda M., Oda T., Hibi S., Makino S., Asano M., Ando K., Proc. Ann. Conf Jpn. Soc. Plast. Eng., **C1**, 589 (1974).
260. Maeda M., Oda T., Hibi S., Makino S., Asano M., Ando K., Kobunshi Kagaku, **30**, 282, 288 (1973).
261. Mack W.A., Brit. Plast., **35** (3), 144 (1962).
262. Anonymous, Mod. Plast. Int., **6** (8), 11 (1976).

263. Пегловский В.Л., Сидоренко В.И., Ливый Г.В., Хим. пром. Украины, № 1 (49), 12, (1970).
264. Сидоренко В.И., Пегловский В.Л., Ливый Г.В., Кожевенно-обувная пром., № 5, 27 (1970).
265. Atarashi Y., Kobunshi Kagaku, **21**, 210 (1964).
266. Horino T., et al., Zairyo, **16** (166), 494 (1967).
267. Horino T., Iwami E., Ban K., Soen T., Kawai H., Kogyo Kagaku Zasshi, **73**, 1615 (1970).
268. Plochocki A.P., Polimery (Warsaw), **14**, 433 (1969).
269. Федосеева Е.Г., Фельдман Р.И., Филатова В.И., Механика полимеров, № 6, 1133 (1968).
270. Герасимов В.И., Кабалинский И.Н., Торонцева Г.Н., Цванкин Д.Я., Высокомолек. соед., **10А**, 2465 (1968).
271. Bares J., Pegoraro M., J. Polym. Sci., **A-2**, **9**, 1271, 1287 (1971).
- 271a. Nishioka A., Furukawa J., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 1183 (1970).
272. Longworth R., Funck D.L., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 1611 (1966).
273. Ogawa T., Tanaka S., Inaba T., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1351 (1974).
274. Fujiwara S., Narasaki M., J. Polym. Sci., **B1**, 139 (1963).
275. Михайлов Н.В., Файнберг Э.З., Горбачева В.О., Чен Ций-хай, Высокомолек. соед., **4**, 237 (1962).
276. Sobiczewski Z., Makromol. Chem., **63**, 100 (1963).
277. Plochocki A.P., Kohman Z., Polimery (Warsaw), **11**, 403 (1966); **12**, 16 (1967).
278. Asada T., Fukao T., Tanaka A., Onogi S., Zairyoshiken, **17**, 59 (1968).
279. Бенькова Л.Ф., Шуляк А.Д., Мартынов М.А., Живулин Г.А., Патрикеев Г.А., Пласт. массы, № 7, 27 (1972).
280. Шилов Ю.Б., Денисов Е.Т., Высокомолек. соед., **14А**, 2385 (1972).
281. Hagen E., Hazkoto G., Plaste Kautsch. (Leipzig), **16**, 21 (1969).
282. Hazkoto G., Hagen E., Muanyag. (Budapest), **7**, 210 (1970).
283. Damyanov S., Glavchev I., Kashcheva E., Angew. Makromol. Chem., **35**, 1 (1974).
284. Clampitt B.H., Anal. Chem., **35**, 577 (1963), see [291].
285. Clampitt B.H., J. Polym. Sci., **A-2**, **3**, 671 (1965).
286. Sato T., Takahashi M., J. Appl. Polym. Sci., **13**, 2665 (1969).
287. Zakin J.L., Simha R., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 1455 (1966).
288. Natov M.A., Peeva L.B., Serafinov B.L., Makromol. Chem., **117**, 231 (1968).
289. Barral E.M., Porter R.S., Johnson J.F., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 3061 (1965).
290. Nakajima N., Hamada F., Kolloid. Z., **205** (1), 55 (1965).
291. Kunimura M., Nagasawa T., Hoshino S., Kogyo Kagaku Zasshi, **73**, 1402 (1970).
292. Натов М.А., Пеева Л.Б., Высокомолек. соед., **8**, № 10, 1846 (1966).
293. Barral E.M., Gallegos E.J., J. Polym. Sci., **A-2**, **5**, 113 (1967).
294. Natov M.A., Peeva L.B., Angew. Makromol. Chem., **6**, 144 (1969).
295. Plochocki A.P., Kolloid. Z., **208**, 168 (1966).
296. Horino T., Iwami E., Soen T., Kawai H., Kogyo Kagaku Zasshi, **73**, 1611 (1970).
297. Кабин С.П., Усъяров О.Г., Высокомолек. соед., **2**, 46 (1960).
298. Zelenev Yu.V., Bartenev G.M., Plaste Kautschuk (Leipzig), **17**, 731 (1970).
299. Okamoto T., Takayanagi M., J. Polym. Sci., **C23** (2), 597 (1969).
300. Мартынов М.А., Южин В.М., Малушин А.И., Ткаченко Г.Ф., Пласт. массы, № 10, 6 (1965).
301. Виноградов Е.Л., Курбатова И.В., Мартынов М.А., Сибирякова Н.А., Пласт. массы № 7, 24 (1972).
302. Виноградов Е.Л., Мартынов М.А., Сибирякова Н.А., Курбатова И.В., Высокомолек. соед., **14А**, 1652 (1972).
303. Decroix J.Y., Piloz A., Douillard A., May J.F., Vallet G., Eur. Polym. J., **11**, 625 (1975).
304. Rakula T., Kryszewski M., Grebowicz J., Galeski A., Polym. Jpn. J., **6**, 94 (1974).
305. Яковлев А.Д., Евтюков Н.З., Ткаченко Г.Т., Мартынов М.А., Марей А.И., Высокомолек. соед., **16Б**, 878 (1974).



306. Jarzynska M., Plochocki A., Treszczanwics E., Polimery (Warsaw), 14, 505 (1969).
307. Krozer S., Wajnryb M., Polimery (Warsaw), 7, 367 (1962).
308. Nakamura K., et al., Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., 11, 23 (1968).
309. Кулезнев В. Н., в кн.: «Многокомпонентные полимерные системы», М., Химия, 1974.
310. Seymour R. B., McGee M. L. B., Mod. Plast., 50(1), 98 (1973).
311. Schlueter V., Kunststoffe Plast., 19, 87, 90 (1972).
312. Кербер М. Л., Пласт. массы, № 5, 59 (1971).

## ГЛАВА 22

# СМЕСИ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОН И АНАЛОГИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Дж. Колески

J. V. Koleske, Chemicals and Plastics, Research and Development Department, Union Carbide Corporation, South Charleston, West Virginia

## I. ВВЕДЕНИЕ

Многие полимерные материалы обладают специфическими или уникальными свойствами, например эластомерными свойствами, прозрачностью, жесткостью и другими. Уникальность поли-ε-капролактона проявляется в том, что он способен смешиваться с рядом других полимеров. В этой главе рассмотрена совместимость поли-ε-капролактона, других полилактонов и сополимеров, содержащих поли-ε-капролактон.

### A. Поли-ε-капролактон

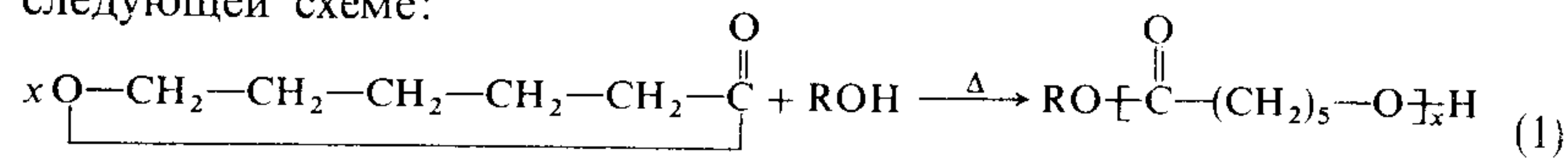
Поли-ε-капролактон (ПКЛ) — частично кристаллический полимер, с относительно низкой температурой плавления, составляющей 60°C. Фирма Union Carbide поставляет этот полимер трех молекулярных весов. Один из них, марки ПКЛ-700, представляет собой вязкий, способный к деформации полимер с молекулярным весом около 40 000. Два других полимера — марок ПКЛ-300 и ПКЛ-150 — имеют молекулярный вес соответственно 10 000 и 5000 и являются жесткими хрупкими полимерами. Низкомолекулярные олигомеры ( $\bar{M}_n \approx 300 - 3000$ ) также производят в промышленных масштабах, однако их используют в основном как удлинители полиуретанов и не применяют в качестве компонентов смесей. С уменьшением молекулярного веса заметное влияние на совместимость начинает оказывать число концевых групп. В связи с этим основное внимание в этой главе обращено на полимер марки ПКЛ-700.

#### 1. Полимеризация

а. Линейный и разветвленный гомополимеры. Поли-ε-капролактон получают полимеризацией ε-капролактона [1]. В присутствии инициатора, содержащего активный атом водорода, эфирный цикл раскрывается



по следующей схеме:



Образование полимера не сопровождается выделением каких-либо побочных продуктов, и потому эта реакция относится к категории реакций гетероциклической полимеризации. Хотя полимеризация может протекать и без катализатора, катализаторы типа октаноатов двухвалентного олова в значительной мере способствуют протеканию реакции. Если в качестве инициатора используется диол, то синтезирующийся полимер содержит концевые гидроксильные группы. Если же инициатором является вода, то образуются как карбоксильные, так и гидроксильные концевые группы. Разветвленные полимеры могут быть получены при использовании в качестве катализаторов триолов, тетраолов и т.д. Можно рассмотреть и другие примеры, однако приведенных вполне достаточно для иллюстрации химической структуры полимеров. Полимер ПКЛ-700 имеет гидроксильные концевые группы.

**б. Привитые сополимеры.** Привитые полимеры получают из полимеров с необходимой функциональностью. В недавно проведенном исследовании [2] описаны полимеры, основная цепь которых представляет собой стирол-β-оксиэтилметакрилат (22,5:0,5), и к ней привито 77% ε-капролактона. Привитые цепи в таком полимере представляют собой поли-ε-капролактон с концевыми гидроксильными группами. Поли-ε-капролактон может быть использован и в качестве основной цепи полимера, к которой прививают такие мономеры, как акриловая кислота, акрилонитрил или стирол [3].

**в. Блок-сополимеры.** Блок-сополимеры типа АВА поли-ε-капролактон—полиалкиленоксид—поли-ε-капролактон были получены [4–6] с использованием в качестве инициатора низкомолекулярных алкиленоксидных полимеров с гидроксильными концевыми группами. Блок-сополимеры типа (АВ)<sub>n</sub>, содержащие ε-капролактон и этиленоксид, синтезировали последовательным введением мономеров в процессе полимеризации [7]. Известны также блок-сополимеры ПКЛ с полиэтилентерефталатом [8], бутадиенстиролом [9] и силоксаном [10].

## 2. Физические свойства

**а. Кристаллическая структура.** Кристаллическая структура ПКЛ исследована Биттигером и др. [11]. Они установили, что этот полимер кристаллизуется с образованием орторомбической решетки и макромолекулы в кристаллическом состоянии характеризуются вытянутой зигзагообразной конформацией. Кристаллическая структура ПКЛ подобна кристаллической структуре полиэтилена, причем параметры *a* и *b* решетки у них почти идентичны. Естественно, что расстояние вдоль оси *c* в ПКЛ значительно больше, чем в полиэтилене. Большое различие

в температурах плавления этих полимеров (63°C для ПКЛ и 136°C для полиэтилена) обусловлено энтропийными эффектами. Поли-ε-капролактон обладает большей свободой вращения вокруг основной цепи, и это приводит к более высокой энтропии плавления по сравнению с полиэтиленом. Этот эффект достаточно велик и превосходит повышенную полярность полилактона. Обычно степень кристалличности ПКЛ находится на уровне 50% [12].

**б. Свойства растворов.** Поли-ε-капролактон растворяется во многих растворителях, таких, как бензол, толуол, метилхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, тетрагидрофуран, циклогексанон, дигидропиран и 2-нитропропан. При нагревании он растворяется в метилэтилкетоне, диметилформамиде, ацетоне и этилацетате, однако после недельного пребывания при комнатной температуре в них происходит фазовое разделение.

Таблица 22.1

Константы уравнения  $[\eta] = KM^a$  для поликапролактона в различных растворителях<sup>а</sup>

Растворитель	$K \cdot 10^5$	$a$	Мол. вес	Литература
Бензол	9,94	0,82	Средневесовой	13
Бензол	12,5	0,82	Среднечисловой	15
Хлороформ	4,59	0,91	Средневесовой	16
Диметилформамид	19,1	0,73	Средневесовой	13
Пиридин	5,15	0,86	Средневесовой	16

<sup>а</sup> Все данные для 30°C;  $[\eta]$  в дл/г.

Исследовались гидродинамические свойства ПКЛ и невозмущенные размеры макромолекул [13, 14]. В табл. 22.1 приведены значения констант Марка—Хаувинка для ПКЛ в различных растворителях. Поскольку приведенную вязкость при концентрации 0,2 г/дл определить легко, были получены следующие соотношения [16]:

$$(\eta_{уд}/c)_{c=0,2} = 3,21 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0,93}, \quad \text{бензол, } 30^\circ\text{C}, \quad (2)$$

$$(\eta_{уд}/c)_{c=0,2} = 8,33 \cdot 10^{-6} \bar{M}_w^{1,08}, \quad \text{хлороформ, } 30^\circ\text{C}. \quad (3)$$

Эти выражения можно использовать для приближенного определения  $\bar{M}_w$  на основании одного измерения. Свойства растворов этого полимера в θ-точке описываются следующим выражением:

$$[\eta]_\theta = 1,1 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0,5}. \quad (4)$$

**в. Физические свойства.** Как уже отмечалось выше, ПКЛ высокого молекулярного веса представляет собой вязкий полимер с умеренной температурой плавления. Типичные физические свойства ПКЛ приве-



дены в табл. 22.2. Интересно отметить, что объемное сопротивление ПКЛ примерно на четыре порядка величины меньше, чем у большинства полимеров. По этому показателю ПКЛ сравним с фенолформальдегидными полимерами и с нитроцеллюлозой. Еще одним фактором, играющим важную роль при смешении ПКЛ с другими полимерами, является различие в температурах стеклования аморфного и частично

Таблица 22.2

Физические свойства поликапролактона<sup>а</sup> при комнатной температуре [1]

Модуль при 1%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	3500
Напряжение текучести (ориентационной вытяжки), кГ/см <sup>2</sup>	112
Удлинение, %	750
Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	245
Температура плавления [11], °С	63
Температура стеклования (1 Гц), К	
частично кристаллический [17, 18]	213
аморфный [17]	202
Объемное сопротивление (23°С, относ. влажности 50%), Ом/см	$4,76 \cdot 10^{11}$

<sup>а</sup>  $\bar{M}_w \approx 40\,000$  или больше.

кристаллического полимера. Было проведено детальное исследование влияния степени кристалличности на температуру стеклования ПКЛ [17, 18]. При расчетах  $T_{ст}$  совместимых смесей на основе соотношений Фокса [19] или Гордона и Тэйлора [20] необходимо использовать значение температуры стеклования аморфного ПКЛ, равное 202 К.

## Б. Определение совместимости

В начале этой главы указывалось, что ПКЛ обладает уникальной способностью смешиваться с другими полимерами в широкой области составов. Образующиеся в результате такого смешения материалы обладают разнообразными полезными свойствами. Проведенные исследования позволили установить, что при смешении ПКЛ с другими полимерами могут образовываться три типа смесей: а) действительно совместимые смеси, б) механически совместимые смеси и в) «кристаллические» смеси.

### 1. Действительно совместимые смеси

Определение понятия «совместимая смесь полимеров» дано в гл. 5 тома 1. В соответствии с этим определением смеси ПКЛ с другими полимерами считаются совместимыми, если они характеризуются одной

температурой стеклования, находящейся между температурами стеклования компонентов. Действительно,  $T_{ст}$  такой смеси будет зависеть от содержания каждого из компонентов.

### 2. Механически совместимые смеси

Несовместимые смеси полимеров характеризуются более чем одной температурой стеклования. В таких смесях обнаруживается температура стеклования, характерная для каждого из компонентов. В соответствии с этим определением механически совместимые смеси являются в действительности несовместимыми. Однако механические свойства таких смесей не соответствуют свойствам, которых можно ожидать для несовместимой смеси. Для механически совместимых смесей не наблюдается сильного изменения свойств и часто происходит улучшение каких-то определенных характеристик.

### 3. «Кристаллические» смеси

При смешении поликапролактона с другими кристаллическими полимерами образуются «кристаллические» смеси. При этом степень кристалличности не только не уменьшается, но во многих случаях возрастает и в смеси появляются дополнительные взаимодействия компонентов.

## II. СМЕСИ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА С ДРУГИМИ ПОЛИМЕРАМИ

### А. Совместимые смеси

Хорошо известно, что получить совместимую смесь полимеров трудно. Для достижения совместимости величина  $\Delta G$  в выражении  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  должна быть отрицательной. Хотя изменение энтропии при смешении положительно и потому способствует совместимости, однако оно очень невелико из-за малого числа макромолекул в смеси. Кроме того, смешение обычно является эндотермическим процессом, и изменение энтальпии положительно, что не способствует совместимости. Эти аргументы привели Флори [21] к заключению, что «наблюдаемая несовместимость химически разнородных полимеров является правилом, а совместимость — исключением». Как будет показано ниже, ПКЛ совместим с рядом химически разнородных полимеров, и, таким образом, он характеризуется уникальной способностью к смешению с другими полимерами.

#### 1. Поливинилхлорид [17]

Смеси поли-ε-капролактона с поливинилхлоридом (ПВХ) легко приготовить методом горячего смешения. Такие композиции дают гибкие



прозрачные, пластифицированные материалы (гл. 17). ПВХ эффективно снижает степень кристалличности ПКЛ. Таким образом, смеси двух жестких полимеров образуют мягкие пластичные материалы. Однако при содержании ПКЛ выше 30% смеси становятся полупрозрачными

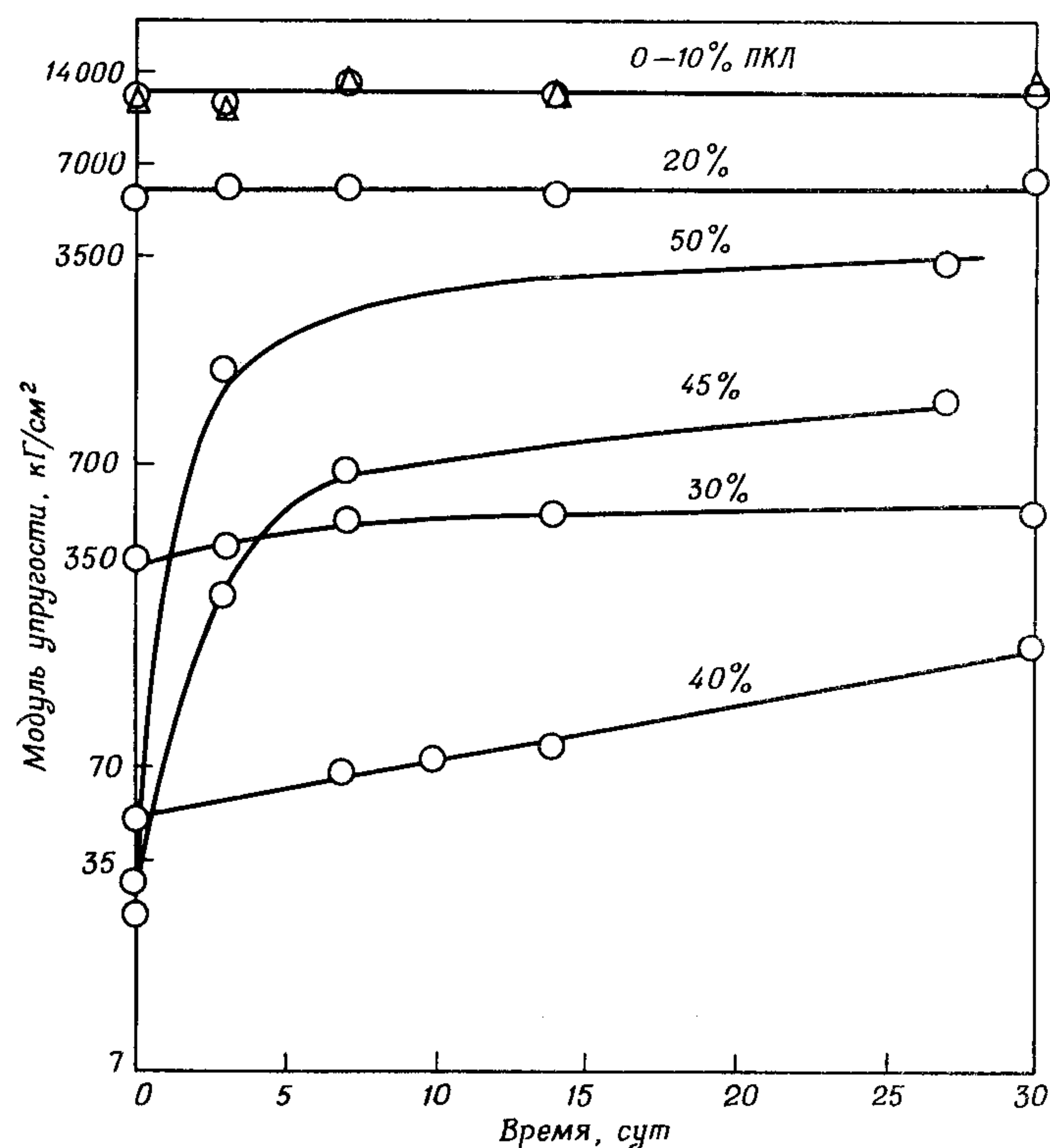


Рис. 22.1. Зависимость модуля упругости от времени выдерживания смеси поливинилхлорида с поли-ε-капролактоном [17].

и более жесткими вследствие протекающей во времени кристаллизации ПКЛ. Этот эффект зависит от состава смеси. Приведенные на рис. 22.1 зависимости показывают изменение модуля упругости для смесей ПКЛ—ПВХ со временем. Из этих зависимостей видно, что изменения в смеси, содержащей 40% ПКЛ, начинают проявляться лишь через несколько недель, а в смесях с меньшим содержанием ПКЛ эти изменения существенно меньше или отсутствуют вообще. При увеличении содержания ПКЛ в смеси выше 40% кристаллизация протекает быстрее. Действительно, для получения прозрачного материала из смесей, содержащих 80% и более ПКЛ, необходимо проводить закалку в жидком азоте. Как видно из данных, приведенных на рис. 22.2, такие смеси остаются

совместимыми лишь в пределах времени измерений. При температурах выше температуры стеклования ПКЛ начинает резко кристаллизироваться, как это следует из возрастания модуля смеси ПКЛ—ПВХ состава

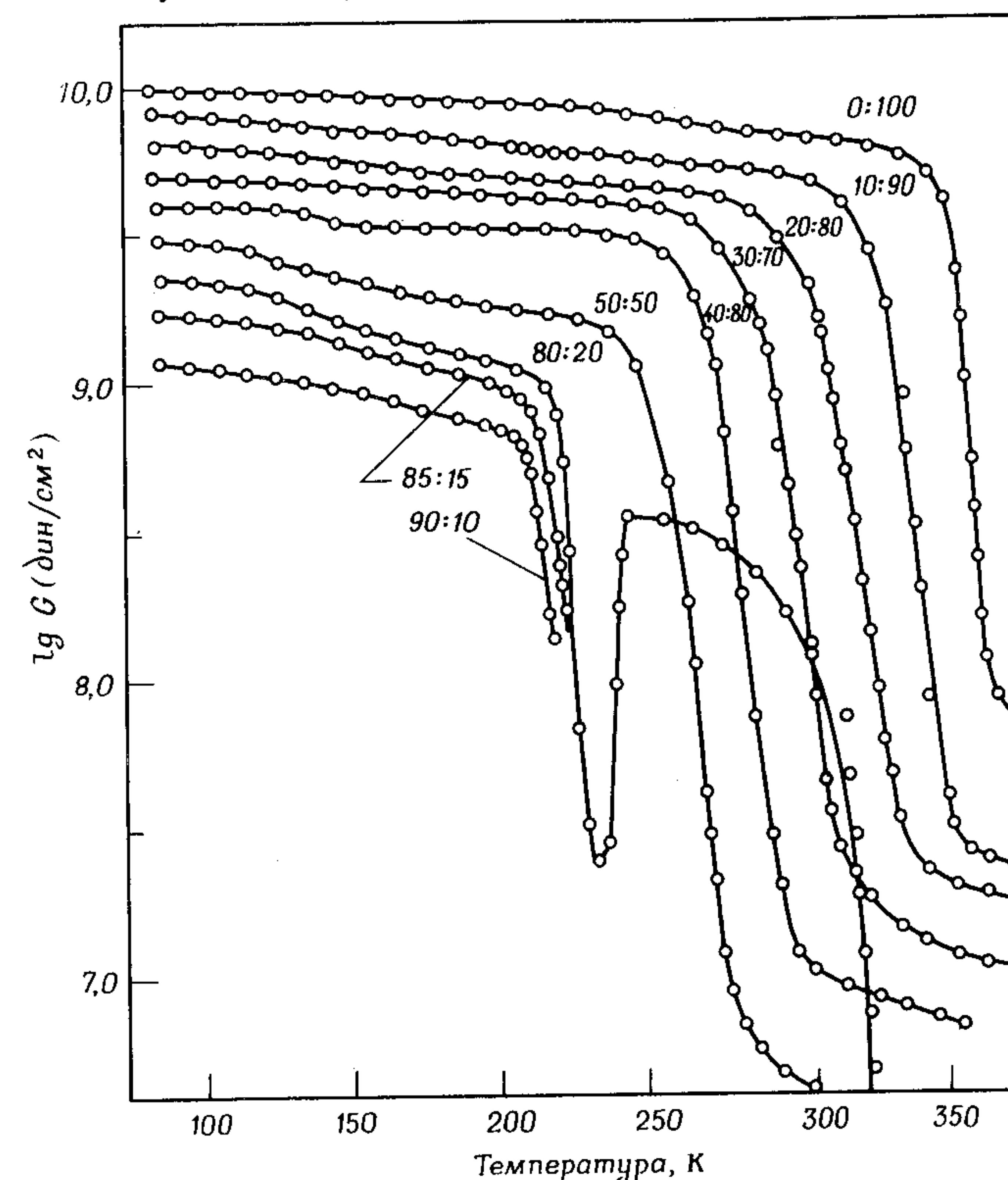


Рис. 22.2. Температурная зависимость модуля сдвига смесей поливинилхлорид—поли-ε-капролактон [17].

Для наглядности все кривые (за исключением кривой для ПВХ) смещены вертикально относительно друг друга примерно на 0,1 логарифмической единицы.

80:20. Аналогичные результаты были получены Шуром и Рэнби [22] при исследовании газопроницаемости смесей ПКЛ—ПВХ.

Величина  $T_{ст}$  аморфного ПКЛ, полученная экстраполяцией значений  $T_{ст}$  этих смесей по методике Гордона—Тэйлора [20], составляет 202 К. Это на 16° ниже значения температуры стеклования полимера, выдержанного при комнатной температуре, и на 11° ниже температуры стеклования полимера, полученного закалкой расплава в жидком азоте.

Робисон [23] исследовал кинетику кристаллизации ПКЛ в смеси с ПВХ. В полном соответствии с приведенными выше результатами он установил, что как скорость кристаллизации, так и индукционный пе-



риод кристаллизации сильно зависят от концентрации компонентов. Процесс кристаллизации протекает в две стадии. Путем измерения изменений модуля в зависимости от логарифма времени он установил, что и для стадии, контролируемой зародышеобразованием, и для стадии, контролируемой диффузией, наблюдаются линейные области изменения модуля. Для области, контролируемой зародышеобразованием, скорость изменения модуля выше, чем для диффузионной области.

Таблица 22.3

Свойства ПВХ<sup>а</sup>, пластифицированного сополимером поли-ε-капролактон—полиэтиленоксид состава 86:14 [26]

Свойства	Показатели свойств при содержании сополимера		Метод ASTM
	33 вес. %	44 вес. %	
Твердость (дюрометр D)	91	79	D-1706
Температура хрупкости, °C	−18	−36	D-746
Модуль при 1%-ном удлинении (25°C), кГ/см <sup>2</sup>	280	63	—
Набухание (60°C, относ. влажность 100%, 2 недели)	Нет	Нет	—
Экстракция водой (24 ч, 70°C), %	1,2	1,3	D-1203
Экстракция маслом (50°C), %	Нет	Нет	D-1203
T <sub>4</sub> , температура, при которой модуль равен 700 кГ/см <sup>2</sup> , °C	20	2	D-1043

<sup>а</sup> Стабилизирован добавкой 1% ван стай НТ.

Проводились исследования [24] композиций ПКЛ—ПВХ, сшитых под действием электронов. В таких композициях наблюдалось повышенное содержание геля, и они обладали улучшенными механическими свойствами.

Сополимеры полиэтиленоксид—поли-ε-капролактон также образуют совместимые смеси с ПВХ [25]. Такие смеси обладают хорошей ударопрочностью при низких температурах, прекрасной устойчивостью и низкой летучестью, гибкостью при температуре ниже 0°C и хорошим цветом. Типичные свойства таких композиций приведены в табл. 22.3.

## 2. Полиоксиэфир

Смеси ПКЛ с полиоксиэфиром [1], получаемым на основе бисфенола А и эпихлоргидрина (выпускает фирма Union Carbide под маркой «фенокси»), также являются совместимыми системами. Как видно из рис. 22.3, температура стеклования этих смесей хорошо описывается уравнением Фокса [19]

$$\frac{1}{T_{ст1,2}} = \frac{W_1}{T_{ст1}} + \frac{W_2}{T_{ст2}}, \quad (5)$$

если в качестве температуры стеклования ПКЛ принято значение 202 К, а в качестве температуры стеклования фенокси 376 К. Несмотря на то что эти смеси являются действительно совместимыми системами, необ-

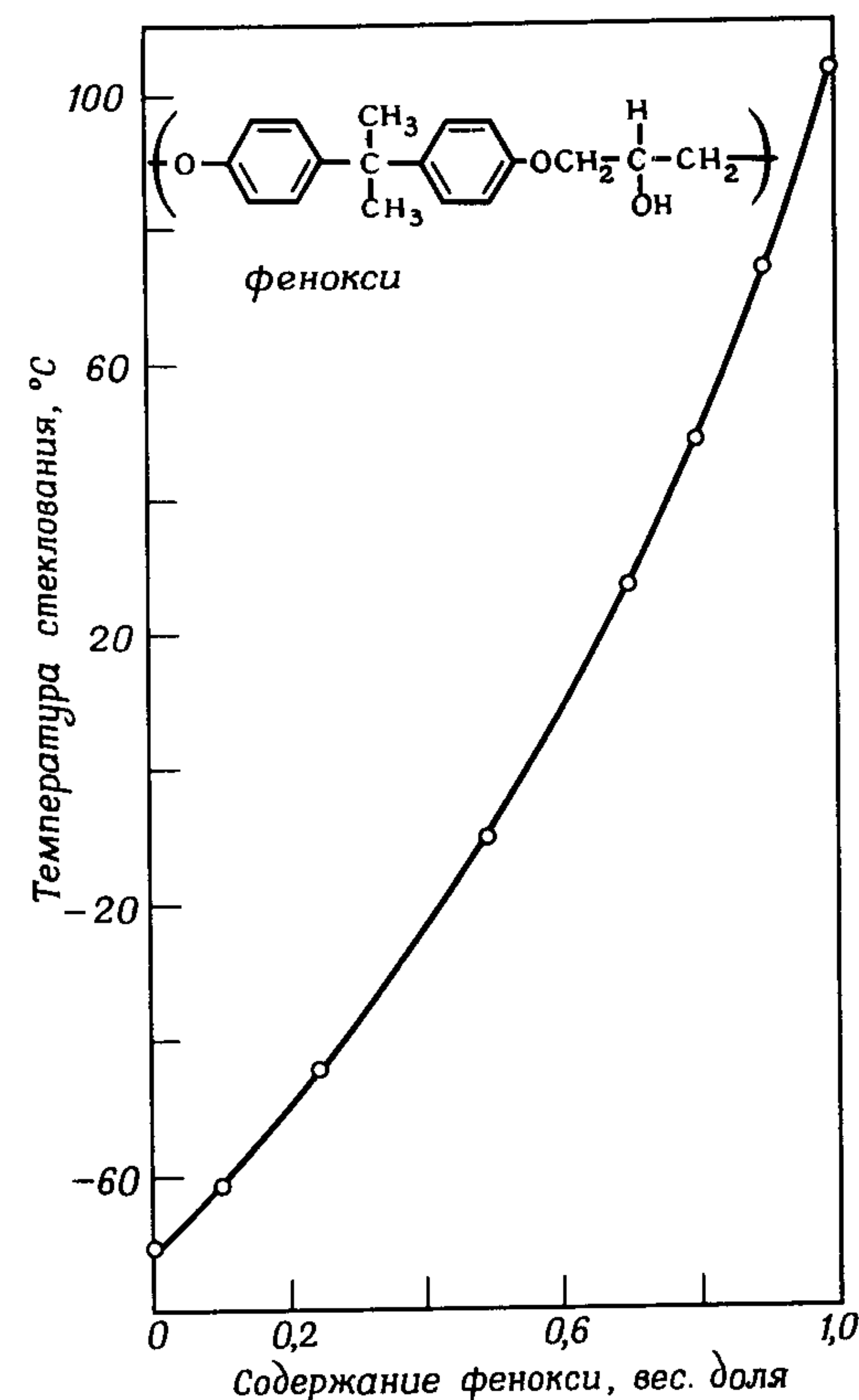


Рис. 22.3. Зависимость температуры стеклования, определенной на основании величины  $G''$ , от содержания фенокси [1].

ходимо отметить, что после выдерживания при комнатной температуре смесей, содержащих больше 50% ПКЛ, их модуль и температура стеклования возрастают вследствие кристаллизации ПКЛ.

## 3. Производные целлюлозы

Поли-ε-капролактон служит полимерным пластификатором нитроцеллюлозы [1]. Поведение этих смесей оказывается довольно сложным вследствие влияния кристалличности [27]. Пластифицирующий эффект в таких системах четко проявляется при рассмотрении зависимости удлинения от состава композиции, приведенной на рис. 22.4. При увеличении содержания ПКЛ в смеси значения  $T_{ст}$ , определенные по данным  $G''$  и механических потерь, снижаются. Однако различие в величине  $T_{ст}$ ,



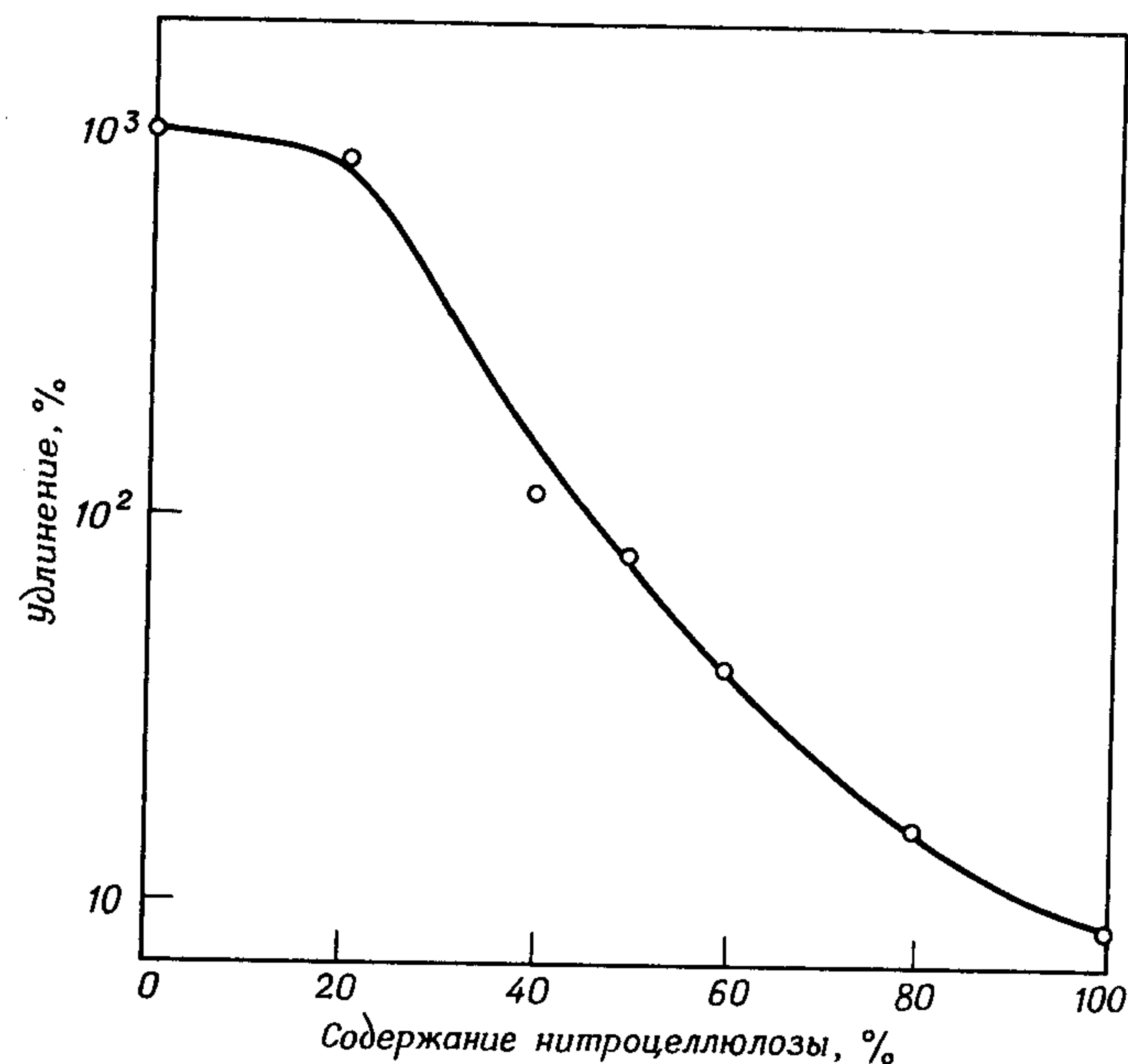


Рис. 22.4. Зависимость удлинения смеси нитроцеллюлоза — поли-ε-капролактон от содержания нитроцеллюлозы (нитроцеллюлоза 1/2 sec. 11% азота, степень замещения 2,0) [1].

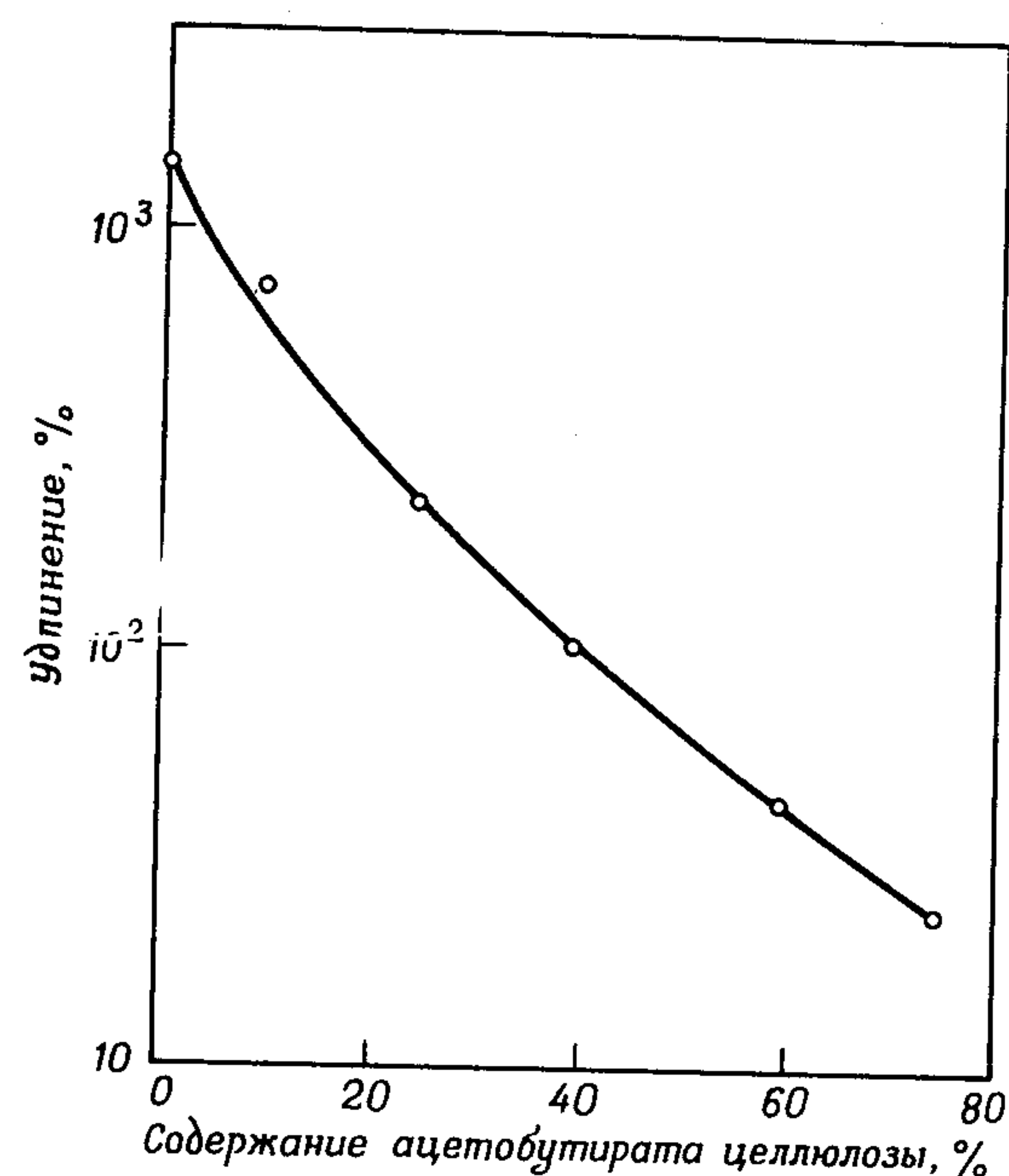


Рис. 22.5. Зависимость удлинения смесей ацетобутират целлюлозы — поли-ε-капролактон от содержания эфира целлюлозы.

определенной на основании этих двух параметров, составляло несколько градусов только при очень малом содержании ПКЛ. При содержании ПКЛ на уровне 50% различие между температурами стеклования, определенными по данным этих двух характеристик, возрастает до 32°. Было высказано предположение, что это необычное поведение обусловлено кристалличностью нитроцеллюлозы.

Зависимость удлинения от содержания ацетобутирата целлюлозы для смесей ее с ПКЛ приведена на рис. 22.5. Эти смеси представляют собой прозрачные нехрупкие материалы. Хотя прямые измерения температуры стеклования не проводились, эти характеристики, а также общий вид материалов позволяют с большой вероятностью считать, что данные полимеры образуют совместимые смеси.

#### 4. Полиэпихлоргидрин

Полиэпихлоргидрин [1] также совместим с ПКЛ. При больших содержаниях ПКЛ в процессе выдерживания при комнатной температуре происходит фазовое разделение, однако при содержаниях ПКЛ ниже 30% смеси устойчивы в течение достаточно длительного времени. Влияние времени хранения на свойства смесей демонстрируют данные табл. 22.4. Рассчитанные значения температуры стеклования хорошо со-

Таблица 22.4

Температура стеклования смесей полиэпихлоргидрин — поликапролактон [1]		
Содержание ПКЛ, %	T <sub>ст</sub> , °C	
	эксп. по G''	рассч. <sup>а</sup> по уравнению (5)
Без термообработки		
0	-15	—
10	-23	-22
50	-42	-47
90	-52	-57
Выдержан в течение 10 сут при комнатной температуре		
0	-15	—
10	-23	—
50	-30	—

<sup>а</sup> Для ПКЛ T<sub>ст1,2</sub> = 202 K.

впадают с определенными экспериментально величинами для образцов, исследованных сразу же после их приготовления. Однако для смесей состава 50:50, пролежавших при комнатной температуре в течение 10 сут, наблюдается заметное изменение температуры стеклования, в то время как для смеси состава 90:10 изменений в температуре стеклова-



ния после такой же обработки не обнаружено. В процессе выдерживания смесь, содержащая 50% ПКЛ, становится полупрозрачной. Поскольку при прогреве смеси до температуры примерно 60°C она опять становится прозрачной, частичную потерю прозрачности можно объяснить кристаллизацией ПКЛ.

### 5. Пентон

Поли-ε-капролактон образует совместимые смеси с пентоном (хлорированный полиэфир фирмы Hercules). На рис. 22.6 сравниваются факторы механических потерь смеси этих двух полимеров с фактором механических потерь чистого пентона. Появление одного релаксационного максимума в смеси отвечает критерию совместимости. Зависимость температуры стеклования, определенной на основании величины  $G''$  [17], от состава смеси приведена на рис. 22.7. Эта зависимость хорошо описывается уравнением (5), представленным на рисунке сплошной кривой, что также свидетельствует о совместимости этой системы. Прочностные характеристики образцов, полученных из таких смесей литьем

Таблица 22.5

Механические свойства<sup>a</sup> смеси пентон—поликапролактон [29]

Свойства	Показатели свойств при содержании ПКЛ			
	0%	10%	50%	75%
Модуль при 1%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	6150	4900	2400	2100
Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	217	260	260	365
Удлинение, %	105	120	1000	1800
Энергия разрушения, кГ/см <sup>3</sup>	65	65	432	720

<sup>a</sup> Скорость растяжения при измерениях 100%/мин.

под давлением, указаны в табл. 22.5. Из этих результатов видно, что ПКЛ является пластификатором для пентона и увеличение содержания ПКЛ в смеси приводит к материалам, устойчивым к ударным нагрузкам.

### 6. Сополимеры стирола с акрилонитрилом

Исследовались смеси ПКЛ и сополимера стирола с акрилонитрилом [30]. Зависимость релаксационного максимума для модуля потерь от состава смеси хорошо описывается уравнением (5). Однако в этом случае экспериментальные данные хорошо согласовывались между собой лишь при условии, что в качестве  $T_{ст}$  ПКЛ была принята температура 213 К. Причины такого поведения остаются невыясненными.

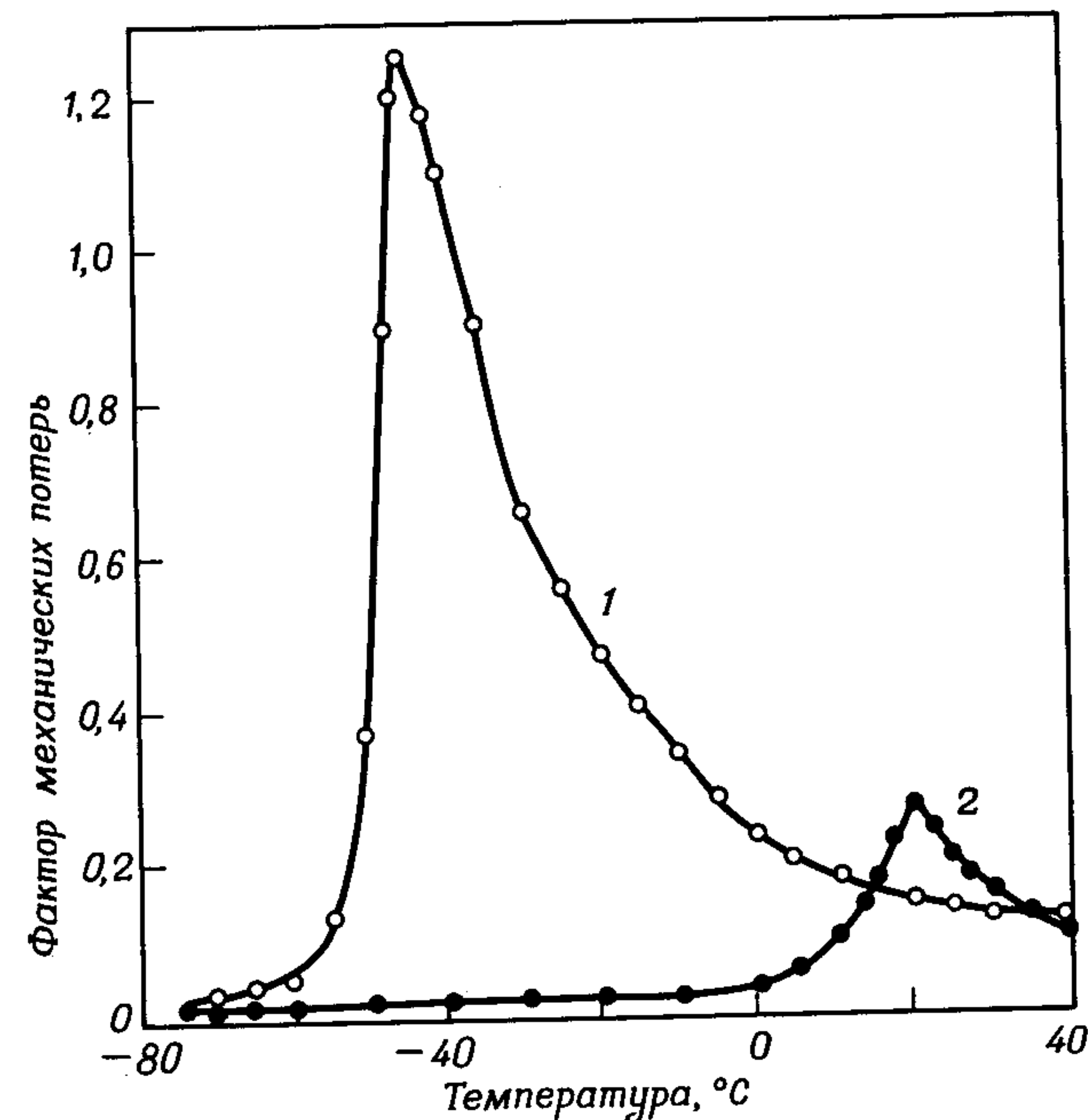
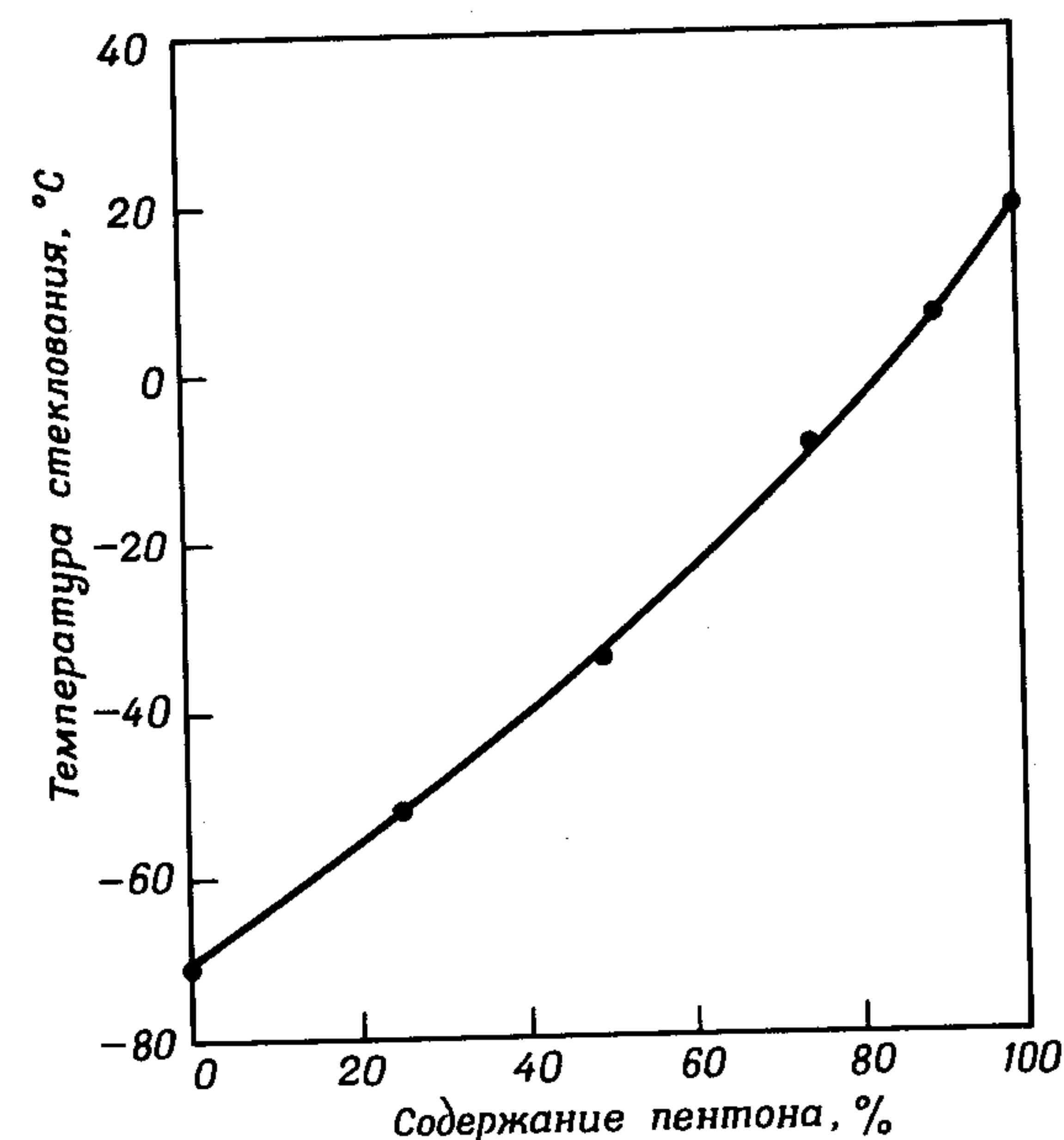


Рис. 22.6. Температурная зависимость фактора механических потерь.

1 — смесь ПКЛ—пентон (75 : 25); 2 — пентон.

Рис. 22.7. Зависимость температуры стеклования, определенной по данным  $G''$ , от состава смеси пентон—поли-ε-капролактон [16].



## Б. Механически совместимые смеси

### 1. Поливинилацетат

Динамические механические свойства механически совместимых смесей ПКЛ и поливинилацетата описаны в работе [1]. Для этих смесей характерно существование двух температур стеклования, соответствующих температурам стеклования компонентов. Данные, приведенные в табл. 22.6, показывают, что механические свойства этих смесей радикально не изменяются. ПКЛ действует, по-видимому, на поливинилацетат как пластификатор.

Таблица 22.6

Механические свойства<sup>а</sup> смесей ПКЛ—поливинилацетат

Свойства	Показатели свойств при содержании ПКЛ				
	0%	10%	30%	50%	90%
Модуль при 1%-ном удлинении, кГ/см	14 000	12 600	4900	1500	1500
Напряжение текучести (ориентационной вытяжки), кГ/см <sup>2</sup>	—	370	230	105	110
Удлинение, %	8	9	680	1270	1200
Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	365	340	225	240	420

<sup>а</sup> Скорость растяжения при измерениях 100%/мин.

Таблица 22.7

Механические свойства<sup>а</sup> смесей ПКЛ—полистирол

Свойства	Показатели свойств при содержании ПКЛ			
	0%	10%	50%	90%
Модуль при 1%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	15 000	13 000	7350	2240
Напряжение текучести (ориентационной вытяжки), кГ/см <sup>2</sup>	—	400	250	133
Удлинение, %	4	10	35	1200
Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	405	380	260	427

<sup>а</sup> Скорость растяжения при измерениях 100%/мин.

### 2. Полистирол

Динамические механические свойства смесей ПКЛ—полистирол приведены на рис. 22.8. Наличие релаксационных максимумов в области температур  $-60^{\circ}\text{C}$  и  $+100^{\circ}\text{C}$  свидетельствует о несовместимости компонентов. Плечо, появляющееся в смеси, которая содержит 90% ПКЛ,

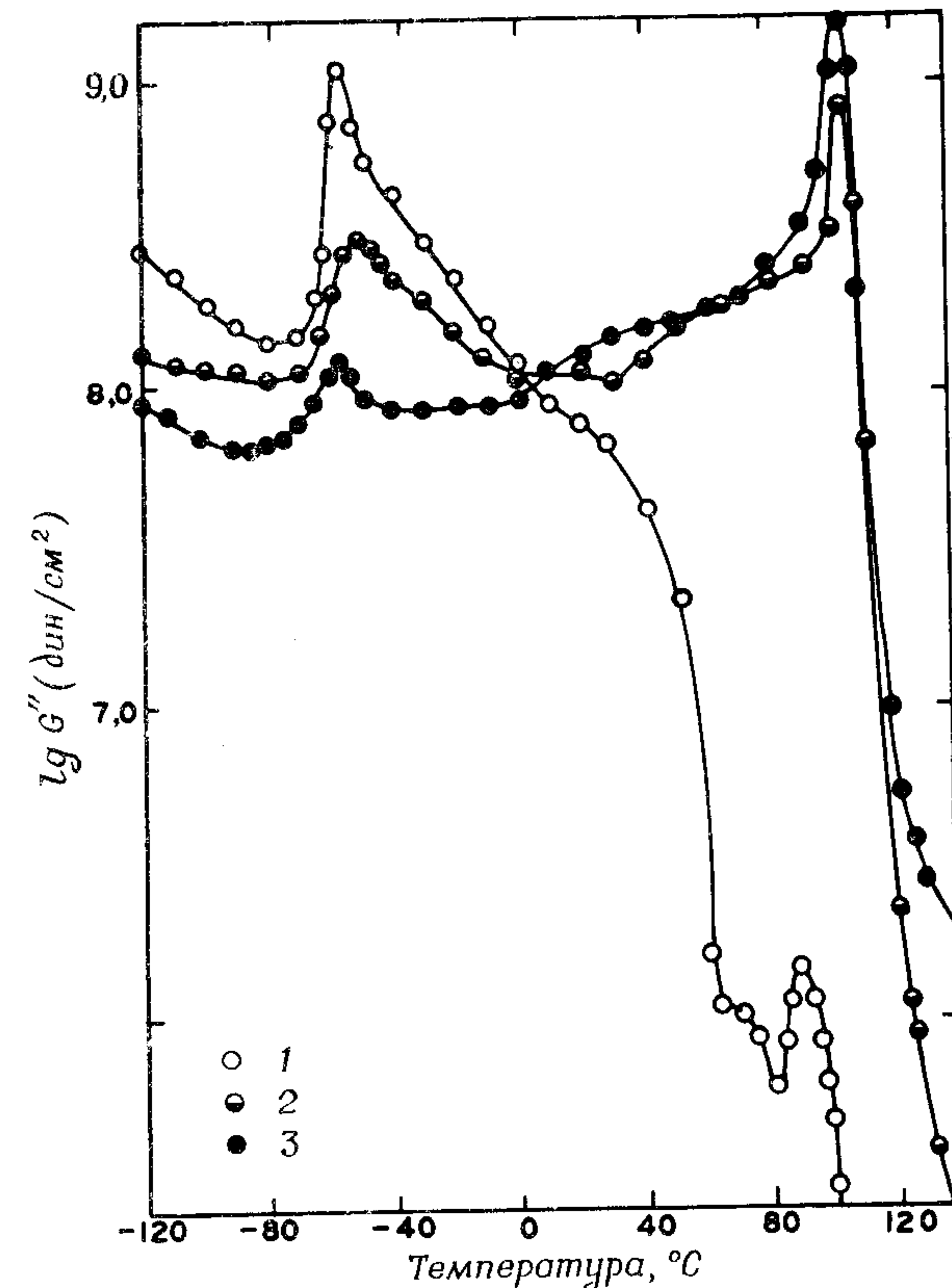


Рис. 22.8. Температурная зависимость модуля потерь при сдвиге для механически совместимых смесей ПКЛ и полистирола.

Состав смеси ПКЛ—ПС: 1) 90:10; 2) 50:50; 3) 10:90.

соответствует плавлению поликапролактона. Для других смесей этот эффект не наблюдается. Небольшой пик в области  $85^{\circ}\text{C}$  в этой смеси относится к полистиролу. Поскольку этот пик смещен в область более низких температур, то, по-видимому, выше температуры плавления ПКЛ он в некоторой степени совмещается с полистиролом. Прочностные свойства этих смесей приведены в табл. 22.7. Из данных этой таблицы видно, что смеси имеют хорошие механические свойства, несмотря на отсутствие совместимости.

тат как пластификатор. При увеличении содержания ПКЛ в таких смесях они превращаются из слегка помутневших в непрозрачные системы. Поскольку характерные для гомополимеров в области температур стеклования максимумы потерь не сливаются в один максимум в смеси, можно сделать вывод, что размер доменов в гомополимерах больше, чем размер доменов в механически совместимой смеси, составляющей 10—30 Å [31].



## 3. Другие полимеры

Данные для смесей с полиметилметакрилатом близки к тем, которые получены для смесей с полистиролом и поливинилацетатом. При исследовании динамических механических свойств проявляются две температуры стеклования, соответствующие исходным гомополимерам. Механические свойства таких смесей приведены в табл. 22.8. И в этом случае при увеличении содержания ПКЛ в смеси последние превращаются из слегка помутневших в непрозрачные.

Таблица 22.8

Механические свойства<sup>a</sup> смесей ПКЛ — полиметилметакрилат

Содержание ПКЛ, %	Модуль при 1%-ном удлинении, кг/см <sup>2</sup>	Напряжение текучести, кг/см <sup>2</sup>	Удлинение, %	Прочность, кг/см <sup>2</sup>
0	14 000	—	5	530
10	12 100	—	7	510
20	10 100	470	14	392
30	9 100	350	32	315
40	7 300	300	125	287
50	5 530	245	510	300
90	2 310	112	1350	308

Скорость растяжения при измерениях 100%/мин.

Механическая совместимость наблюдалась также при смешении ПКЛ с поливинилбутиралем, поливинилалкилэфирами, полисульфоном, поликарбонатами, а также натуральным и синтетическим каучуками. Смесей с поливинилбутиралем остаются прозрачными, стойкими к ударным нагрузкам и жесткими вплоть до содержания ПКЛ 30%. Температура стеклования смесей при таком содержании ПКЛ мало отличается от температуры стеклования поливинилбутирала, составляющей 60°C.

Исходя из данных по совместимости ПКЛ с другими полимерами, можно было надеяться, что он будет совместим с поли-ε-метил-ε-капролактоном. Однако проведенное недавно исследование [32] показало, что эти два полимера во всей области составов несовместимы. Этот пример показывает, что между совместимостью двух полимеров и химической структурой их мономеров не существует очевидной взаимосвязи. Для достижения действительной совместимости, по-видимому, необходимо тщательно сбалансированное молекулярное взаимодействие между компонентами.

## В. Смесей поли-ε-капролактона с другими кристаллическими полимерами

## 1. Полиэтилен

При смешении ПКЛ с полиэтиленом и полипропиленом наблюдается определенное взаимодействие между кристаллами компонентов. В смеси ПКЛ с полиэтиленом низкой плотности состава 90:10 ПКЛ оказывает влияние только на α-процесс релаксации в полиэтилене [1]. Так как этот релаксационный процесс, связанный с колебательными или реориентационными движениями в кристаллах полиэтилена, смещается в область более высоких температур, очевидно, что движения кристаллитов затруднены. В проведенном ранее исследовании [33] этих смесей рентгеноструктурным методом было высказано предположение, что в этих системах возможна совместная кристаллизация компонентов. В общем случае установлено, что степень кристалличности уменьшается очень незначительно, а в отдельных случаях она даже увеличивается, если полимеры хорошо смешаны между собой. Однако, поскольку рентгенограммы этих двух полимеров очень близки между собой, явление сокристаллизации нельзя считать доказанным. Эдвардс и Филлипс [34] привели дополнительные доказательства сокристаллизации ПКЛ и полиэтилена, основанные на изучении гидродинамически индуцированной кристаллизации этих двух полимеров из раствора. Однако этот вопрос до сих пор остается нерешенным. В другом исследовании [35] этих композиций установлено, что в результате эпитаксиальной кристаллизации ПКЛ на полиэтилене степень кристалличности возрастает. Кроме того, значение показателя Авраами (~1,0) свидетельствует о том, что фибриллярные ламели ПКЛ растут перпендикулярно поверхности полиэтилена.

## 2. Полипропилен

В хорошо перемешанной смеси полипропилена и ПКЛ наблюдается четко выраженное изменение интенсивности определенных рефлексов на рентгенограммах, что свидетельствует о необычной ассоциации в кристаллическом состоянии [34]. Происходящие изменения видны из рентгенограмм, приведенных на рис. 22.9 [36]. Соотношение интенсивностей рефлексов 110–200 в ПКЛ составляет 3/1. В полипропилене рефлекс 200 отсутствует. Для смеси ПП — ПКЛ состава 80:20 интенсивность рефлекса 110 сильно уменьшена, причем степень этого снижения значительно больше, чем можно было бы ожидать в предположении простого эффекта разбавления. Интенсивность рефлекса 200 для ПКЛ в смеси оказывается удивительно большой. Соотношение интенсивностей рефлексов 110–200 в смеси составляет 1/4 по сравнению с соотношением 3/1, характерным для чистого ПКЛ. Это неожиданное соотношение интенсивностей рефлексов в смеси сопровождается небольшим (~0,5%) сокращением параметра *b* решетки полипропилена. На рентгенограм-



мах сильно ориентированных образцов смесей, например штапельном волокне и вытянутом шелке, на первой слоевой линии появляется сильный рефлекс, соответствующий рефлексу 001 в полипропилене.

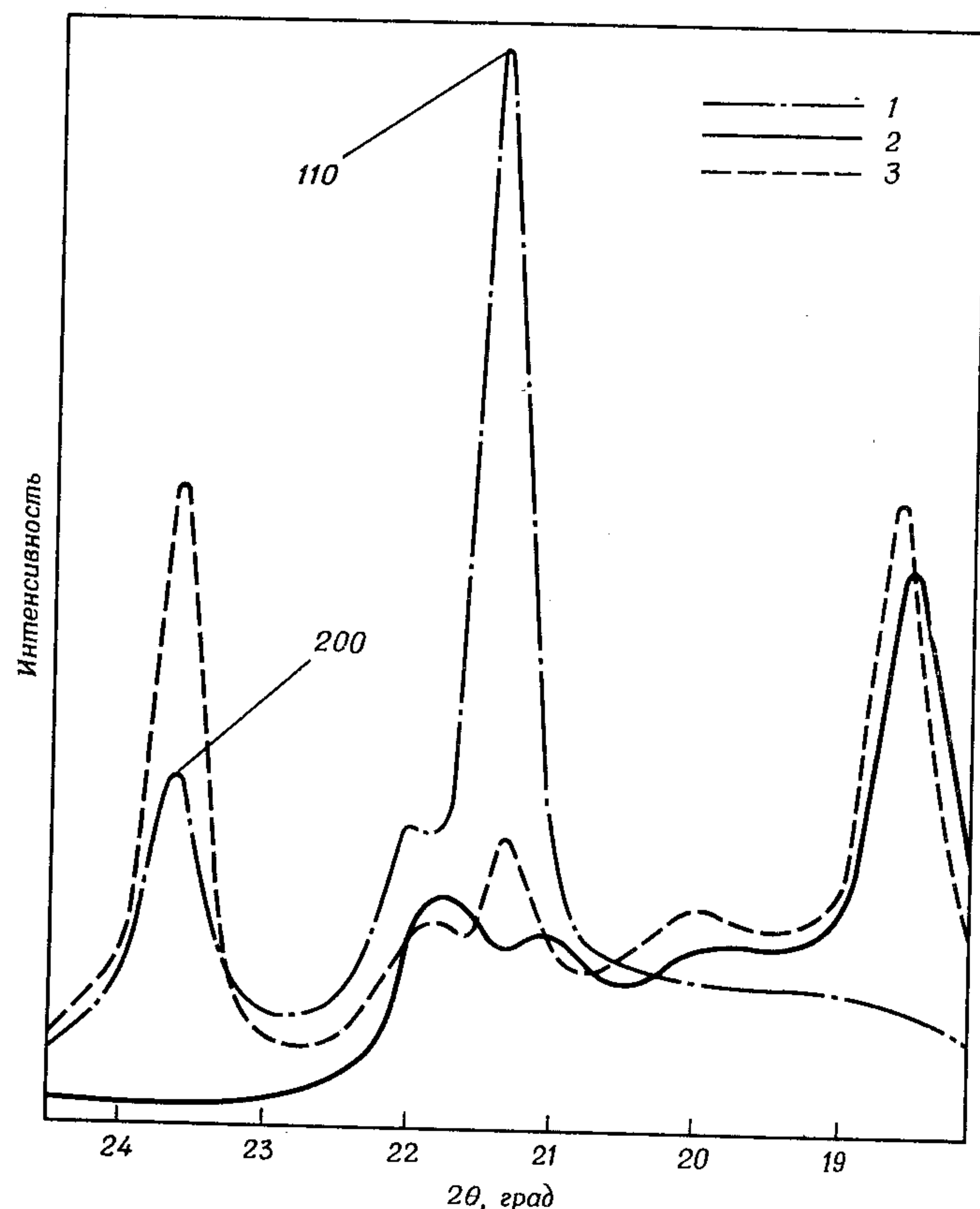


Рис. 22.9. Рентгеновские дифрактограммы ПКЛ (1), полипропилена (2) и смеси ПП—ПКЛ (3) состава 80:20 [36].

Обычно этот рефлекс на рентгенограммах полипропилена отсутствует. Хотя подобные эффекты характерны для композиций во всей области составов, наиболее отчетливо они проявляются при содержании ПКЛ 5–30%.

### Г. Смесии полиуретанов

Если в качестве мягкого сегмента в полиуретане использован низкомолекулярный поликапролактон, то в этом случае можно говорить о сополимере  $\epsilon$ -капролактона. Остальными сомономерами являются

диизоцианат и низкомолекулярный диол в качестве удлинителя. При смешении такого полиуретана [37], содержащего около 75%  $\epsilon$ -капролактона, с полистиролом и с сополимером стирола и акрилонитрила образуются механически совместимые смеси. Смесии же с фенокси характеризуются одной температурой стеклования, зависящей от относительного содержания компонентов. Эти последние смеси являются совместимыми.

## III. ПРИМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ- $\epsilon$ -КАПРОЛАКТОНА

Выше на ряде примеров отмечалась пластифицирующая способность ПКЛ. Если исходить из того, что пластификатор понижает модуль и делает полимер более мягким, то ПКЛ является, вероятно, полимерным пластификатором для многих других полимеров (гл. 17). Его использование в качестве добавки, способствующей сохранению формы и размеров стеклопластиков, описано в гл. 23.

Волокна из смесей ПКЛ с полиэтиленом и полипропиленом обладают высокой прочностью и способны окрашиваться дисперсными красителями [33, 38]. Смешение этих полиолефинов с блок-сополимером типа АВА ПКЛ—полиэтиленоксид—ПКЛ и изготовление из них волокон и других изделий позволяет окрашивать эти изделия дисперсными, основными, кислотными и предварительно металлизированными красящими веществами, улучшающими стойкость к растрескиванию под напряжением и придающими гляцевитость поверхностям. Из смесей этих сополимеров с нейлоном получают волокна с улучшенной окрашиваемостью, повышенной стойкостью к статическому электричеству (гл. 16) и с более хорошими характеристиками старения в естественных условиях [39].

Поли- $\epsilon$ -капролактон в чистом виде [1] и в комбинации с поливинилалкилэфирами [40] образует композиции с хорошими адгезионными свойствами. Такие композиции механически совместимы, и для улучшения адгезии пленок, содержащих 30% ПКЛ, их необходимо нагревать до температуры  $\sim 60^\circ\text{C}$ . Из смесей, содержащих около 80% ПКЛ, получают высокоориентированные термоусаживающиеся пленки.

Смесии натурального и синтетического каучука с ПКЛ, подвергнутые совместному сшиванию, обладают улучшенной перерабатываемостью и прочностью. Из таких смесей изготавливают термоусаживающиеся пленки и изделия. В несшитом состоянии ПКЛ улучшает сопротивление ползучести и формуемость резиновых смесей [41].

Поли- $\epsilon$ -капролактон — исключительно эффективное средство диспергирования пигмента [42], поэтому его используют в смесях с большим числом пигментов и наполнителей. Смесии ПКЛ и нитроцеллюлозы применяют в качестве печатных красок, лаков для дерева и подобных изделий [28].

Композиции на основе фенольных смол и ПКЛ обладают улучшенными литьевыми свойствами [43]. Блок-сополимеры полибута-



диен — поли-ε-капролактон — полистирол повышают ударную прочность акрилонитрил-стирольных сополимеров [44, 45] и озоностойкость бутадиен-стирольных каучуков [9]. Из смесей ПКЛ, каучука и наполнителя изготавливают мячи для игры в гольф с повышенной износостойкостью [46]. Смесии поливинилхлорида с привитыми сополимерами ε-капролактона и стирол-оксиэтилметакрилата используют для изоляции проводов и кабелей, поскольку такие покрытия обладают улучшенной маслостойкостью, стойкостью к абразивному износу и к действию растворителей [47]. На основе таких же привитых сополимеров и изоцианатов после их совместного отверждения получают уретановые покрытия, обладающие хорошей химической устойчивостью и высокой прочностью [48].

Поттс и др. [49] установили, что благодаря прекрасной способности разлагаться под действием биологически активных веществ ПКЛ и его смеси можно использовать для изготовления контейнеров для саженцев деревьев и других растений. Такие же смеси пригодны в качестве упаковочных материалов и для изготовления контейнеров для других целей. Емкости из ПКЛ будут разлагаться в почве в течение одного года [50]. Скорость биоразложения контейнеров легко регулировать составом смеси и толщиной стенок изделий. Филдс и др. [51] исследовали разложение ПКЛ под действием грибка *P. pullulans*.

Таким образом, очевидно, что смеси ПКЛ и других полимеров находят достаточно широкое применение. Поскольку ПКЛ является сравнительно новым коммерческим продуктом, области использования этого уникального полимера будут, несомненно, расширяться.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Brode G. L., Koleske J. V., J. Macromol. Sci.-Chem., **A6** (6), 1109 (1972).
2. Pilato L. A., Koleske J. V., Josten B. L., Robeson L. M., Preparation and Behavior of ε-Caprolactone Graft Terpolymers in Miscible Polymer Blends, San Francisco Amer. Chem. Soc. Meeting (1976).
3. Critchfield F. E., Koleske J. V., пат. США 3760034, 18/IX 1973.
4. Perret R., Skoulios A., C. R. Acad. Sci. Paris, **268**, 230 (1969).
5. Koleske J. V., Roberts R. M. J., пат. США 3670045, 13/VI 1972.
6. Perret R., Skoulios A., Makromol. Chem., **156**, 143 (1972); 162, 147, 163 (1972).
7. Bailey F. E., Jr., France H. G., пат. США 3312753 (1967).
8. Imanaka H., Sumoto M., япон. пат. 75/160362 (1975) [Chem. Abstr., **84**, 151446k (1976)].
9. Wright R. F., пат. США 3652720, 28/III 1972 [Chem. Abstr., 77, 21253q (1972)].
10. Fry J. S., канад. пат. 970896, 8/VII 1975.
11. Bittiger H., Marchessault R. H., Niegisch W. D., Acta Crystallogr., **B26**, 1923 (1970).
12. Seefried C. G., Jr., Koleske J. V., J. Macromol. Sci.-Phys., **B10** (4), 579 (1974).
13. Koleske J. V., Lundberg R. D., J. Polym. Sci., **A-2,7**, 897 (1969).
14. Knecht M. R., Elias H., Makromol. Chem., **157**, 1 (1972).
15. Sekiguchi H., Clarisse C., Makromol. Chem., **177**, 591 (1976).
16. Koleske J. V., Union Carbide Corp., unpublished data (1976).
17. Koleske J. V., Lundberg R. D., J. Polym. Sci., **A-2,7**, 795 (1969).
18. Crescenzi V., Manzini G., Calzolari G., Borri C., Eur. Polym. J., **8**, 449 (1972).

19. Fox T. G., Bull. Am. Phys. Soc., **2**, 123 (1956).
20. Gordon M., Taylor J. S., J. Appl. Chem., **2**, 493 (1952).
21. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953, p. 555.
22. Shur Y. J., Ranby B., Compatibility studies of poly(vinyl chloride)/poly-ε-caprolactone blends based on gas permeation, presented at the Int. Symp. Poly(vinyl chloride), 2nd. Lyons, France (July 1976).
23. Robeson L. M., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 3607 (1973).
24. Saito E., Fukazawa H., Hayashi T., Fukuda T., Nagai H., япон. пат. 76/23556, 25/II 1976 [Chem. Abstr., **85**, 6711j (1976)].
25. Del Giudice F. P., Lundberg R. D., пат. США 3629374, 21/XII 1971.
26. Del Giudice F. P., Dodd J. L., Union Carbide Corp., unpublished data (1968).
27. Ninomiya K., Ferry J. D., J. Polym. Sci., **A-2,5**, 195 (1967).
28. Olhoft G. V., Eldred N. R., Koleske J. V., пат. США 3642507, 15/II 1972.
29. Koleske J. V., Whitworth C. J., Lundberg R. D., пат. США 3925504, 9/IX 1975.
30. Seefried C. G., Jr., Koleske L. V., J. Test. Eval., **4** (3), 220 (1976).
31. Hammer C. F., Macromolecules **4** (1), 69 (1971).
32. Seefried C. G., Jr., Koleske J. V., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **13**, 851 (1975).
33. Walter E. R., Koleske J. V., пат. США 3632687, 4/I 1972.
34. Edwards B. C., Phillips P. J., J. Mater. Sci., **9**, 1382 (1974).
35. Toshisada T., Odani N., Nagase S., Kobunshi Ronbunshu, **32** (3), 173 (1975) [Chem. Abstr., **83**, 193867 (1975)].
36. Walter E. R., Koleske J. V., Union Carbide Corp., unpublished data (1969).
37. Seefried C. G., Jr., Koleske J. V., Critchfield F. E., Polym. Eng. Sci., **16** (11), 771 (1976).
38. Koleske J. V., Walter E. R., пат. США 3734979, 22/V 1973.
39. Koleske J. V., Whitworth C. J., Lundberg R. D., пат. США 3781381, 25/XII 1973.
40. Lundberg R. D., Koleske J. V., Pollart D. F., Smarrok W. H., пат. США 3641204, 8/II 1972.
41. Lundberg R. D., Koleske J. V., Walter E. R., пат. США 3637544, 25/I 1972.
42. Lundberg R. D., Koleske J. V., Walter E. R., канад. пат. 866261, 16/III 1971.
43. Soldatos A. C., пат. США 3629364, 21/XII 1971.
44. Childers C. W., Clark E., пат. США 3649716, 14/III 1972.
45. Childers C. W., Clark E., пат. США 3789084, 29/I 1974.
46. Harrison S. R., Smith A., англ. пат. 1355956, 12/VI 1974.
47. Harris E. B., Braun D. B., пат. США 3855357, 17/XII 1974.
48. Sampson K. G., Frederick V. F., Bunker A. J., англ. пат. 1426062, 25/II 1976.
49. Potts J. E., Clendinning R. A., Cohen S., SPE Tech. Pap., **21** 567 (1975).
50. Anonymous, Chem. Eng. News, **50**, № 37, 9 (1972).
51. Fields R. D., Rodriguez F., Finn R. K., J. Appl. Polym. Sci., **18** (12), 3571 (1974).



# СМЕСЕВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ С МАЛОЙ УСАДКОЙ

К. Эткинс

K. E. Atkins, Chemicals and Plastics Research and Development Department, Union Carbide Corporation, South Charleston, West Virginia

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие значительно расширилось использование упрочненных пластиков вообще и стеклопластиков, отвержденных ненасыщенными полиэфирными смолами, в частности для изготовления изделий, применяемых в различных отраслях промышленности. Такие композиты представляют собой хорошие конструкционные материалы, и одной из главных причин их широкого использования является создание стеклопластиков на основе ненасыщенных полиэфиров, обладающих малой усадкой, что позволило устранить основной недостаток этого класса полимерных композитов.

Малая усадка в таких системах достигается благодаря использованию смесей полимеров. Специально подобранный термопласт с контролируемой структурой и свойствами смешивают с ненасыщенной полиэфирной смолой, затем эту смесь отверждают пероксидом под действием тепла и давления, что позволяет в значительной мере исключить усадку, сопровождающую отверждение. Таким способом удастся прекрасно воспроизводить размеры и поверхности получаемых изделий.

В этой главе будут рассмотрены области применения таких смесей полимеров.

## II. ТРАДИЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

### A. Ненасыщенные полиэфирные смолы

Ненасыщенные полиэфирные смолы представляют собой класс соединений, получаемых реакцией этерификации ненасыщенных и насыщенных дикарбоновых кислот (или их ангидридов) с различными диолами (гликолями). Затем эти смолы смешивают с мономерами, способными сшивать их по двойным связям по механизму пероксидного

катализа. При этом летучие продукты не образуются. Типичными соединениями, используемыми для синтеза таких смол, являются ненасыщенные дикислоты, такие, как малеиновый ангидрид, насыщенные дикислоты, например орто- и изофталевая кислоты, диолы, в частности пропиленгликоль, и сшивающие мономеры типа стирола. Схемы реакций между этими соединениями показаны на рис. 23.1.

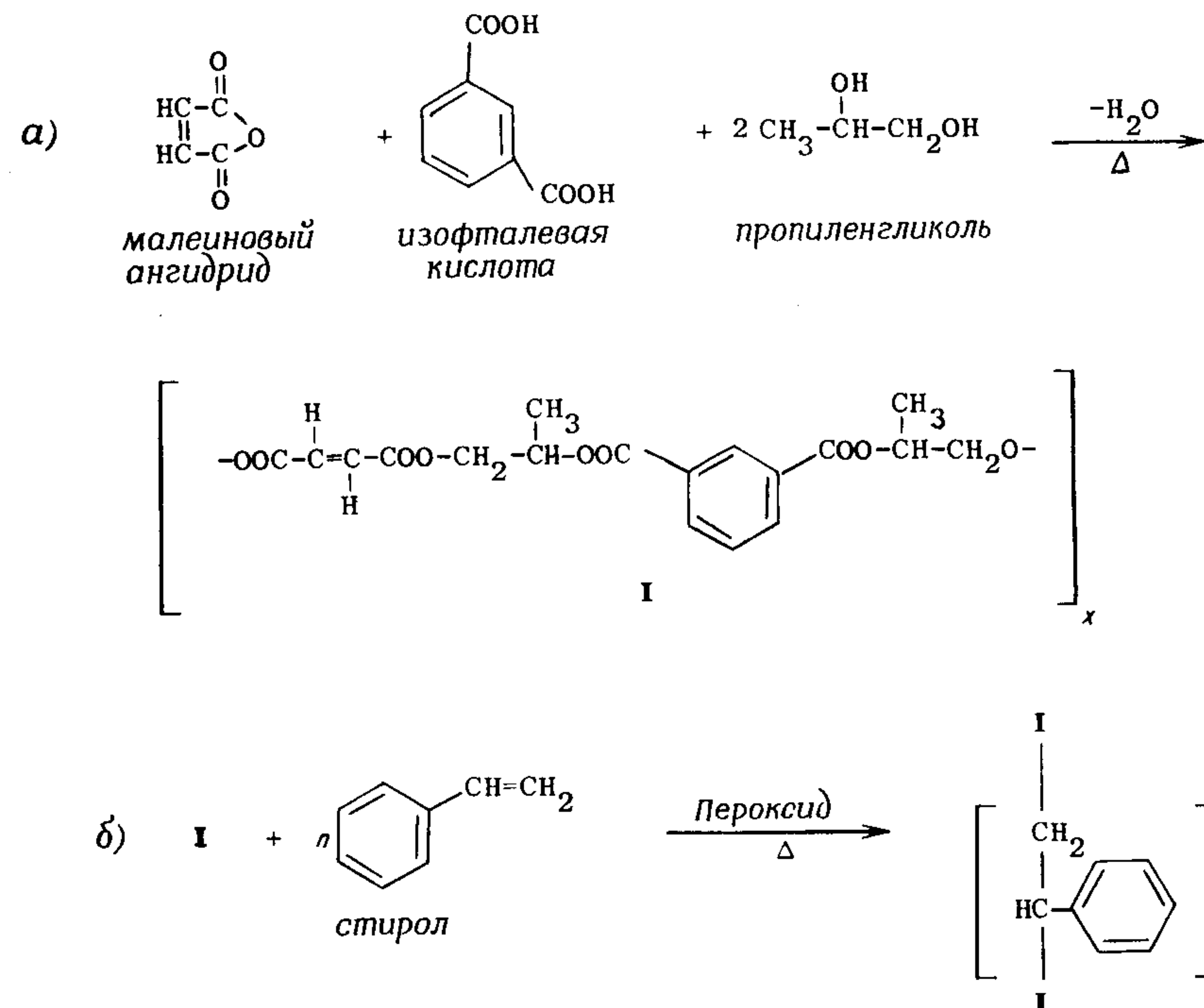


Рис. 23.1. Схемы полиэтерификации (а) и сшивания, или отверждения (б).

Свойства полимеров можно варьировать в широких пределах путем выбора дикислот, гликолей, сшивающих мономеров и катализаторов и т. д. Технологические аспекты этих процессов в данной главе рассматриваться не будут, их можно найти в подробных обзорах на эту тему [1, 2].

### Б. Методы изготовления

#### 1. Общая характеристика

Ненасыщенные полиэфирные смолы используются в таких методах изготовления усиленных волокнами изделий, как ручная укладка и рас-



пыление, намотка волокон, непрерывное распыление, непрерывное послойное прессование и прессование в металлических пресс-формах, литье под давлением. Ручная укладка и распыление используются уже в течение многих лет для получения больших стеклопластиковых изделий, например частей лодок и катеров, санитарных изделий и емкостей.

Однако основным методом получения композитов на основе ненасыщенных полиэфиров и волокон, благодаря которому резко возрастает использование таких композитов, в настоящее время является метод формования в металлических пресс-формах. По этой технологии исходная смесь отверждается при высокой температуре (100—180°C) и давлении (7—140 атм) в одно- или многополостных пресс-формах с хромированными упрочненными поверхностями. Формование таким способом позволяет получать наиболее однородные по объему изделия и допускает использование различных вкладышей и запрессованных деталей. Именно таким путем получают изделия на основе смесей с малой усадкой. Высокие температуры в этих методах необходимы, по видимому, для того, чтобы термопласты могли скомпенсировать усадки, связанные с отверждением ненасыщенных полиэфирных смол. Обсуждение проблемы получения изделий с малой усадкой в этой главе проведено на примере именно такой технологии — отверждение под действием тепла и давления в закрытых формах, — используемой при компрессионном и литьевом прессовании изделий.

Обзор методов формования и используемых композиций дан Гейлордом [3] и Пенном [4].

## 2. Методы компрессионного прессования в форме

Традиционно компрессионное прессование применяют для переработки композиций на основе ненасыщенных полиэфирных смол, в которые входят различные наполнители (каолин, карбонат кальция, тригидроокись алюминия и др.), пероксидные катализаторы, технологические литьевые добавки и упрочняющие волокна. Обычно используют мелкоизмельченные стеклянные волокна, однако иногда применяют и другие волокна, например лубяное волокно сизаль. Литьевые свойства таких композиций, форма изготавливаемых изделий и их прочностные свойства определяются типом используемой смолы, сшивающего мономера, наполнителя, катализатора и волокна. Метод прессования существенно зависит также и от назначения изделия.

Существуют три основных способа изготовления изделий в металлических пресс-формах. Ниже дается краткая характеристика этих способов, а более детальное описание можно найти у Гейлорда [3]. Типичные композиции для компрессионного прессования и прочностные свойства изделий, полученных различными способами, приведены в табл. 23.1 и 23.2.

*а. Компаунд для получения листовых материалов (ЛК).* Компаунд для получения листовых материалов (ЛК) представляет собой пригото-

ленную в смесителе смесь смолы, наполнителей, литьевых добавок, катализатора и загустителя. Стеклянные волокна (длиной примерно 25 мм) помещают между двумя слоями этой смеси. Загуститель (например, MgO) реагирует с карбоксильными группами смолы, вследствие чего вязкость смеси повышается до  $10—80 \cdot 10^6$  сПз. Такая высокая вяз-

Таблица 23.1

Типичные композиции для компрессионного прессования

Компоненты	ППК	ЛК	КЗФ
Смола, вес. ч.	100	100	100
Наполнитель, вес. ч.	200—250	100—160	75
Катализатор, вес. ч.	1,0—1,5	1,0—1,5	0,75—1,5
Литьевые добавки, вес. ч.	2,0—4,0	2,0—4,0	0,75—4,0
Загуститель, вес. ч.	0,5—4,0	0,5—4,0	—
Стеклянные волокна, вес. %	10—25	20—30	20—35
Длина волокон, мм	3—12	25	25—50

Таблица 23.2

Типичные значения прочности компаундов

Свойства	Показатели свойств		
	ППК	ЛК	КЗФ
Ударная прочность по Изоду для образца с надрезом, кГ·см/см	27	85	97
Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	350	850	1050
Прочность на изгиб, кГ/см <sup>2</sup>	1050	1750	2100
Модуль при изгибе, $10^4 \cdot$ кГ/см <sup>2</sup>	8,4	11,8	12,6
Содержание волокон, вес. %	15	30	30

кость способствует хорошему распределению стеклянных волокон в изделии при формовании. Повышение вязкости является сложным процессом; оно было предметом ряда исследований [5—9].

*б. Предварительно перемешанный компаунд (ППК).* Такие компаунды включают смолу, наполнитель, катализатор, литьевые добавки и короткие упрочняющие волокна (длиной 3—12 мм). Компоненты смешиваются в подходящем смесителе. Иногда в смесь добавляют химические загустители. Полученные компаунды обычно используют для изготовления относительно небольших деталей сложной формы.

*в. Компаунды для заливки предварительно приготовленных форм изделия (КЗФ).* По этой технологии стеклянные волокна (длиной 25—50 мм) предварительно брикетируются в форме предполагаемого изделия и схватываются небольшим количеством полиэфирной смолы. Затем смесь смолы, наполнителя, катализатора и литьевых добавок подается в эту предварительно изготовленную форму на литьевом прес-



се, где осуществляется окончательное компрессионное формование изделия. Такая технология используется для изготовления больших изделий относительно простой формы, в которых необходимо добиться однородной прочности по всему объему.

### III. ПРОБЛЕМЫ КОМПРЕССИОННОГО ПРЕССОВАНИЯ

Хотя стандартные полиэфирные компаунды для компрессионного прессования находят широкое применение, расширение их областей использования в значительной мере сдерживается рядом существующих проблем, среди которых прежде всего необходимо отметить следующие:

- 1) плохой вид поверхности изделия, в частности заметна укладка волокон, что требует либо дорогостоящей пескоструйной обработки поверхностей изделия перед последующей их окраской, либо вообще исключает их использование в тех случаях, когда решающим оказывается внешний вид изделия;
- 2) коробление формуемых изделий и невозможность формования изделий с малыми допусками;
- 3) наличие внутренних трещин и полостей, особенно в толстых частях изделий;
- 4) появление заметных углублений на поверхности, противоположной толстой части изделия, например той, где находятся ребра жесткости.

#### А. Причины проблем

Причиной всех этих проблем является большая усадка, возникающая при сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол с сшивающим агентом (см. рис. 23.1). Этот эффект наблюдался во многих исследова-

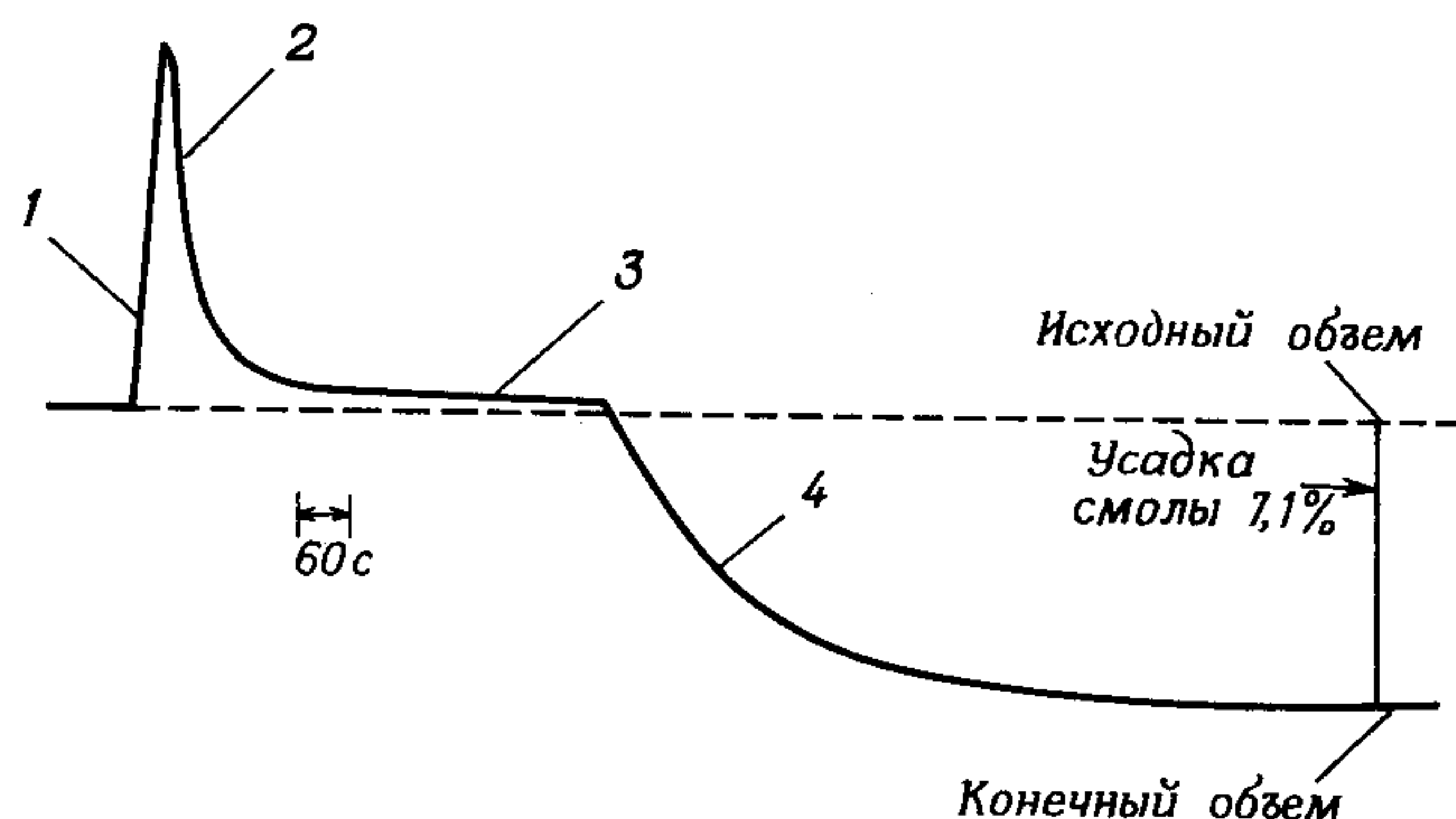


Рис. 23.2. Дилатометрическое измерение усадки обычной смолы [16].

1 — тепловое расширение; 2 — усадка при отверждении и тепловая усадка; 3 — окончание отверждения (140,5°C); 4 — охлаждение.

ниях [1, 10—15]. Объемная усадка смолы приводит к отслаиванию изделия от пресс-формы и к смещению смолы по отношению к упрочняющим волокнам. Это ухудшает точность воспроизведения прессованных поверхностей и приводит к тому, что становится видимой укладка волокон. Возникающие в результате неравномерной усадки напряжения вызывают коробления и появление внутренних полостей, что затрудняет прессование с малыми допусками.

С целью количественной оценки этих эффектов проводились дилатометрические исследования [16, 17]. Барткус и Кроукел [16] показали, что объемная усадка при отверждении типичных ненасыщенных полиэфирных смол составляет примерно 7% (рис. 23.2).

#### Б. Пути решения проблем

##### 1. Ранние подходы

За долгие годы применения этой технологии было сделано немало попыток избавиться от последствий, обусловленных усадкой смолы при отверждении. С этой целью пытались использовать большое количество наполнителя в композиции, изменять химическое строение смолы и сомономера и даже проводить частичную полимеризацию смолы перед прессованием композита [15]. По тем или иным причинам все эти попытки не дали возможности решить поставленную задачу.

##### 2. Современный подход

а. *Добавка термопластов.* Решение проблемы оказалось возможным путем введения в состав композиции некоторых термопластов. Доля этих термопластов в готовом изделии обычно составляет лишь 2—5 вес.% или 7—20 вес.% от органической составляющей композиции. Как показывают дилатометрические измерения (рис. 23.3), в такой смеси

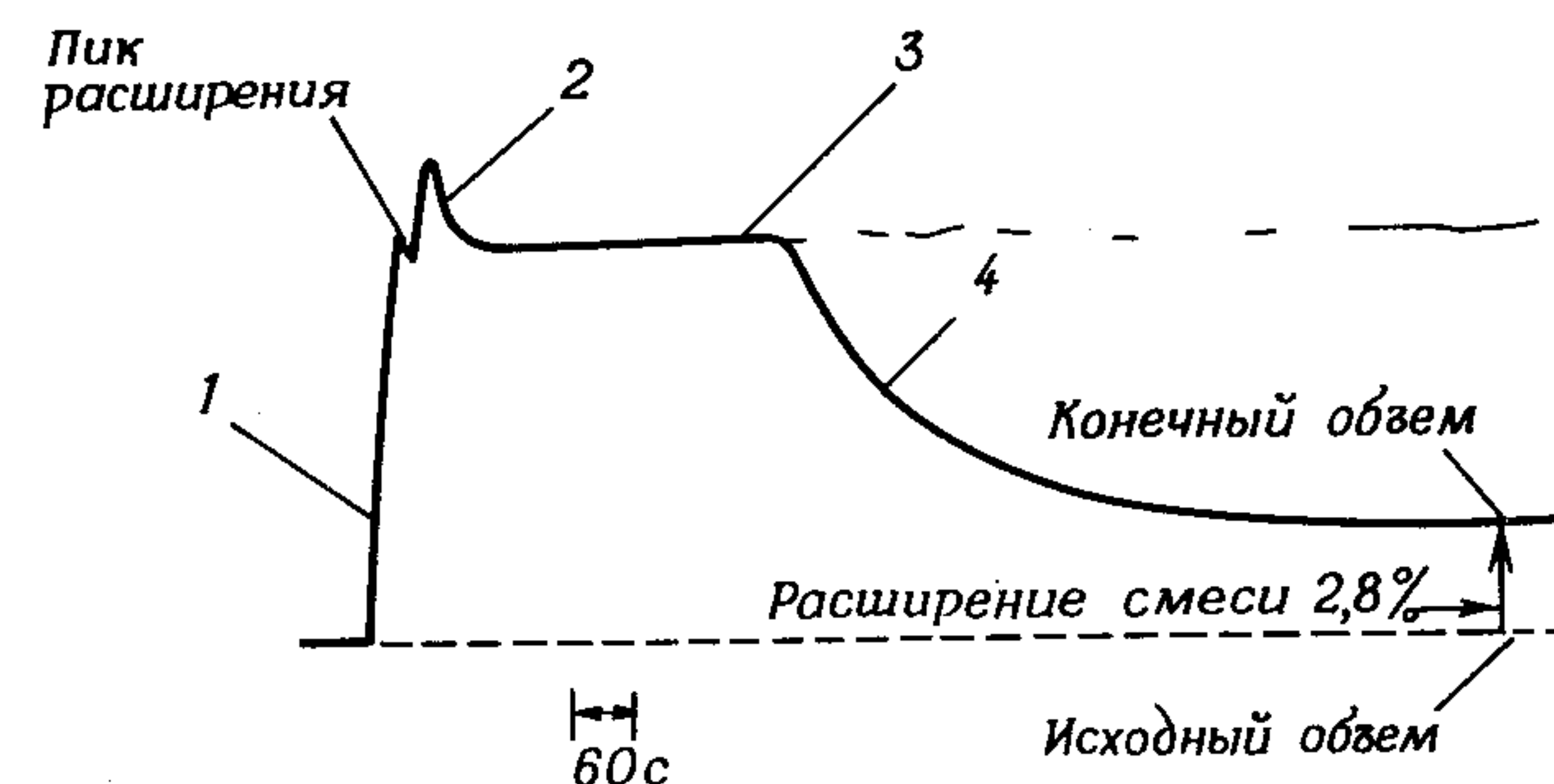


Рис. 23.3. Дилатометрическое измерение усадки «низкопрофильных» смол [16].

1 — тепловое расширение; 2 — тепловая усадка; 3 — окончание отверждения (140,5°C); 4 — охлаждение.



удается в значительной мере избавиться от усадки, связанной с полимеризацией ненасыщенных полиэфиров [16].

В этом случае усадку удастся контролировать, поскольку она зависит от строения термопласта, его молекулярного веса, доли в композиции и строения используемой ненасыщенной полиэфирной смолы. Путем тщательного подбора и контроля всех этих факторов можно создать «безусадочную» композицию, которая позволяет получить изделия с прекрасными поверхностями, в которых отсутствует коробление и которые хорошо сохраняют заданные размеры. Соответствующим подбором материалов можно получить изделия с такими поверхностями, которые требуют минимальной подготовки для их окраски и нанесения на них рисунков.

Таблица 23.3

## Типичный состав ППК

Компоненты	Состав, вес. %	
	обычный ППК	«низкопрофильный» ППК
Ненасыщенная полиэфирная смола <sup>а</sup>	26,4	15,9
40%-ный раствор термопласта в стироле	—	7,9
Стирол	—	2,6
Карбонат кальция	53,6	53,6
Стеарат цинка	3,0 <sup>б</sup>	3,0 <sup>б</sup>
трет-Бутилпербензоат	1,0 <sup>б</sup>	1,0 <sup>б</sup>
Стекланные волокна длиной 6 мм	20	20

<sup>а</sup> Ненасыщенный полиэфиралкид, содержащий примерно 30 вес. % стирола.

<sup>б</sup> Весовые проценты в расчете на смолу.

Таблица 23.4

Типичные свойства ППК<sup>а</sup>

Свойства	Показатели свойств	
	обычный ППК	«низкопрофильный» ППК
Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	450	400
Прочность при изгибе, кГ/см <sup>2</sup>	820	850
Модуль при изгибе, 10 <sup>4</sup> кГ/см <sup>2</sup>	12,5	10,8
Ударная прочность по Изоду образца с надрезом, кГ·см/см	24	20,5
Водопоглощение (24 ч), %	0,20	0,20
Усадка, мкм/мм	3,5	0,0
Шероховатость поверхности, мкм/мм	80	6

<sup>а</sup> Условия формования: температура 150°C, время 2 мин, давление 28 атм.

Простые компаунды, подвергнутые предварительному перемешиванию, с добавками и без добавок термопластов указаны в табл. 23.3, а в табл. 23.4 проведено сравнение физических свойств изделий на основе этих компаундов. Профили поверхностей, полученные с использованием анализатора поверхностей (Bendix Surface Analyzer Microcorder), демонстрируются на рис. 23.4 и 23.5. На рис. 23.6 для сравнения приведен профиль поверхности стального изделия. Обращает на себя внимание «низкий профиль» поверхности изделия, которое получено на основе компаунда, включающего термопласт. Термин «низкопрофильные добавки», применяемый для характеристики вводимых в компаунды термопластов, возник при анализе таких измерений.

б. *Строение термопластов.* Контроль усадки можно осуществлять введением различных термопластов, например поливинилацетатов [18—22], полиметилметакрилата и его сополимеров с другими акрилатами [19, 23—27], сополимеров винилхлорида с винилацетатом [18, 28, 29], полистирола и различных содержащих стирол сополимеров [18, 30—33], полиэтилена [19], поликапролактонов [18, 34, 35], ацетобутирата целлюлозы [36, 37] и различных насыщенных полиэфиров и смесей насыщенных полиэфиров с поливинилхлоридом [38—41]. Введение в композиции всех этих термопластов оказалось эффективным методом регулирования усадки при различных методах формования изделий.

в. *Строение ненасыщенной полиэфирной смолы.* При создании компаундов используется большое количество различных ненасыщенных полиэфирных смол [20, 24, 25, 29, 42, 43]. Их строение варьируется от смол на основе малеинового ангидрида (1,0 моль) и пропиленгликоля (1,0 моль) (мол. вес группы —C=C— составляет 156) до смол на основе изофталевой или ортофталевой кислоты (0,33 моля), малеинового ангидрида (0,76 моля), пропиленгликоля (0,80 моля) и дипропиленгликоля (0,20 моля) (мол. вес группы —C=C— составляет 275). В некоторых случаях применяют также галогенированные смолы.

В последнее время при изготовлении «низкопрофильных» изделий с малой усадкой стали вводить смолы, представляющие собой продукты реакции эпоксидных смол с ненасыщенными карбоксикислотами, т.е. винилэфирные смолы [32, 44]. Затем эти смолы смешивают с ненасыщенными мономерами (например, стиролом) и отверждают пероксидом, подобно тому как это делается при отверждении стандартных ненасыщенных полиэфиров. Для получения «низкопрофильных» изделий на основе таких смол в них также необходимо добавлять термопласты.

г. *Относительное соотношение компонентов.* До недавнего времени большинство изделий, используемых в автомобильной промышленности, изготавливалось на основе смолы, включающей малеиновый ангидрид и пропиленгликоль. Хрупкость таких матриц, а также возможность получения в промышленных масштабах «низкопрофильных» изделий на основе менее реакционноспособных ненасыщенных полиэфиров, обладающих меньшей хрупкостью, позволяет предположить, что использо-



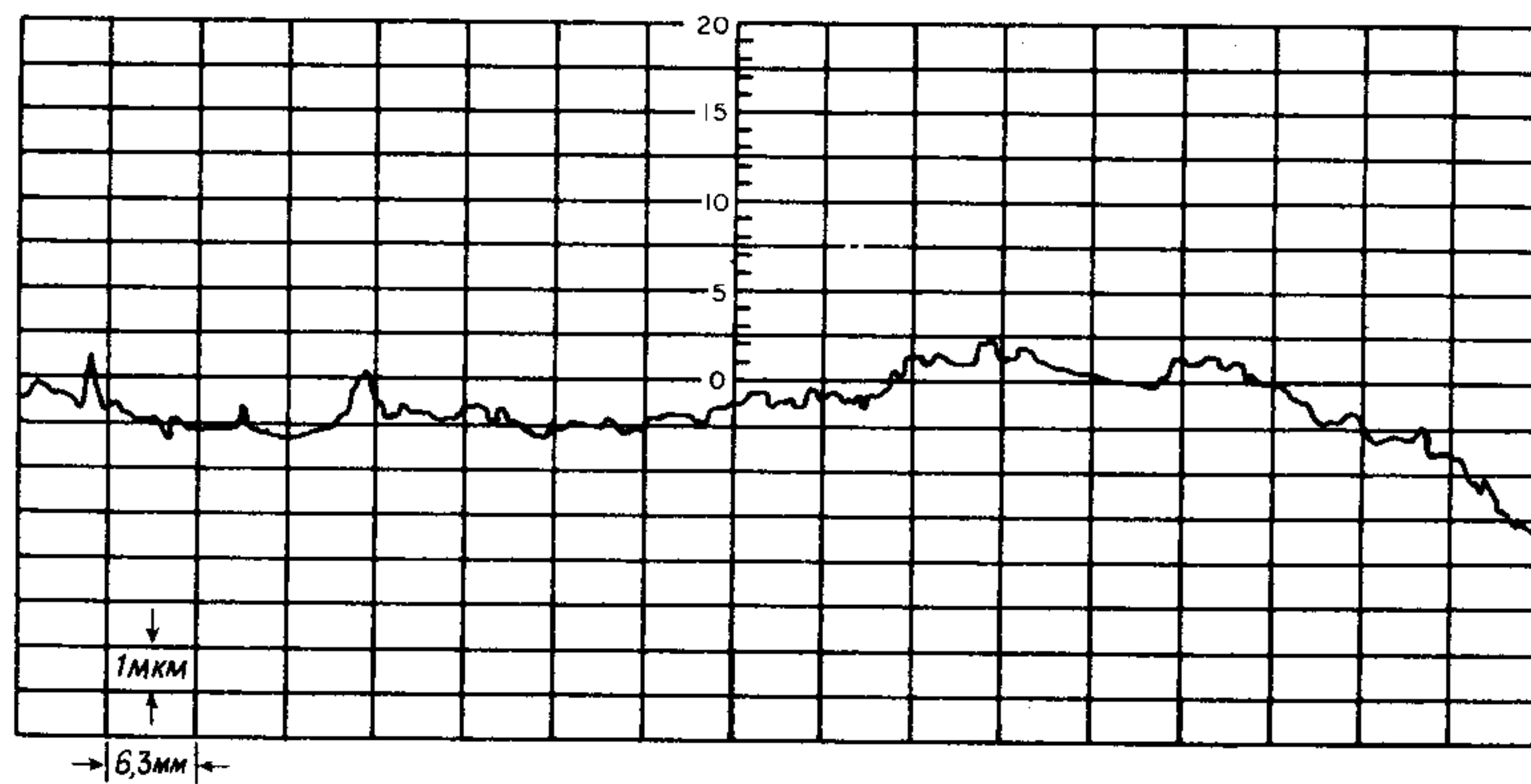


Рис. 23.4. Профиль поверхности при стандартном формовании без «низкопрофильной» добавки.

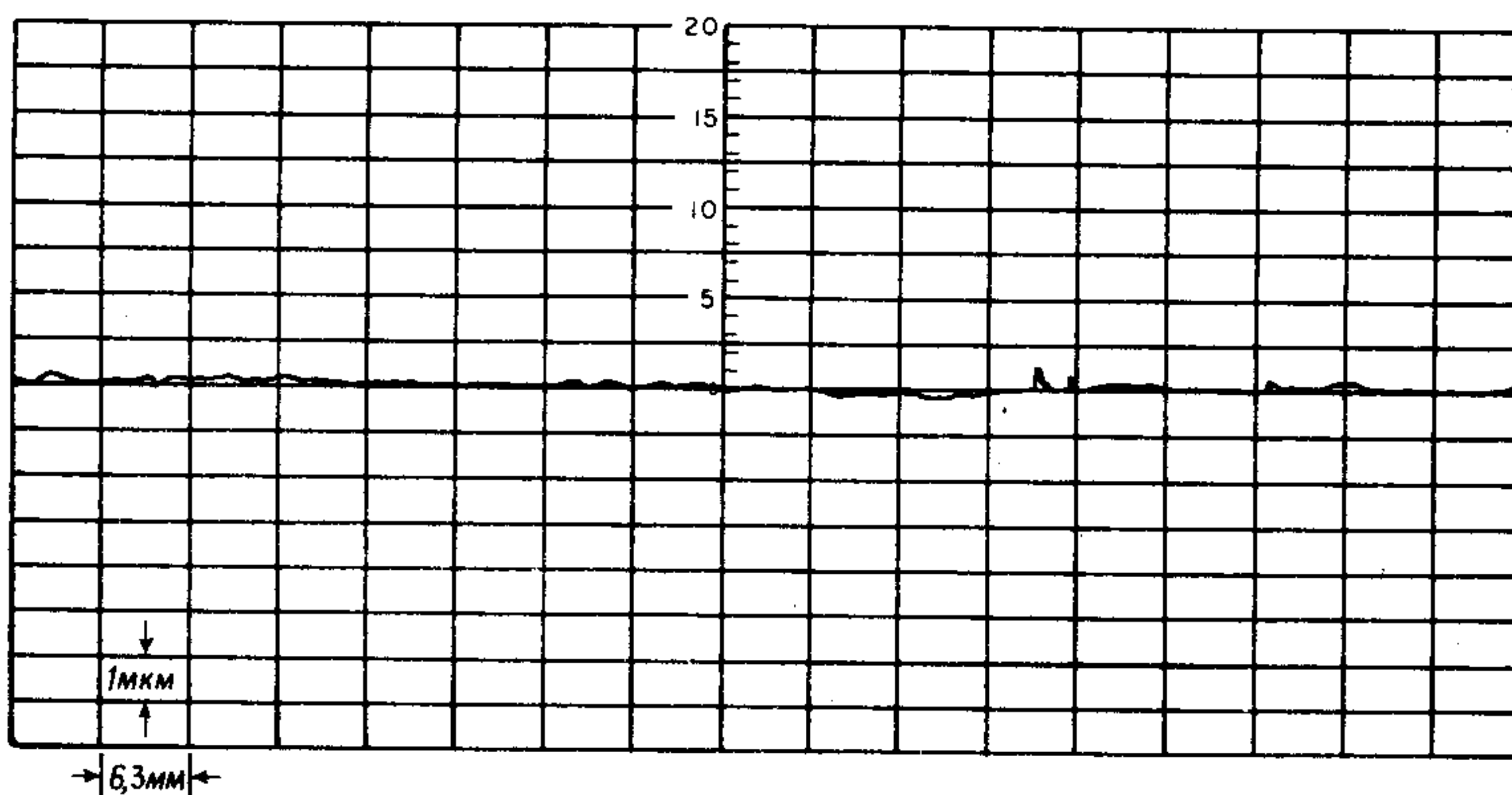


Рис. 23.5. Профиль поверхности при стандартном формовании с «низкопрофильной» добавкой.

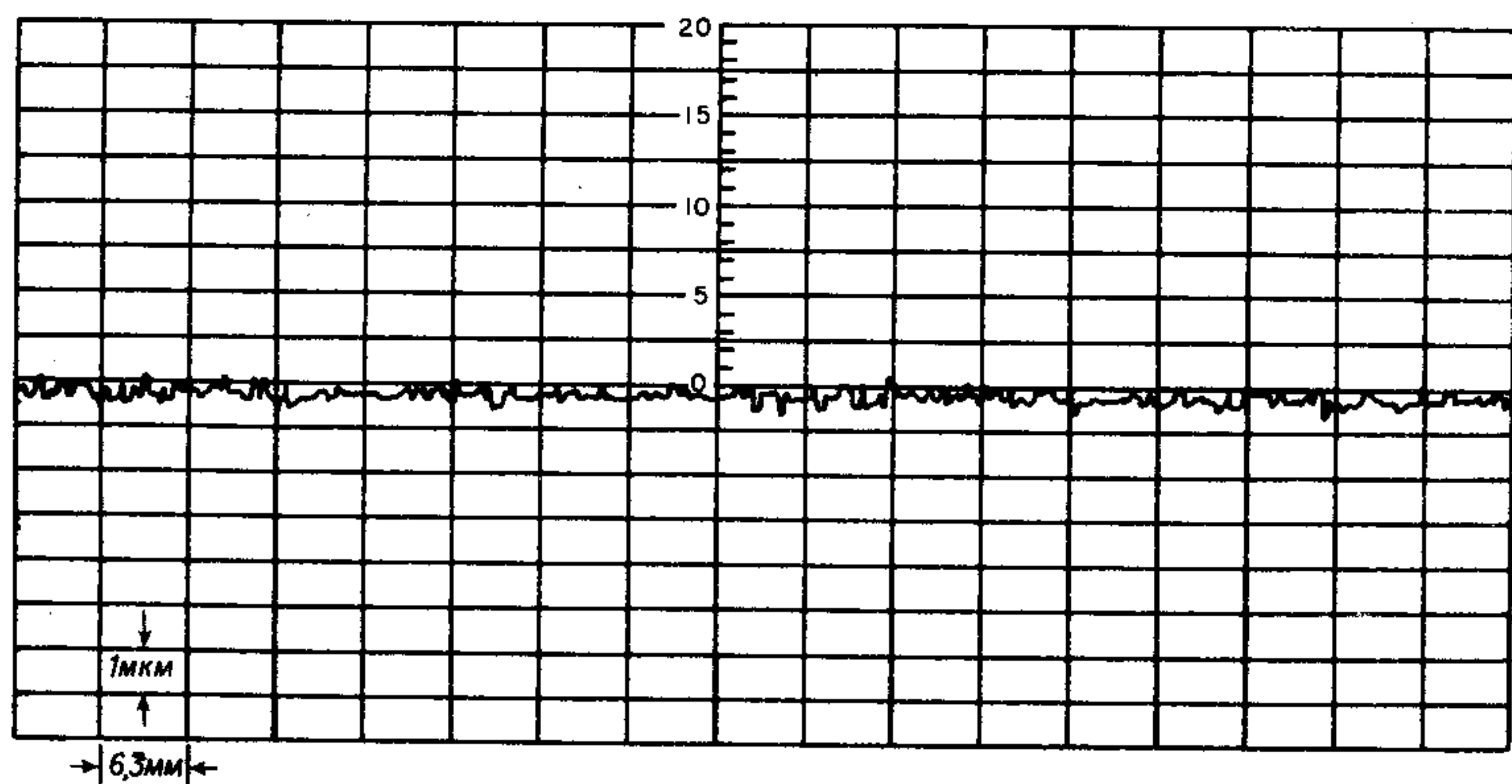


Рис. 23.6. Профиль поверхности стального изделия.

вание смол на основе малеинового ангидрида будет уменьшаться. Для изготовления изделий, не связанных с транспортом, сейчас в основном используют композиции на основе изофталевой кислоты. Для достижения максимального контроля усадки в процессе отверждения выбор полиэфирной смолы должен быть тщательно согласован с вводимыми в нее добавками термопластов.

Для достижения необходимых свойств изделия важным является также содержание мономера стирола в системе. Хотя для каждого из используемых методов присуще определенное соотношение компонентов, тем не менее характерным для всех методов соотношением в смеси полиэфиралкид — термопласт — стирол является соотношение (30—50):(10—20):(40—50).

д. Термопласты, используемые в серийных изделиях. Перечисленные выше термопласты и смолы позволяют в широких пределах варьировать свойства композитов. В серийных производствах наилучшими добавками, позволяющими получать действительно «безусадочные низкопрофильные» изделия, считаются поливинилацетаты и полиметилметакрилаты. Менее эффективными, однако все-таки существенно улучшающими свойствами изделий оказались поликапролактоны, полистиролы и полиэтилен (перечислены в порядке убывания эффективности). Все эти материалы широко применяются в промышленности.

#### IV. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Ненасыщенные полиэфиры с добавками термопластов оказались хорошими конструкционными материалами при изготовлении частей и деталей таких изделий, как автомобили [45, 46], счетные машины [47, 48], кондиционеры [50], приборы [51], грузовые автомобили и вагонетки, а также для изготовления корпусов тяжелых станков [49], инвентаря для работы на фермах [52] и многих других изделий [52, 53].

#### V. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ УСАДКИ

При рассмотрении процессов, протекающих при отверждении систем термореактивная смола — термопласт, было предложено несколько возможных механизмов усадки. Некоторые из них являются сугубо специфическими для данной полиэфирной смолы.

##### А. Оптическая гетерогенность

Одна из предлагаемых теорий [16, 24] основана на следующем наблюдении. Микроскопическое исследование отвержденных термореактивных систем, в которых соотношение молекулярного веса полиэфира и двойных связей составляет 150—186 и которые содержат добавки термопласта, показывает, что такие системы «оптически гетерогенны» (рис. 23.7) и эта гетерогенность является результатом диспергирования доме-



нов, образованных термопластом, в отвержденной термореактивной матрице. Согласно этой теории, в процессе отверждения непрореагировавший мономерный стирол (растворенный в глобулярных образованиях термопластов) испаряется из доменов и создает внутренние напряжения,



Рис. 23.7. Сканирующая электронная микрофотография смеси акрилового полимера и полиэфира на основе малеинового ангидрида и пропиленгликоля.  $\times 500$ .

2 мкм

которые компенсируются усадкой при отверждении и в результате этого процесса в доменах термопласта остаются видимые в микроскоп пустоты. Эти исследования проводили для полиэфира на основе малеинового ангидрида (1,0 моль) и пропиленгликоля (1,0 моль) (мол. вес группы  $—C=C—$  составляет 156), в который в качестве добавки вводили акриловый термопласт. В такой системе термопласт несовместим с полиэфирной смолой даже до ее отверждения.

### Б. Растрескивание под напряжением

Дальнейшие исследования этой системы позволили модифицировать эту теорию. Паттисон и др. [54] предложили механизм, согласно которому непрореагировавший жидкий стирол в результате термического расширения компенсирует происходящую при отверждении усадку. По мере протекания отверждения и исчерпания стирола появляется еще одна возможность компенсации усадки, предложенная этими авторами. Возникающие в процессе усадки напряжения в системе развиваются

главным образом на границе доменов с термореактивной матрицей. Развитие этих напряжений в системе происходит до того момента, когда в более слабых доменах термопласта появляются трещины, в результате чего напряжения в системе снимаются и образуются микрополости, компенсирующие усадку. Аналогичное объяснение этого процесса дано Рэбинолдом [55] с той лишь разницей, что он предположил, что большой избыток стирола (по сравнению с обычными литьевыми смолами) приводит к его гомополимеризации внутри доменов, которая и объясняет частично образование микрополостей и компенсацию усадки. Уолкер [56] также предположил, что возникновение внутренних полостей является решающим фактором в компенсации возникающей при отверждении усадки.

Исследование этого механизма было продолжено и на других системах ненасыщенный полиэфир—термопласт. Паттисон с сотр. [57] исследовал однокомпонентную систему (термопласт полностью растворялся в полиэфире перед прессованием) на основе полиэфирной смолы, включающей фталевый ангидрид (0,1 моля), малеиновый ангидрид (0,9 моля) и пропиленгликоль (1,0 моля). В качестве добавки применяли поливинилацетат. Исследование этой системы позволило предположить, что механизм усадки аналогичен механизму усадки двухфазной системы (акриловый термопласт). Рассмотренная система в одном отношении принципиально отличалась от предсказания теории «оптической гетерогенности», согласно которой предполагается, что формирование «низкопрофильного» изделия возможно только при наличии такой гетерогенности. Микроскопическое исследование [48] этой системы показало, что в ней отсутствуют домены термопласта, типа тех, которые представлены на рис. 23.7.

### В. Расширение термопласта

Рассмотренные выше исследования позволяют достаточно обоснованно объяснить компенсацию усадки в данной системе ненасыщенный полиэфир—термопласт. Однако предложенные при этом механизмы не позволяют описать поведение этих же полиэфирных смол с добавками других термопластов. Тот факт, что системы с добавками различных термопластов ведут себя по-разному, хорошо известен и нуждается в объяснении.

Эткинс с сотр. [58] изучил эту проблему и пришел к выводу, что особенности поведения систем можно объяснить различием в свойствах термопластов. Основными характеристиками термопласта являются температура стеклования, коэффициент теплового расширения и полярность. Были исследованы два ненасыщенных полиэфира, в которые вводили в качестве добавок три термопласта: поливинилацетат, сополимер метилметакрилата с этилакрилатом и полистирол. Полиэфир I состоял из малеинового ангидрида (1,0 моля) и пропиленгликоля (1,0 моля) (мол. вес группы  $—C=C—$  составлял 156), а полиэфир II состоял из изо-



фталевой кислоты (0,25 моля), малеинового ангидрида (0,75 моля) и пропиленгликоля (1,0 моль) (мол. вес группы —C=C— составлял 224). Композиции на основе этих компонентов составляли таким образом, чтобы моделировать композиции, встречающиеся в реальных условиях.

Таблица 23.5  
Состав компаунда для формования<sup>а</sup>

Компоненты	Состав, вес. ч.
Полиэфиралкид	42
Термопласт	10
Стирол	48
Карбонат кальция(наполнитель)	175
трет-Бутилпербензоат (катализатор)	1,2
Стеарат цинка (литьевая добавка)	4,0
Стекланные волокна	10,0 <sup>б</sup>

<sup>а</sup> Условия формования: температура 150°С, время 2,0 мин, давление 35 атм.  
<sup>б</sup> В весовых процентах.

В каждом случае весовое соотношение алкид:термопласт:стирол было постоянным и равным 42:10:48.

Для обоих исследованных ненасыщенных полиэфиров минимальная усадка наблюдалась для поливинилацетата, несколько большей она была для акрилового термопласта и максимальную усадку обнаружили

Таблица 23.6  
Усадка компаунда, состав которого приведен в табл. 23.5

Мол. вес группы —C=C— в полиэфире	Термопласт	Усадка, мкм/мм
156	Поливинилацетат	0,3
156	Полиметилметакрилат	0,9
224	Поливинилацетат	0,7
224	Полиметилметакрилат	1,4
224	Полистирол	2,9
156	Отсутствует	6,0
224	Отсутствует	7,0

для полистирола. Однако даже для полистирола усадка была значительно меньше, чем вообще в отсутствие термопластов (табл. 23.5 и 23.6).

Проведено электронно-микроскопическое исследование отвержденных полиэфирных матриц, в которых отсутствовали наполнители

и упрочняющие волокна. Только в системе полиэфир I—акриловый термопласт наблюдалась «оптическая гетерогенность» (рис. 23.7), наличие которой считается необходимым условием получения «низкопрофильных» изделий [16, 24]. Система полиэфир I—поливинилацетат была «оптически гомогенной» (рис. 23.8). Исследование при большом



Рис. 23.8. Сканирующая электронная микрофотография смеси поливинилацетата и полиэфира на основе малеинового ангидрида и пропиленгликоля.

увеличении позволило обнаружить существование в этой системе полостей диаметром менее 1 мкм. Для доказательства несовместимости компонентов в системе термопласт—термореактивный компонент проведено изучение этой системы при помощи торсионного маятника (том 1, гл. 5). На основании этих данных (рис. 23.9) можно предположить, что локализация полостей в каких-то определенных доменах менее эффективна в регулировании усадки по сравнению с обычным расположением этих полостей. Однако исследования на полиэфире II опровергают это предположение.

Введение акрилового термопласта в полиэфир II не приводит к изменению видимой в электронный микроскоп структуры по сравнению с той, которая наблюдается в системе полиэфир I—поливинилацетат (рис. 23.10). То же самое можно сказать и о системе полиэфир I—поливинилацетат с обычным распределением полостей (рис. 23.11). Однако компенсация усадки была наилучшей в системах с поливинилацетатом.

Это различие в способности компенсировать усадку можно, по-види-



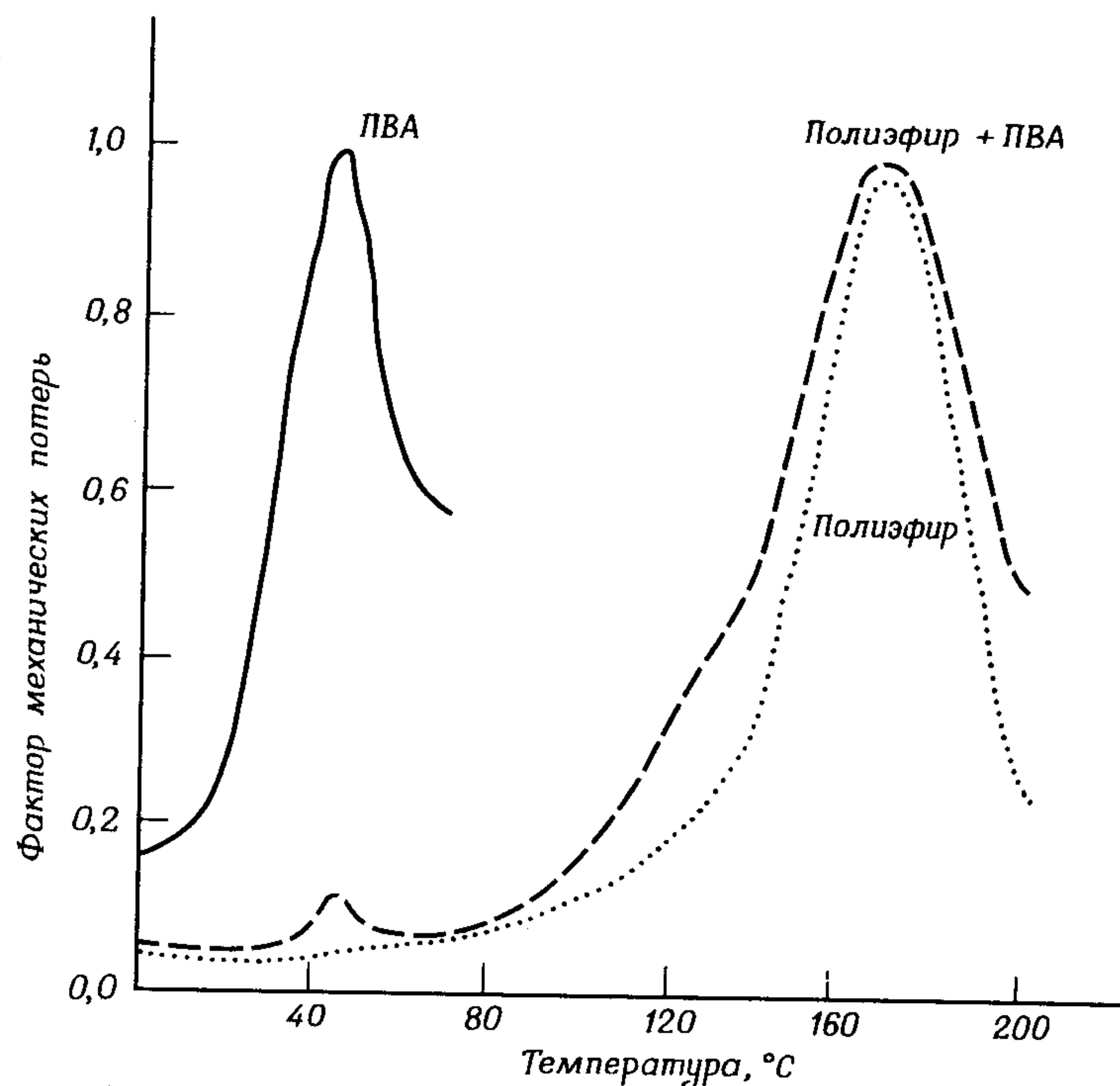


Рис. 23.9. Спектр механических потерь смеси поливинилацетата и полиэфира на основе малеинового ангидрида и пропиленгликоля.

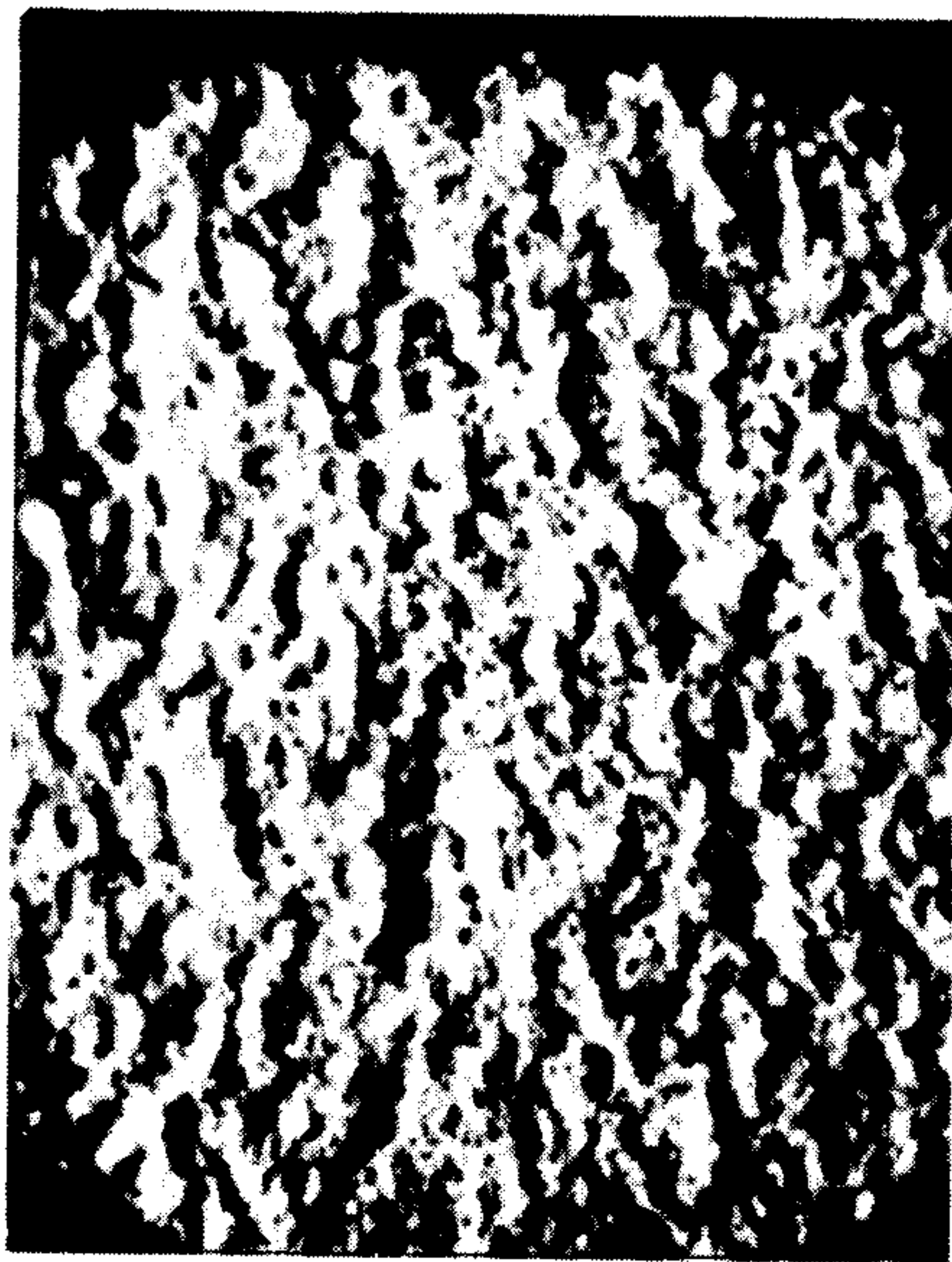


Рис. 23.10. Сканирующая электронная микрофотография смеси акрилового полимера и полиэфира на основе изофталевой кислоты.  $\times 500$ .

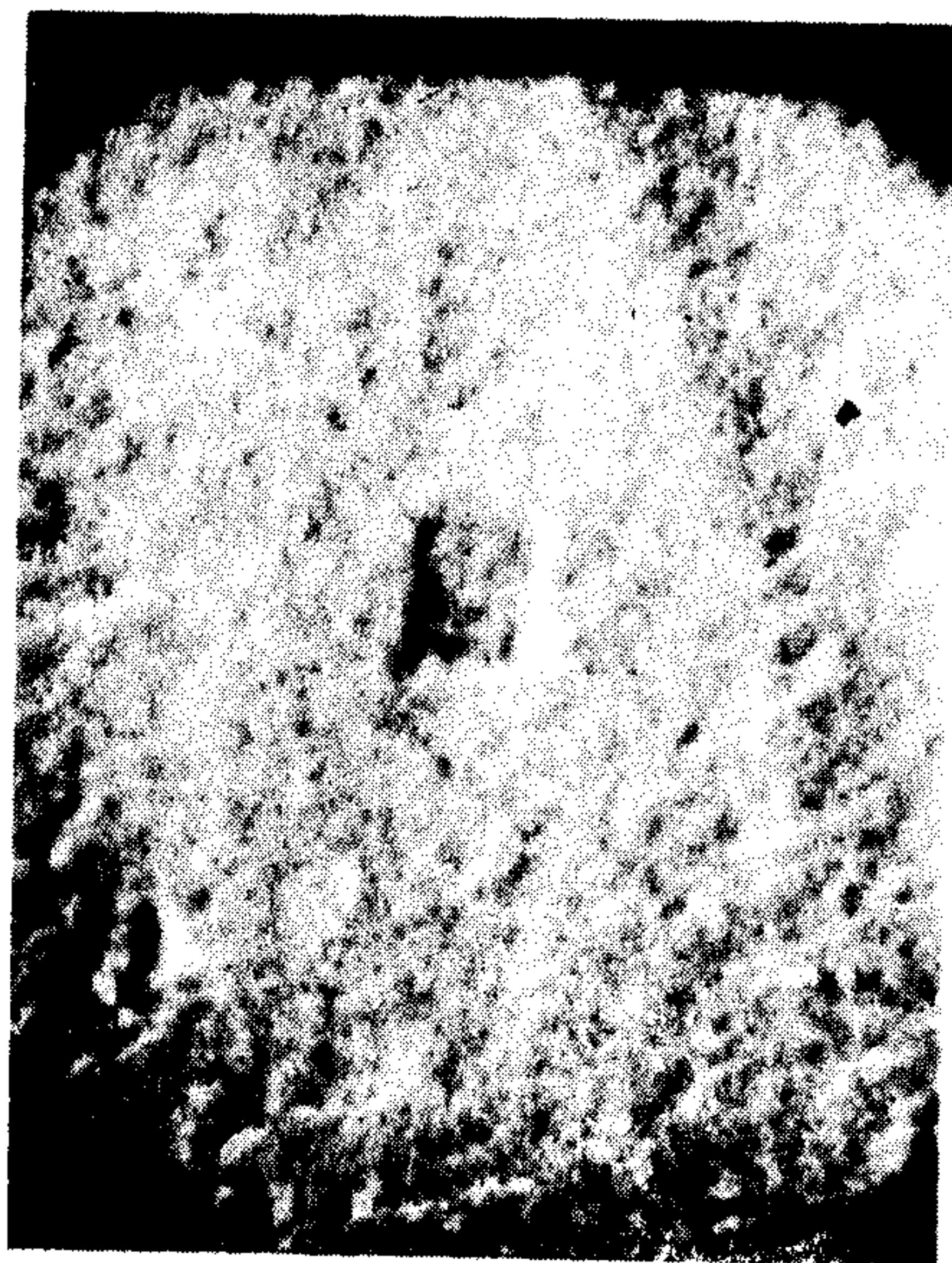


Рис. 23.11. Сканирующая электронная микрофотография смеси поливинилацетата и полиэфира на основе изофталевой кислоты.  $\times 500$ .

тому, объяснить разницей в коэффициентах теплового расширения исследованных термопластов [59]. Температурная зависимость удельного объема этих термопластов приведена на рис. 23.12. Точка излома графика характеризует температуру стеклования каждого полимера. Из приведенных данных видно, что при любой температуре поливинилацетат

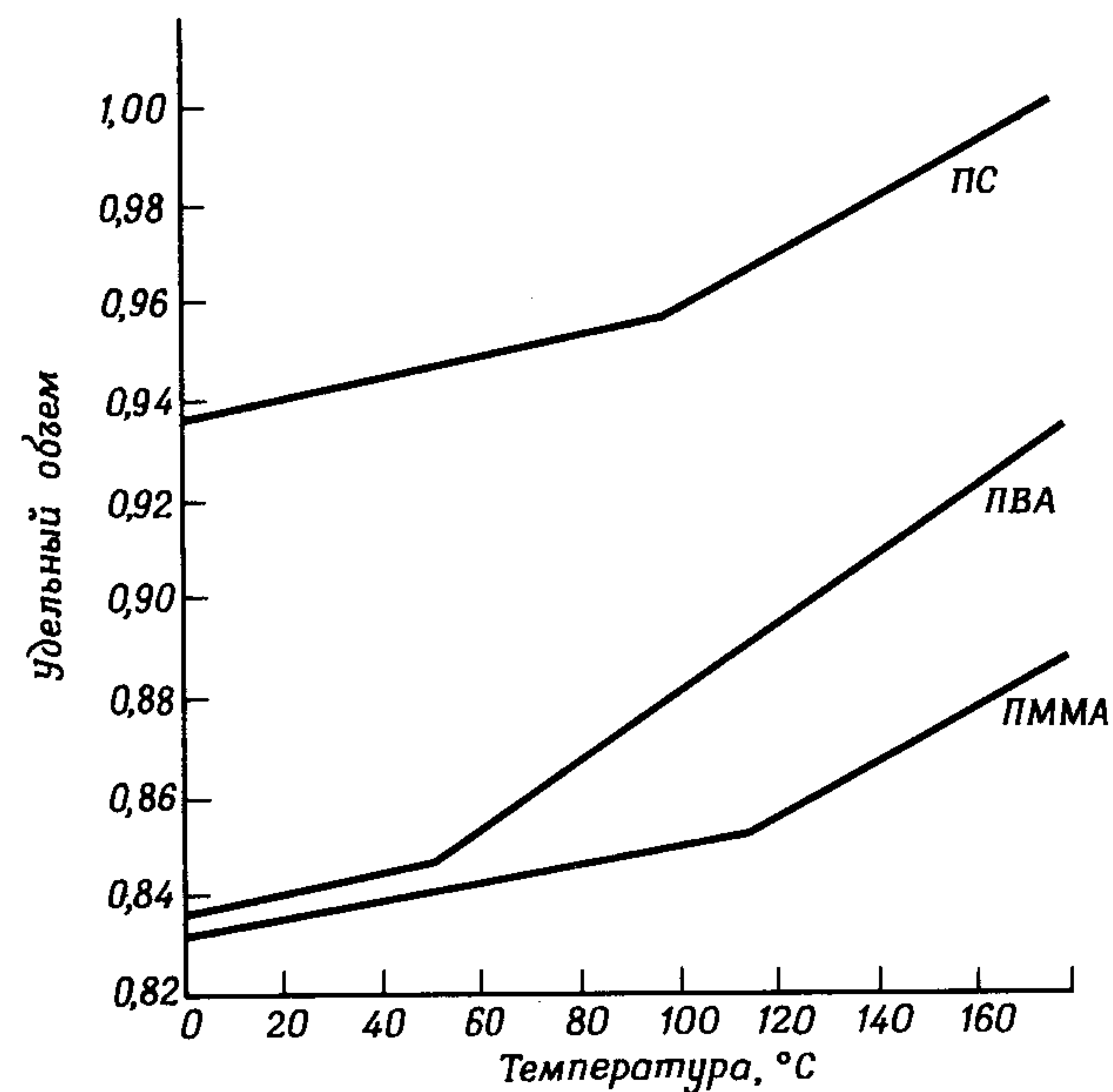


Рис. 23.12. Температурная зависимость удельного объема полиметилметакрилата (ПММА), поливинилацетата (ПВА) и полистирола (ПС).

занимает больший объем по сравнению с акриловым полимером, поскольку он обладает большим коэффициентом теплового расширения. Это позволяет предположить, что различная способность термопластов расширяться при нагревании может быть важным фактором в их способности компенсировать усадку при отверждении смол. Очевидно, что для реализации этого эффекта термопласт должен быть несовместим с термореактивной системой.

Полистирол является другим примером, иллюстрирующим важность свойств термопласта в регулировании усадки. Из данных рис. 23.12 видно, что удельный объем полистирола при любой температуре больше удельного объема поливинилацетата или акрилового термопласта. Его эффективность в компенсации усадки значительно ниже по сравнению с этими двумя термопластами. Объяснение этому можно найти, сравнивая микрофотографии систем полиэфир I—полистирол и полиэфир II—полистирол (рис. 23.13 и 23.14). Судя по этим снимкам,



полистирол совместим с полиэфирной матрицей, что особенно характерно для полиэфира II. Кроме того, даже при увеличении 5000 не удается обнаружить микрополостей в этих системах. Исследования при помощи торсионного маятника все-таки свидетельствуют об определенной степени несовместимости компонентов.



2 мкм

Рис. 23.13. Сканирующая электронная микрофотография смеси полистирола и полиэфира на основе малеинового ангидрида и пропиленгликоля.  $\times 500$ .



2 мкм

Рис. 23.14. Сканирующая электронная микрофотография смеси полистирола и полиэфира на основе изопталево́й кислоты.  $\times 500$ .

Можно предположить, что наибольшее влияние на эти процессы оказывает полярность. До отверждения ненасыщенный полиэфир является достаточно полярным полимером (дипольный момент 2,0—2,5), а после отверждения стиролом его полярность заметно снижается (дипольный момент равен примерно 0,8). Поливинилацетат и акриловый полимер — полярные полимеры (дипольные моменты равны соответственно 1,6 и 1,3), в то время как полистирол — относительно неполярный полимер (дипольный момент 0,3). Таким образом, по мере отверждения полиэфира полярные термопласты характеризуются большим стремлением к фазовому разделению, и выделение их в отдельную фазу позволяет в результате их теплового расширения в большей степени компенсировать усадку, вызванную отверждением. Напротив, полистирол, будучи неполярным, не обладает столь же хоро-

шей способностью к фазовому разделению с термореактивным компонентом системы, и потому значительно меньшее количество этого термопласта участвует в компенсации усадки.

В этих исследованиях также предполагается, что образование полостей происходит в результате гомополимеризации стирола в фазе термопласта и отрыва доменов термопластов от термореактивной матрицы при охлаждении от температуры отверждения. Большая «совместимость» в системах с участием полистирола является, по-видимому, также причиной однородной окрашиваемости этих систем, в то время как в системах с более полярными добавками эта однородность отсутствует.

## VI. ПРОЦЕССЫ В КОМПОЗИЦИЯХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ХИМИЧЕСКИЕ ЗАГУСТИТЕЛИ

Рассмотренные выше принципы приложимы и к формовочным компаундам, которые включают химические загустители, таким, как компаунд для получения листовых материалов (ЛК) и предварительно перемешанный компаунд (ППК). При введении химических загустителей остаточные карбоксильные группы реагируют с неорганическими материалами, например оксидом и гидроксидом магния, оксидом и гидроксидом кальция, и повышают вязкость компаунда. Полезные последствия такого процесса отмечались в разд. II,Б,2. Однако во многих случаях термопласт может отделяться от ненасыщенного полиэфира в процессе этого загущения и концентрироваться на поверхности композита. Усадка такого композита в общем случае изменяется незначительно, однако процесс формования может существенно осложниться.

Во избежание этого термопласты обычно модифицируют введением карбоксильных групп [20, 60—62] с тем, чтобы они также участвовали в процессе загущения. Однако в этом есть определенная опасность, на которую до последнего времени не обращали внимания. Если структура полиэфирной смолы, вводимого термопласта и загустителя сбалансированы недостаточно тщательно, происходит ухудшение компенсации усадки, появляется волнообразность и другие нежелательные явления [63]. По этой причине традиционные «низкопрофильные» характеристики могут быть сильно нарушены; если карбоксильные группы термопласта слишком сильно взаимодействуют с карбоксильными группами полиэфира через загуститель, то меньшая часть термопласта окажется несовместимой при отверждении. Очевидно, что в этом процессе очень важно строение как полиэфира, так и термопласта. В некоторых исследованиях [64] было сделано предположение, что загущение оказывает определенное влияние на скорость отверждения.

Для промышленного использования таких «полимерных смесей» большое значение имеют и многие другие факторы. Поскольку каждый из компонентов композита вносит определенный вклад в его свойства, выбор компонентов должен осуществляться очень тщательно. Не менее



важную роль играет и правильный выбор параметров формования (давление, температура, время формования и др.), а также конструкция пресс-форм [63, 65].

## VII. НОВЫЕ ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

«Низкопрофильные» композиты с малой усадкой на основе полиэфиров находят в настоящее время новые области применения. В качестве примеров можно назвать системы для поглощения энергии, в которых используются обладающие эластичностью полиэфирные смолы [66], композиты для изготовления облегченных изделий [67], сверхвысокопрочные материалы с большим содержанием стеклянных волокон [68], материалы, содержащие углеродные волокна, для радиотехнических изделий [69] и гранулированные полиэфирные формовочные компаунды, используемые для переработки на обычном оборудовании для отверждения реактопластов [70].

## VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смеси специально подобранных термопластов и реактопластов на основе полиэфиров позволяют получать упрочненные волокнами композиты, обладающие хорошими конструкционными свойствами.

Термопластичный компонент смеси, составляющий примерно 15—20% термореактивного компонента, по мере отверждения последнего становится несовместимым с ним. Термопластичный компонент при отверждении расширяется и компенсирует усадку, возникающую при отверждении ненасыщенной полиэфирной смолы. Важными свойствами термопласта для компенсации усадки являются коэффициент теплового расширения, температура стеклования, полярность и молекулярный вес. Обычно ненасыщенные полиэфирные смолы с потенциально более высокой температурой стеклования (или с более высокой плотностью сшивания) лучше формуются. Такие композиции позволяют получать изделия сложной формы, обладающие прекрасной стабильностью размеров в широком температурном интервале, хорошим видом поверхностей, высокой теплостойкостью, устойчивыми свойствами и высокой прочностью, включая ударопрочность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бениг Г. В., Ненасыщенные полиэфирные смолы, М., Химия, 1968.
2. Parkyn B., Lamb F., Cliton B. V., Polyesters, Vol. 2, London Iliffe Books, New York and American Elsevier, New York, 1967.
3. Gaylord M. W., Reinforced Plastics—Theory and Practice, 2nd. ed., Cahners Publ., 1974.
4. Penn W. S., GDP Technology, MacLaren, London, 1967.
5. Warner K. N., Annu. Tech. Conf., Reinforced Plast. Composites Inst., 28th, Plast. Ind., Reprint Sect. 19E, 1972, pp. 1-24.

6. Fekete F., Annu. Tech. Conf., Reinforced Plast. Composites Inst., 27th, Soc. Plast. Ind. Preprint Sect. 12—D, 1975, pp. 1—12.
7. Пат. США 3631217, 28/XII 1971.
8. Alvey F. B., J. Polym. Sci., A—1, 9, 2233—2245 (1971).
9. Vancsco-Szmercsanyi I., Kunststoffe, 60 (12), 1066—1070 (1970).
10. Schönthaler W., Lethmathei W., Kunststoffe, 60, 951—953 (1970).
11. Bartkus E. J., A Kroekel C. H., Appl. Polym. Symp., No. 15, 113—135 (1970).
12. Boos H. J., Hauschildt K. R., Erlangen Kunststoffe, 63, 181—184 (1973).
13. British Industrial Plastics, англ. пат. 936351, 11/IX 1963.
14. Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt, англ. пат. 937703, 25/IX 1963.
15. Cutler N. A., Ferriday J. E., Parker F. J., Annu. Meeting Reinforced Plast. Div. 17th, Soc. Plast. Ind. Sect. 5-F, 1962, pp. 1—16.
16. Bartkus E. J., Kroekel C. H., Appl. Polym. Symp., No. 15, 113—115 (1970).
17. Von Boob H. J., Hauschildt K. R., Kunststoffe, 63, 181—184 (1973).
18. Atkins K. E., Harpold M. A., Comstock L. R., Smith P. L., Annu. Tech. Conf., 28th, Reinforced Plast. Composite Inst. Paper, 1973.
19. British Industrial Plastics, англ. пат. 936351, 11/IX 1963.
20. Union Carbide Corp., пат. США 3718714, 27/II 1973.
21. Freeman Chemical, Ltd., англ. пат. 1321683, 27/VI 1973.
22. Chemische Werke Huls, пат. ФРГ 2163089, 20/VI 1973.
23. Chemische Werke Albert, нидерл. пат. 72-03034, 12/IX 1972.
24. Rohm and Haas Co., пат. США 3701748, 31/X 1972.
25. Rohm and Haas Co., пат. США 3772241, 3/XI 1973.
26. Toyo Spinning Co., япон. пат. 4851090, 18/VII 1973.
27. Toyo Spinning Co., япон. пат. 4849884, 13/VII 1973.
28. Union Carbide Corp., пат. ФРГ 2104575, 12/VIII 1971.
29. Diamond Shamrock Corp., пат. США 3721642, 20/III 1973.
30. Grace W. R. and Co., пат. США 3503921, 1/III 1970.
31. Koppers Co., нидерл. пат. 70-15386, 26/IV 1971.
32. Dow Chemical Co., пат. США 3674893, 4/VII 1972.
33. Takeda Chemical Ind., пат. ФРГ 2252972, 24/V 1973.
34. Union Carbide Corp., пат. США 3549586, 22/XII 1970.
35. Union Carbide Corp., пат. США 3688178, 6/VI 1972.
36. Blount W. W., Calendine R. H., Davis J. H., Annu. Tech. Conf., 27th, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 12-C (1972).
37. Rohm and Haas Co., пат. США 3642672, 15/VIII 1972.
38. Distillers Co. Ltd., пат. США 3489707, 13/I 1970.
39. Reichold, япон. пат. 4601783, 10/X 1971.
40. Koppers Co., нидерл. пат. 70-14568, 17/VI 1971.
41. Toyo Shibaura Electric Co. Ltd., пат. США 373728, 29/V 1973.
42. Chemische Werke Albert, нидерл. пат. 72-03034, 12/IX 1972.
43. Rohm and Haas Company, пат. ФРГ 2203199.
44. Cultshall J. E., Pennington D. W., Annu. Tech. Conf., 27th, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 15-A (1972).
45. Mod. Plast., No 9, 46—47 (1971).
46. Plast. World, No 12, 18 (1971).
47. Tortolano F. W., Plast. World, No 5, 40—42 (1975).
48. Thomas R. R., Annu. Tech. Conf., 31st, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 1-C (1976).
49. Hall A., Plast. World, No 12, 38—41 (1974).
50. Plast. World, No 1, 10 (1975).
51. Crossand J., Nenadal C. G., Annu. Tech. Conf., 31st, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 1-E (1976).
52. Mod. Plast., No 7, 58—61 (1973).
53. Plast. Eng., No 8, 49—50 (1975).
54. Pattison V. A., Hindersinn R. R., Schwartz W. T., SPE J., 19 (5), 553 (1973).



55. Rabenold R., Annu. Tech. Conf., 27th, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 15-E (1972).
56. Walker A. C., SPE Tech. Paper 17, 454 (1971).
57. Pattison V. A., Hindersinn R. R., Schwartz W. T., J. Appl. Polym. Sci., 19, 3045-3050 (1975).
58. Atkins K. E., Koleske J. V., Smith P. L., Walker E. R., Matthews V. E., Annu. Tech. Conf., 31st, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 2-E (1976).
- 59a. Brandrup J., Immergut E. H., Polymer Handbook, Wiley (Interscience), New York, 1966.
- 59b. Boundy R. H., Boyer R. F., Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1952.
- 59в. Spencer R. C., Gilmore G. D., J. Appl. Phys., 20, 502 (1949).
- 59г. Clash R. J., Jr., Rynkiewicz L. M. Ind Eng. Chem., 36 (3), 279—282 (1944).
60. Diamond Shamrock, нидерл. пат. 72-08269, 19/XII 1972.
61. Rohm and Haas Co., бельг. пат. 740581, 21/IV 1970.
62. Kuraray Co. Ltd., япон. пат. 73-21788, 19/III 1973.
63. Jeff Boyd H., Annu. Tech. Conf., 31st, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 2-C (1976).
64. Kubota H., J. Appl. Polym. Sci. 19, 2279-2297 (1975).
65. Jutte R. B., Soc. Automotive Eng. Meeting (January 1973).
66. Shreve J. T., Tropp F. E., Annu. Tech. Conf., 31st, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 2-A (1976).
67. Sundstrom G. A., Collister J., Hays C. W., Anniversary Tech. Conf., 30th, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 1-B (1975).
68. Maaghul J., Potkanowicz E. J., Annu. Tech. Conf., 31st, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 7-C (1976).
69. Atkins K. E., Gentry R. R., Hiler D. C., SPE National Technical Conf. High Performance Plastics, p. 148 (October 1976).
70. Lake R. D., Shreve H. T., Lovell R. L., Annu. Tech. Conf., 31st, Reinforced Plast./Composite Inst. Paper 13-C (1976).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### Адгезия

между полимерными волокнами 161—164

полимерных смесей 161-164

роль при упрочнении 106

Акриловые системы с частицами «комбинированного» каучука 79-80

Акрилонитрил-бутадиен-стирольные (АБС) сополимеры 84, 101, 322

адгезия 106

с эластомерным покрытием 92

трехслойные экструдированные листы 156

упрочнение частицами каучука 109

утилизация 175-176

холодная прокатка 110

Амидные сополимеры 213-214

Ацетат целлюлозы, смесь с полиакрилонитрилом и привитым сополимером 63-64

Блок-сополимеры 261-278

как адгезивы 274-276

—добавки, способствующие совместимости 41-42

—стабилизаторы эмульсий 48

—эмульгаторы 48

модификация стеклообразных и полукристаллических пластиков 269-272

морфология и вязкоупругие свойства 261-268

—физические свойства 268-269

поверхностная активность 41-42

применение и свойства 269-277

смеси с каучуками 276-277

—полимерами, отличающимися по химическому составу 266-268

—химически идентичными полимерами 262-266

стирола и бутадиена или изопрена 262

теоретическое рассмотрение 51-54

тройные 277

эластомеры 272-274

Бутадиен-акрилонитрильный эластомер 81-83

с концевыми винильными группами 83

1,2-Бутадиендиметилакрилат 88

Бутадиен-стирольные блок-сополимеры 66, 262, 265-267

смеси с ПС 270-272

Бутилкаучук, смесь с полиэтиленом 335-336

Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) 5-36

вязкоупругие свойства 26-30

градиентные 8

и изомерные привитые сополимеры 8-13

—совместимость полимеров 16-17

история развития представления 7-8

классификация 8

—на базе теории алгебраических колец 9-13

—группы 9

методы синтеза 13-15

Миллара 6

морфология 15-25

—влияние методов полимеризации 20-21

—состава 22

—сшивания 17-20

—двухфазных полимеров 24-25

одновременные 5, 8

—морфология 20

—проницаемость 33

—свойства 25, 30, 31

определение 8

отжиг 33-34

полу- 8, 21

—определение 6

—применение 34-36

—свойства 25



проницаемость 33  
 размеры доменов 22–24  
 разрушение 33–34  
 свойства 25–34  
 – предельные 30–33  
 связь со смесями и привитыми сополимерами 6–7  
 состав 22–24  
 температура стеклования 26–30  
 типы 7–8  
 уравнение для размера фазовых доменов 22  
 Волокна из смесей полимеров  
 адгезия 205–206  
 бикомпонентные 214–216  
 – неоднородные 192, 216  
 бисоставные 216–218  
 гетерогенные 182–187  
 гомогенные 181–182  
 гряземаскирующие характеристики 231–232  
 извитость 210–214  
 классификация 181–187  
 морфология 181–187  
 – контроль 187–202  
 несовместимых 195–202  
 огнестойкость 223–226  
 окрашиваемость 226–230  
 определение 179  
 применение 218–232  
 самогфрирование 210  
 свойства антистатические 218–221  
 – механические 206–209  
 – в условиях высокой влажности и нагрева 223  
 – оптические 209–210  
 системы распределения для смешения потоков 189–192  
 с покрытием 92–96  
 термодинамика 196–198  
 ультратонкие 230–231  
 фазовая структура 201–202  
 формование 187–189, 198–201  
 – взаимодействие между полимерами 203–204  
 формоустойчивость изделий 221–222

Гриффита критерий 124

Гука закон 124

Дисперсные смеси 55–64  
 Дифференциальный термический анализ 285  
 Добавки, способствующие совместимости (ДСС) 39–66  
 влияние на механические свойства смесей 54–66  
 морфология 47–51  
 на основе блок-сополимеров 41–42  
 – привитых сополимеров 42–44  
 общие требования 45–47

Загустители 437–438

Извитость, закономерности образования 211–214

Изделия с малой усадкой 420–438  
 из ненасыщенных полиэфирных смол 420–421

компрессионное прессование 422–423

методы изготовления 421–424

новые области использования 438

Изода испытание на прочность 131–135

Изода метод измерения ударной прочности 132

Каучук

бутадиен-стирольный (БСК) 18, 31, 66, 297

– маслonaполненный 304, 305

– смесь с ПБК 289, 290

и стеклообразные полимеры 43

«комбинированный» 79–80, 92

натуральный в шинах 283, 284

– смеси с другими эластомерами 65, 286, 294, 295, 298, 300, 305

новый, потребление 280

полистирольный с добавкой привитого или блок-сополимера 64

термопластичный 334–335

энергия поглощения 71–72

этилен-пропиленовый 66, 92, 327–330

– полукристаллический 331

– смеси с ПЭВП 91

Клеящие добавки 275

Компаунды

для заливки форм 423–424

– получения листовых материалов 422

предварительно перемешанные 423

соотношение компонентов 427, 429

типичный состав 426

Композиции с волокнистыми наполнителями 92–97

Крейзование мультиплетное 100–103

в ударопрочном ПС 101–105

кинетика 117

теория 100–103

Крейзы, модуль 122

Ламинарное смешение 373, 374, 375

Линейно-упругая механика разрушения (ЛУМР) 124, 129, 131

Листовые литевые материалы 83, 422

Метилакрилат-бутадиен-стирольный сополимер 84

Метилметакрилат-бутадиен-стирольный привитой сополимер (МБС) 108

2-Метилстирол-метакрилонитрил-этилакрилатный сополимер 86

Многослойные пленки

выбор полимеров для совместной экструзии 151–152

«критическое» межфазное напряжение сдвига 158–159

межслоевая адгезия 159–164

межфазная неустойчивость течения 155–159

– место появления 157

методы совместной экструзии 141–152

проницаемость 164–167

«склеивающие полимерные слои» 161

свойства механические 167–169

– оптические 169–171

формование через головку с адаптером и обычным коллектором 148

– вращающимися кольцевыми элементами 143

– щелевую многоколлекторную 147

– с адаптером 148

– многоколлекторное устройство 143

утилизация 175–176

Многослойный поток, математический анализ 152–154

Модификация каучуками пластмасс 70–97. См. также Упрочнение каучуками

акрильных терморективных 80

влияние на ударную прочность 77–78

– параметров частиц 76

изменение объема и коэффициент термического расширения 74

морфологические свойства 74–77

найлоновых 87–88

полиметилметакрилатных 89

поли(стирол-со-акрилонитрильных) 84

полистирольных 74–75, 78, 84

полиэфирстирольных 83

сшитых аморфных стеклообразных 79–92

эпоксидных 81–82

Модуль упругости динамический, влияние температуры 29

Найлон-6

адгезия 162–163

модифицированный каучуком 87–88

смесь с полипропиленом 62–63

– сополимером этилена и этилакрилата 88

Найлоновый шинный корд, улучшение формоустойчивости 221–222

Наполнители порошкообразные минеральные с покрытием 96–97

Ненасыщенные полиэфирные смолы

компаунды для прессования изделий 423

компрессионное прессование в форме 422–423

– проблемы 424–429

получение 420–421

строение 427

усадка 424, 432

Нитроцеллюлоза

пластифицированная 258–259

смеси с термоэластопластами 322

Обобщенная скорость высвобождения



- энергии при деформации 125  
 Объемные листовые материалы 83, 422  
 Оптическая гетерогенность 429–430  
 Оптические свойства многослойных пленок 169–171
- Пластики**  
 модифицированные 70–97. *См. также* Модификация каучуками пластмасс  
 стеклообразные, модификация блок-сополимерами 269–272  
 упрочненные 420  
 – каучуками, механика разрушения 126–129  
 – объем каучуковой фазы 126–127  
 частично кристаллические 269–272
- Пластификаторы**  
 вторичные 250  
 молекулярные функции 239–241  
 мономерные 238, 245, 257  
 определение 238–239  
 полимерные 238–259  
 – влияние на гибкость 253  
 – жесткость 251–252  
 – свойства механические 249, 253  
 – электрические 253, 254  
 – твердость 251–252  
 – температуру стеклования 251  
 – формуемость расплава 256–258  
 – хрупкость 253  
 – вязкость 245  
 – для нитроцеллюлозы 258–259  
 – поливинилхлорида 250–258  
 – смесей полимеров 242–244  
 – летучесть и экстрагируемость 254–255  
 – мол. вес 244  
 – низкомолекулярные 238, 245  
 – недостатки 241, 244–245  
 – общие характеристики 244–245  
 – пластифицируемые системы 250–259  
 – применение 244–245  
 – совместимость 245–247  
 – структура 245–250  
 применение 241
- Полиакрилат-полистирольные смеси** 16, 17
- Полиакрилат-полиуретановые смеси** 21, 27, 28–30
- Полиблочные диен-стирольные сополимеры** 272
- Полибутадиеновые смеси** 263–264, 284–285
- Поли(бутадиен-со-акрилонитрил) с концевыми карбоксильными группами** 81–83
- Поливинилацетат**  
 полярность 436  
 смеси с ПКЛ 412  
 спектр механических потерь 434
- Поливинилхлорид**  
 адгезия 162–163  
 жесткий 84  
 модифицированный МБС 84, 86  
 пластифицированный 250–258  
 – вязкость 257–258  
 – гибкость 253  
 – жесткость 250–251  
 – кристалличность 244  
 – свойства механические 249, 253  
 – непостоянство 254–255  
 – низкотемпературные 248, 249  
 – смеси с термозластопластами 312  
 – твердость 250–251  
 – температура стеклования 243, 251  
 – хрупкости 253  
 свойства 84–86  
 – электрические 253, 254  
 смеси 256–257  
 – с МБС 108  
 – ПКЛ 403–406  
 – оптические 86  
 температурные кривые 240  
 упрочненный 118–119  
 формуемость расплава 256–258
- Полидиметилсилоксан** 89
- Поликапролактамы, свойства физические** 88
- Поли-ε-капролактон**  
 как пластификатор 248  
 кристаллическая структура 400–401  
 полимеризация 399–400  
 применение 417  
 растворы, свойства 401  
 свойства физические 400–402  
 смеси 399, 403–417  
 – механически совместимые 414  
 – с блок-сополимерами 271

- кристаллическими полимерами 415  
 – пентоном 410, 411  
 – поливинилацетатом 412  
 – поливинилхлоридом 403–406  
 – полиметилметакрилатом 414  
 – поли(ε-метил-со-ε-капролактоном) 414  
 – полипропиленом 415–416  
 – полиуретаном 416–417  
 – полиэпихлоргидрином 409–410  
 – полиэтиленом 415  
 – производными целлюлозы 407–409  
 – сополимерами стирола и акрилонитрила 410  
 совместимость 402–403
- Поликарбонат**  
 адгезия 162–163  
 свойства механические 121, 122
- Поликарбонат-поликапролактоновые смеси** 52
- Полимеры**  
 выбор для совместной экструзии 151–152  
 двухфазные, морфология 24–25  
 несовместимые 201–202  
 полукристаллические 90–92  
 склеивающие 151, 161  
 содержащие крейзы, свойства 120–123  
 со структурой «ядро-оболочка» 89  
 стеклообразные несшитые аморфные 84–90  
 – кристаллические 84–90  
 – сшитые аморфные 79–83  
 – упрочненные каучуками 43, 72
- Полиметилметакрилат** 16, 88–89, 99  
 скорость роста трещины 128  
 смеси с натуральным каучуком 65  
 – полиметилметакрилатом 38  
 – полистиролом 146  
 соотношение удельный объем/температура 435
- Поли-α-метилстирол** 52, 265–266
- Полиоксифир-поли-ε-капролактоновая смесь** 406–407
- Полиолефиновые смеси** 339–390  
 анализ 385–390  
 влияние критической концентрации 356
- вязкость 357–358, 361  
 законы смешения 367  
 модификация 339, 356, 367–369  
 обзор патентов 342–356  
 показания для смешения 340–356, 369  
 применение 384–385  
 примеры 341  
 реология расплавов 356–371  
 свойства при переработке 379–385  
 – эксплуатационные 384–385  
 смеси со свойствами термозласто-пластов 324–337  
 смешение в расплаве 356–371  
 – инженерные аспекты 372–379  
 спектроскопия и спектрофотометрия 388  
 текучесть 357, 359
- Полиолефины кристаллические** 324
- транс-Полипентенилен** 294
- Полипропилен**  
 закристаллизованный, морфология смесей 327–328  
 – структура 329–330  
 модифицированный как ДСС 62–63  
 смеси с нейлоном 62–63  
 – поликапролактоном 415–416  
 – кристаллическими полимерами 415–416  
 – ПЭВП 359, 360, 362, 365, 376, 385, 388  
 – ПЭНП 358, 366  
 – этилен-пропиленовым эластомером 91–92, 327–330
- Полистирол** 16, 17, 25  
 адгезия 162–163  
 алкилирование Фриделя-Крафтса 55–56  
 исследование методом сканирующей электронной микроскопии 436  
 как блок-сополимер 262  
 – термопластичная добавка 435  
 низкого мол. веса 264  
 образование ВПС  
 обычный 172–173  
 размеры доменов 23  
 смеси с бутадиен-стирольным блок-сополимером 270–272  
 – поликапролактоном 413  
 – ПЭНП 55–59  
 ударопрочный 43, 84



- запасенная упругая энергия 122
- мультиплетное крейзование 101–105
- смеси с полистиролом обычным 105
- и полифениленоксидом 109
- полифениленоксидом 105, 118–119, 129
- Полистирол-каучуковые смеси 64
- Полистирол-полиизопреновые смеси 262–263
- Полистирол-поли- $\alpha$ -метилстирольные смеси 52, 265–266
- Полистирол-полиэтиленовые смеси 55 с добавкой привитого сополимера 55–59
- Полисульфон 89–90
- Полисульфон-поликарбонатные смеси 52
- Полиуретан-полиметилметакрилатные смеси 18, 19
- морфология 20
- свойства 25, 29
- Полиуретаны
- адгезия 162–163
- волокна 216
- смеси с кристаллическими полимерами 416
- термопластичные 321–322
- Полифениленоксид
- смеси с термоэластопластами 317
- ударопрочным полистиролом 105, 118–119, 129
- Полиэтилакрилат 16
- Полиэтилакрилат-полиметилметакрилатные смеси 16, 17, 27
- Полиметилакрилат-полистирольные смеси 34
- Полиэтилен
- смеси с кристаллическими полимерами 415
- хлорированный 59–62, 172
- адгезия 162–163
- Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)
- адгезия 162–163
- хлорированный как ДСС 59–64
- Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) 55–59, 356
- адгезия 162–163
- смесь с полистиролом 55–59
- сополимером этилена и винилацетата 172, 356
- сравнение с полистиролом 56
- Полиэтилен-поливинилхлоридные смеси 59–62
- Полиэтилен-полипропилен-полиэтиленовые смеси, экструзия 172
- Полиэтилен-поли(этилен-*со*-винилацетат) 172
- Полиэтилентерефталат 222, 341
- окрашиваемость волокна 229
- смесь с нейлоном-6 214
- Полярность полимерных смесей 436–437
- Привитые сополимеры
- как ДСС 42–44
- эффективность 45
- роль в модифицированных ударопрочных пластиках 42–44
- Промежуточные композиты, определение 8
- Проницаемость через полимеры 166
- Прочность 130–137
- при растяжении 130–131
- ударная 131
- Прядильная жидкость, приготовление 195–196
- Разрушение смесей полимеров 99–138
- влияние размера частиц 107–111
- измерение объемных деформаций 111–123, 137
- и механические свойства 130–131
- исследование методом сканирующей электронной микроскопии 137
- контрастирование тетраоксидом осмия 137
- механика 123–129
- количественное измерение 137
- механизм деформации 113–120
- прочность при растяжении 130–131
- ударная 131–135
- образцов с надрезом 131–135
- роль адгезии 106
- сшивания 106–107
- скорость роста трещины 128
- старение 135–137
- теория мультиплетного крейзования 100–103
- экспериментальные данные 103–106

- Расплав
- индекс качества 375
- памяти 379
- текучести 367, 368
- Растрескивание под напряжением 430–431
- Резины термопластичные 334–335
- «Реологически особые» композиции 341, 357, 369–371
- Реология смешиваемых потоков 193–195, 198–201
- Силикон-полиэтиленовые смеси 336–337
- Слоистые материалы 64–66
- Смеси полимеров. *См. также* Волокна из смесей полимеров, Полиолефиновые смеси, Термоэластопласты, Эластомерные смеси
- влияние термических напряжений 73
- волокна 179–232
- дисперсные 55–64
- для создания новых текстильных изделий 218–232
- как адгезивы 161–164
- межфазные добавки 39–66
- модифицированные каучуками 70–97
- прядильные жидкости 195–196
- разрушение 99–138
- со свойствами термоэластопластов 312–337
- трехкомпонентные 49
- Смещение в расплаве 372–379
- Смещение раскрытия трещины 125
- Совместимость
- определение 402–403
- «техническая» 386
- Солюбилизация в блок-сополимерах 48
- Спектроскопия и спектрофотометрия 388
- Средневесовая общая деформация 375–376
- Стирол-акрилонитрильный сополимер 321–322
- смесь с блок-сополимером 271
- Стирол-бутадиен-стирольные блок-сополимеры 316–320
- Стирол-изопреновые блок-сополимеры 317
- Термопласты
- введение в композиции для снижения усадки 425
- расширение 431–437
- строение 427
- Термоэластопласты 312–337
- модифицированные каучуками 314–322
- патенты 318–319
- морфология 314, 322, 324, 327, 333
- после кристаллизации 333–334
- определение 314
- полиуретановые 321–322
- полиэфирные 320–321
- получаемые смешением полимеров 322–337
- морфология 323
- патенты 325–326
- применение 324–337
- свойства физические 330–332
- стирол-бутадиен-стирольные 316–320
- сшитые 332–337
- Теория групп 9
- Тетраэтиленгликольдиметакрилат как сшивающий агент 13
- Тройной этилен-пропиленовый каучук (ТЭПК)
- озоностойкость, влияние добавок ненасыщенных мономеров 308
- смеси с ПБК 285, 288, 291, 293, 295, 296, 307
- полиолефинами 330–331, 334
- Упрочнение каучуками. *См. также* Модификация каучуками пластмасс
- влияние размера частиц 107–111
- и коэффициент термического расширения 74
- механизм 71–74
- при холодной прокатке АБС 110
- роль адгезии 106
- сшивания 106–107
- теории качественные 100–111
- мультиплетного крейзования 100–103
- Усадка
- механизм 429–437
- пути устранения 424–425



- Фибрированные продукты 230–231
- Фильеры 187–193  
 отношение длины отверстия к диаметру 194  
 подача прядильной жидкости 199  
 распределение и смещение потока 189–192  
 с профилированными отверстиями 188  
 удлинение потока в отверстиях 200
- Формование пленок  
 плоских 147–151  
 рукавных 141–146
- Хлорбутилкаучук 284, 293, 307
- Число вязкости расплава 386
- Шарпи* метод измерения ударной прочности 132
- Шенкеля* степень смещения 375
- Шины  
 из смесей эластомеров 280–309  
 строение 282  
 эксплуатационные особенности 281–282
- Экструзия совместная  
 адгезия 159–164  
 многослойных полимерных пленок 140–177  
 неньютоновская многослойная 152–154  
 новые данные 141–146  
 рукавной пленки 141–146
- Эластомерные смеси 280–309  
 вулканизационная совместимость 299  
 вулканизованные, свойства 299–309
- исследование методом газовой хроматографии 286  
 — инфракрасной спектроскопии 285  
 — ЯМР 286  
 — микроскопические 284–285  
 клейкость 298–299  
 латексы и растворы 286–287  
 маслонеполненные 304, 305  
 методы получения 286–293  
 морфология механических смесей 287–292, 327  
 — расплавов 324, 326  
 наполненные сажей 296, 298  
 — распределение сажи между фазами 292–293  
 невулканизованные 293–299  
 — свойства 297  
 не содержащие сажи 293–296  
 озоностойкость 306–309  
 прочность 299–300  
 растворимость 286  
 свойства динамические 302–304  
 — усталостные 304–306  
 сопротивление абразивному износу и проскальзыванию 301–302  
 старение 306–309  
 термический анализ 285  
 Эластомерные фазы 289, 290  
 Эпоксидные системы  
 модифицированные 81–82  
 свойства 94  
 Эпокси-поли-(*n*-бутилакрилатные) ВПС 30, 31  
 Этилен-винилацетатные сополимеры 247, 341  
 Этиленовые сополимеры 247  
 Этилен- $\alpha$ -олефиновые сополимеры 324  
 Этилен-этилакрилатные сополимеры 383
- ЯМР-спектроскопия 286

## СОДЕРЖАНИЕ 1 ТОМА

- Глава 1. *Д. Пол.* ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ
- Глава 2. *С. Краузе.* СОВМЕСТИМОСТЬ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕР
- Глава 3. *И. Санчес.* СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ
- Глава 4. *Т. Квей, Т. Уэнг.* РАЗДЕЛЕНИЕ НА ФАЗЫ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕР
- Глава 5. *В. Макнайт, Ф. Караш, Дж. Фрид.* ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ
- Глава 6. *С. Ву.* МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ, СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ И АДГЕЗИЯ МЕЖДУ ПОЛИМЕРАМИ
- Глава 7. *Х. Ван Оуэн.* РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ И СУСПЕНЗИЙ
- Глава 8. *Р. Дикки.* МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (МАЛЫЕ ДЕФОРМАЦИИ) МНОГОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ
- Глава 9. *Р. Стейн.* ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ
- Глава 10. *Х. Хонфенберг, Д. Пол.* ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ



# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Глава 11. Д. Томас, Л. Сперлинг. ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ</b>	5
I. Введение	5
II. Изомерные привитые сополимеры и ВПС	8
III. Обзор методов синтеза	13
IV. Морфология	15
V. Физические и механические свойства	25
VI. Практическое использование	34
Литература	36
<b>Глава 12. Д. Пол. МЕЖФАЗНЫЕ ДОБАВКИ, СПОСОБСТВУЮЩИЕ СОВМЕСТИМОСТИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ</b>	39
I. Введение	39
II. Данные о поверхностной активности блок-сополимеров	41
III. Роль привитых сополимеров в модифицированных ударопрочных пластиках	42
IV. Теоретические основы использования ДСС	44
V. Примеры влияния ДСС на механические свойства смесей	54
Литература	67
<b>Глава 13. С. Ньюмен. МОДИФИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС КАУЧУКАМИ</b>	70
I. Введение	70
II. Теоретические основы	71
III. Свойства конкретных систем	79
IV. Мягкие промежуточные слои в композитах с волокнистыми и порошкообразными наполнителями	92
Литература	97
<b>Глава 14. К. Бакнэлл. РАЗРУШЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ</b>	99
I. Введение	99
II. Качественные теории упрочнения	100
III. Измерения деформаций объема	111
IV. Механика разрушения	123
V. Поведение при растягивающем и ударном нагружении	130

VI. Заключение	137
Литература	138
<b>Глава 15. У. Шренк, Т. Алфрей, мл. МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЛЕНКИ И ЛИСТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ</b>	140
I. Введение	140
II. Методы совместной экструзии	141
III. Анализ течения неньютоновских многослойных расплавов при совместной экструзии	152
IV. Неустойчивость течения при многослойной совместной экструзии	155
V. Адгезия полимеров при совместной экструзии	159
VI. Свойства многослойных пленок	164
VII. Применение	171
VIII. Утилизация использованных материалов	175
IX. Новые разработки	176
Литература	177
<b>Глава 16. Д. Пол. ВОЛОКНА ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ</b>	179
I. Введение	179
II. Классификация волокон на основе смесей по фазовой морфологии	181
III. Основные принципы формирования фазовой морфологии	187
IV. Теоретические исследования смесевых волокон из несовместимых полимеров	203
V. Механика самогфрирующихся сопряженных волокон	210
VI. Полимерные смеси для создания новых текстильных изделий	218
Литература	232
<b>Глава 17. К. Хеммер. ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ</b>	237
I. Введение	237
II. Пластифицированные системы	250
III. Заключение	259
Литература	260
<b>Глава 18. Г. Краус. СМЕСИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ДРУГИМИ ПОЛИМЕРАМИ</b>	261
I. Введение	261
II. Морфология и вязкоупругие свойства в линейной области	261
III. Применения и свойства	269
IV. Заключение	277
Литература	278



452	Содержание
Глава 19. <i>Е. Мак-Донел, К. Беренуол, Дж. Эндрис.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ В ШИНАХ	280
I. Введение	280
II. Методы оценки свойств смесей эластомеров, используемых в шинах	283
III. Методы получения смесей эластомеров	286
IV. Свойства невулканизованных смесей эластомеров	293
V. Свойства вулканизованных смесей эластомеров	299
Литература	309
Глава 20. <i>Э. Кресге.</i> СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ СО СВОЙСТВАМИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ	312
I. Введение	312
II. Модифицированные термоэластопласты	314
III. Термоэластопласты, получаемые смешением полимеров	322
Литература	337
Глава 21. <i>А. Плохоцки.</i> СМЕСИ ПОЛИОЛЕФИНОВ: РЕОЛОГИЯ, СМЕШЕНИЕ В РАСПЛАВЕ И ПРИМЕНЕНИЕ	339
I. Обсуждаемые вопросы	339
II. Причины, заставляющие смешивать полиолефины	340
III. Инженерные аспекты реологии расплавов смесей полиолефинов	356
IV. Инженерные аспекты процесса смешения в расплаве	372
V. Свойства смесей полиолефинов при переработке	379
VI. Эксплуатационные свойства смесей полиолефинов и их применение	384
VII. Анализ смесей полиолефинов (структура, совместимость и оценка состава композиций)	385
Литература	390
Глава 22. <i>Дж. Колески.</i> СМЕСИ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОН И АНАЛОГИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	399
I. Введение	399
II. Смесии поли-ε-капролактона с другими полимерами	403
III. Применение смесей поли-ε-капролактона	417
Литература	418
Глава 23. <i>К. Эткинс.</i> СМЕСЕВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ С МАЛОЙ УСАДКОЙ	420
I. Введение	420
II. Традиционная технология	420
III. Проблемы компрессионного прессования	424

Содержание	453
IV. Области применения	429
V. Возможные механизмы усадки	429
VI. Процессы в композициях, включающих химические загустители	437
VII. Новые области использования	438
VIII. Заключение	438
Литература	438



## УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

## ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена

### Том 2

Научный редактор И. Н. Лаврова  
Мл. научный редактор Н. Н. Устякова  
Художник Е. И. Волков  
Художественный редактор М. В. Кузьмина  
Технический редактор Г. Б. Алюлина  
Корректор Е. Г. Литвак

### ИБ № 2313

Сдано в набор 18.08.80.  
Подписано к печати 09.03.81.  
Формат 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная № 2.  
Гарнитура таймс. Печать офсетная.  
Объем 14,25 бум. л. Усл. печ. л. 28,50. Усл. кр.-отт. 28,50.  
Уч.-изд. л. 30,78. Изд. № 3/0880.  
Тираж 2900 экз. Зак. 722. Цена 4 р. 90 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
г. Можайск, ул. Мира, 93.



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**

**выпускает в свет в 1982 году**

**Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров. Пер. с англ./Под ред. Дж. Кёнига.**  
20 л., 3 р. 30 к.

Посвящена теории и практике новых эффективных методов изучения структуры и свойств макромолекул и полимерных веществ, позволяющих решать вопросы, недоступные для решения традиционными методами исследования. Рассматриваются методы шумовых эффектов, напряженной масс-спектрометрии, неупругой электронной туннельной спектроскопии, ион-рекомбинационной люминесценции и др.

Предназначена для специалистов, занимающихся синтезом и исследованием структуры полимеров.

Заблаговременно оформляйте предварительные заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

**ОПЕЧАТКА**

Стр. 300	Напечатано	Следует читать
правая ордината рис. 19.12	Износ, %	Износостой- кость, %

МПК зак. 722