

## Лекция №9

### СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры смешивают для получения полимерных материалов с новыми улучшенными свойствами и расширения ассортимента полимерных материалов. Благодаря смешению удается улучшить самые разнообразные свойства полимеров: механические, реологические, теплофизические, триботехнические и др. Смешение полимеров пока не имеет столь широких возможностей для изменения свойств полимеров как химический синтез, но это более простой путь создания новых полимерных материалов, чем путь химического синтеза.

Под смесями полимеров понимаются системы, полученные смешением двух или большего числа полимеров в условиях, при которых смешиваемые компоненты могут необратимо деформироваться. Эти условия включают смешение при температурах выше температуры стеклования или плавления, смешение в растворе с последующим удалением растворителя, смешение олигомеров с последующим повышением их молекулярной массы.

Для целенаправленного создания новых полимерных материалов с заданными свойствами путем смешения полимеров необходимо знать закономерности, связывающие состав, условия смешения, структуру и свойства смесей полимеров.

#### 9.1. Термодинамика смешения полимеров

Единственным фактором, отличающим термодинамику смешения полимеров от термодинамики смешения низкомолекулярных жидкостей, является большой молекулярный вес компонентов. Рассмотрим термодинамику смешения двух высокомолекулярных жидкостей.

При смешении полимеры могут образовать истинный раствор. Условием образования такого раствора является выполнение известного неравенства:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

где  $\Delta G_{\text{см}}$  – свободная энергия смешения Гиббса,  $\Delta H$  – теплота смешения,  $\Delta S$  – энтропия смешения,  $T$  – температура.

Если это условие выполняется, то при смешении двух полимеров образуется гомогенная однофазная система. При  $\Delta G_{\text{см}} > 0$  смесь полимеров представляет собой двухфазную коллоидную систему.

Свойства смесей полимеров принципиальным образом зависят от фазового состояния смеси. Понятно, что для прогнозирования свойств смесей очень важно знать, от чего зависит взаимная растворимость полимеров. Она определяется знаками и значениями  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . При смешении жидкостей энтропия в подавляющем большинстве случаев возрастает, что способствует их растворимости. Для идеальных газов энтропия смешения определяется числом возможных перестановок (комбинаций) молекул и согласно Гиббсу равна:

$$\Delta S = -R(N_1 \cdot \ln N_1 + N_2 \cdot \ln N_2),$$

где  $N$  – число смешиваемых молекул каждого компонента,  $R$  – газовая постоянная.

Молекулы полимеров велики, а их число мало, как и число возможных перестановок в смеси. Поэтому комбинаторная энтропия смешения двух полимеров мала. Чем больше молекулярная масса полимеров, тем меньше приращение энтропии при смешении, и для пары полимеров с очень высокой молекулярной массой  $\Delta S$  смешения близка к нулю. Поэтому взаимная растворимость полимеров определяется в основном энтальпией (теплотой) смешения, которая зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия.

Для образования раствора смесью полимеров величина  $T\Delta S$  должна быть больше  $\Delta H$ . Следовательно, даже при минимальном положительном значении  $\Delta H$  смесь полимеров будет гетерогенной. Для растворения полимеров необходимо, чтобы величина  $\Delta H$  была отрицательной или равной нулю. Для этого разнородные макромолекулы смеси должны обладать более высокой энергией межмолекулярного взаимодействия, чем однородные ( $\Delta H < 0$ ); или энергии взаимодействия однородных и разнородных макромолекул должны быть равны ( $\Delta H \approx 0$ ). Для неионогенных веществ, каковыми и является большинство углеводородных полимеров, вероятность выдвинутого выше условия довольно мала (например, растворимость полимеров в низкомолекулярных жидкостях обусловлена в большинстве случаев возрастанием энтропии системы при смешении). Взаимной растворимости следует ожидать только для пары полимеров с очень близким химическим строением ( $\Delta H \approx 0$ ), или для полимеров, содержащих химические группы, способные к сильному физическому взаимодействию ( $\Delta H < 0$ ). Пары, состоящие из полярного и неполярного полимеров, обладают очень низкой взаимной растворимостью, не превышающей долей процента.

Все реальные системы полимер-полимер взаиморастворимы в определенных пределах. Наиболее полную характеристику о величине взаимной растворимости полимеров при различных температурах дает фазовая диаграмма (рис. 9.1).

Кривая, разделяющая область двухфазной смеси от области метастабильных состояний на фазовой диаграмме и называемая *спинодалью*, определяется выражением:

$$\partial G_{\text{см}} / \partial \varphi_2 = 0.$$

Кривая, отделяющая область метастабильных состояний от истинного раствора, называется *бинодалью* и отвечает равенству:

$$\partial^2 G_{\text{см}} / \partial \varphi_2^2 = 0.$$

Критическая точка в вершине спинодали отвечает условию:  $\partial^3 G_{\text{см}} / \partial \varphi_2^3 = 0$ . В области двухфазной смеси  $\partial G_{\text{см}} / \partial \varphi_2 > 0$ .

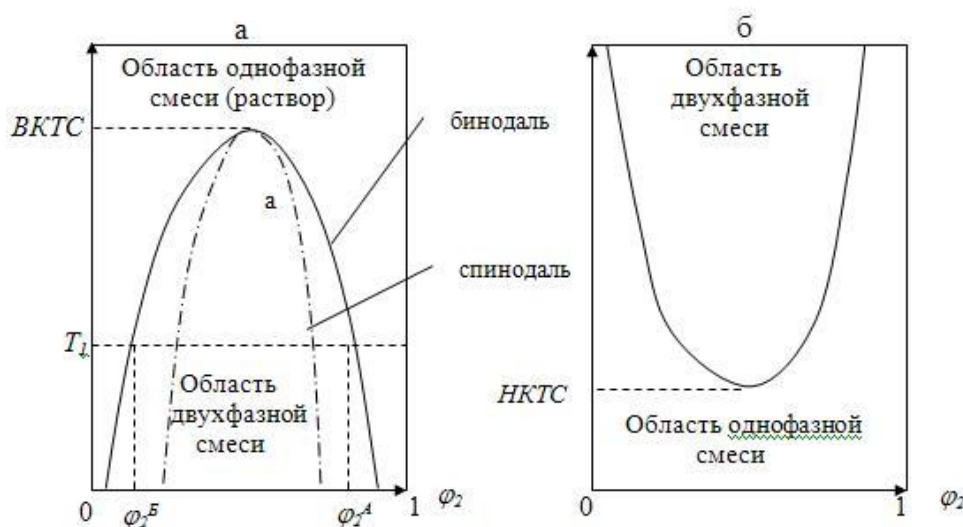


Рис. 9.1. Фазовая диаграмма смеси двух полимеров с верхней критической температурой смешения ВКТС (а) и нижней критической температурой смешения НКТС (б)

Область метастабильного состояния характеризуется возможностью существования в ней пересыщенного раствора при движении из области однофазного раствора в область двухфазной смеси. Но в этой области система неустойчива и может расслоиться при появлении зародышей новой фазы с образованием двухфазной системы. В случае такого расслоения система перестает быть метастабильной и становится двухфазной.

По фазовой диаграмме можно определить взаимную растворимость полимерных компонентов при любой температуре. Так, при температуре  $T_1$  растворимость полимера 2 в полимере 1 составляет  $\varphi_2^B$ , а растворимость полимера 1 в полимере 2 равна  $(1 - \varphi_2^A)$ . При этой температуре смесь любого состава между точками  $\varphi_2^B$  и  $\varphi_2^A$  состоит из двух сосуществующих фаз, представляющих собой растворы неизменного состава. Первая фаза – это раствор полимера 2 в полимере 1 с концентрацией  $\varphi_2^B$ , и вторая фаза – это раствор полимера 1 в полимере 2 с концентрацией  $(1 - \varphi_2^A)$ . Объемную долю каждой из фаз  $V_1$  и  $V_2$  в смеси вычисляют по формуле:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\varphi_2 - \varphi_2^3}{\varphi_2^4 - \varphi_2}$$

Как показали экспериментальные исследования, полностью взаимно растворимых полимерных пар крайне мало. Взаимная растворимость подавляющего большинства пар полимеров в широком диапазоне температур составляет проценты или доли процентов. Совсем небольшая разница в полярностях двух полимеров приводит к тому, что их взаимная растворимость составляет десятые или даже сотые доли процента. Даже такие близкие по химическому строению полимеры как полиэтилен и полипропилен или полибутадиен и полиизопрен, или полиметилметакрилат и полибутилметакрилат обладают взаимной растворимостью в несколько процентов.

Полимерных пар с высокой взаимной растворимостью (20 % и более) мало. Это в основном олигомеры или сополимеры, отличающиеся только соотношением числа мономерных звеньев в цепи. Другими редкими примерами растворимых пар полимеров могут служить, например, полистирол и поливинилметиловый эфир, полиметилметакрилат и винилиденфторид, поливинилхлорид и поли-ε-капролактан. В большинстве случаев их растворимость обусловлена довольно высоким полярным взаимодействием между разнородными макромолекулами, приводящим к отрицательной величине  $\Delta H$  смешения.

Таким образом, подавляющее большинство пар аморфных полимеров при смешении образуют двухфазные смеси. Среди кристаллических полимеров пар, образующих общие кристаллиты, пока неизвестно.

Такая «всеобщая несовместимость» полимеров вызывала некоторое время негативное отношение многих ученых к перспективности смешения полимеров. Но благодаря большим достижениям в области смесей полимеров это отношение переменилось.

## 9.2. Адгезия между полимерными компонентами смеси

Величину адгезионной прочности между полимерами несколько проще предсказать, чем между твердой поверхностью наполнителя и полимером. Работа адгезии между фазами обратно пропорциональна поверхностному натяжению между ними:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12},$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – поверхностные натяжения фаз 1 и 2,  $\gamma_{12}$  – поверхностное натяжение между фазами 1 и 2.

Межфазное натяжение между многими полимерами, находящимися в вязкотекучем состоянии, экспериментально определено. Пользуясь этими данными можно прогнозировать адгезионную прочность между полимерами. Кроме того, межфазное натяжение между двумя жидкими полимерами можно рассчитать. Существует ряд теорий, удовлетворительно предсказывающих межфазное натяжение между полимерами. Из них наиболее простым является уравнение гармонического среднего:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} .$$

где  $\gamma_1^d, \gamma_1^p, \gamma_2^d, \gamma_2^p$  - дисперсионная и полярная составляющие поверхностного натяжения для фазы 1 и фазы 2 соответственно.

Величины дисперсионной и полярной составляющих поверхностного натяжения для различных полимеров можно найти в справочной литературе. Поскольку дисперсионные составляющие поверхностного натяжения большинства полимеров близки, то особое значение имеет полярность полимеров. Даже небольшая разница в полярностях полимеров вызывает существенное увеличение  $\gamma_{12}$  и снижение  $W_a$ . Равенство  $\gamma_{12}$  нулю означает, что полимеры взаимно растворимы.

Большое число полимеров обладает низкой взаимной адгезией. Поэтому при создании конструкционных материалов на основе смесей полимеров возникает проблема повышения адгезии между ними.

Известно, что ПАВ снижают межфазное натяжение между жидкостями. Однако низкомолекулярные ПАВ не повышают адгезионной прочности между полимерами. Существенно снижают межфазное натяжение и повышают адгезионную прочность между полимерами только высокомолекулярные ПАВ. Такими ПАВ являются привитые или блок сополимеры, различные блоки которых идентичны по химическому строению каждому из полимеров смеси. Механизм их действия аналогичен механизму действия низкомолекулярных ПАВ. В большинстве случаев достаточно введения нескольких процентов блок сополимера, чтобы значительно повысить адгезию между полимерами.

Адгезионную прочность между фазами полимеров могут повысить твердые частицы высокодисперсного наполнителя при условии, что эти частицы находятся на границе фаз и смочены обеими фазами.

### 9.3. Структура гетерогенных смесей полимеров

Все двухфазные смеси полимеров по коллоидной структуре можно разделить на два типа: обычные дисперсии (или эмульсии) и смеси с двумя непрерывными фазами (матричная структура).



Рис. 9.2. Типы фазовой структуры двухфазных смесей полимеров

Обычные дисперсии характеризуются тем, что один из полимеров образует дисперсионную среду, а второй полимер является дисперсной фазой (рис. 9.2, а). Матричная структура характеризуется тем, что обе фазы смеси являются непрерывными и «взаимопереплетенными» (б). Непрерывность обеих фаз характерна только для высокомолекулярных эмульсий и обусловлена их большой вязкостью.

Тип коллоидной структуры смеси в основном определяется соотношением концентраций и вязкостей компонентов. Обычная дисперсия имеет место в области преобладающего содержания одного из компонентов (рис. 9.3). Большую вероятность образовать непрерывную фазу имеет менее вязкий полимер. Поэтому концентрационная область непрерывности обеих фаз смещена в сторону преобладающих концентраций более вязкого полимера.

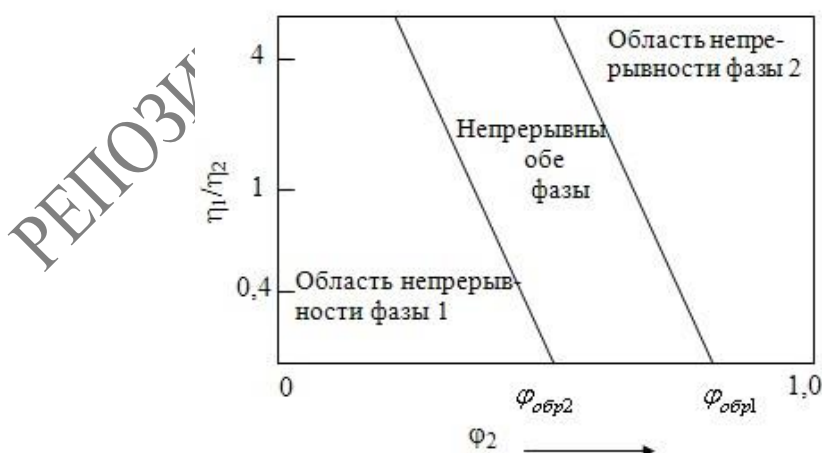


Рис. 9.3. Зависимость коллоидной структуры смеси полимеров от соотношения концентраций и вязкостей компонентов

В области близких концентраций обоих компонентов наблюдается матричная структура смеси. Для полимерных систем существование матричной структуры возможно в довольно широком интервале соотношения компонентов – от 3:7 до 7:3, а иногда и в еще более широком диапазоне.

Концентрации  $\varphi_{обр2}$  и  $\varphi_{обр1}$  соответствуют обращению фаз 2 и 1. Переход фазы из дискретной в непрерывную не означает, что вся она образует единый непрерывный объем очень сложной конфигурации. В области обращения наряду с возникшим непрерывным кластером фазы сохраняется еще и большое количество ее дискретных частиц. С дальнейшим увеличением концентрации этого компонента число дискретных частиц в составе фазы уменьшается.

Высокая вязкость полимеров приводит к тому, что равновесная (квазисферическая) форма частиц дисперсной фазы не возникает даже при очень длительной выдержке смеси в вязкотекучем состоянии. Равновесная форма частиц тем более не может быть получена, если один или оба компонента сразу после смешения или формования из смеси изделия перевели в твердое состояние. Это обуславливает большое разнообразие форм частиц дисперсной фазы. При формовании изделий из расплава смеси в поле действия сдвиговой деформации (экструзия, каландрование) возникает анизотропия структуры смеси. Например, при продавливании гетерогенной смеси полимеров через фильеру с быстрым охлаждением образуется структура, в которых дисперсная фаза имеет форму тонких и очень длинных нитей. При выдержке такой смеси в вязкотекучем состоянии в статических условиях ее структура релаксирует и приобретает характер, близкий к изотропному.

#### 9.4. Механизмы смешения полимеров

Из-за высокой вязкости полимеров в них весьма сложно создать турбулентное течение. Поэтому при смешении полимеров их взаимное диспергирование происходит в основном по механизму ламинарного смешения следующим образом. Под действием напряжения сдвига одна вязкотекучая жидкость вытягивается в среде другой жидкости в тонкий цилиндр (жидкую нить). Действующее на цилиндр при смешении напряжение сдвига пропорционально его диаметру. Вследствие упругости вязкотекучего полимера и наличия поверхностного натяжения он сопротивляется вытягиванию, и при определенном диаметре цилиндра может наступить равновесие сил вытягивания и сжатия. Это ограничивает

минимальный размер жидкого цилиндра. Такой жидкий цилиндр не может существовать бесконечно долго. Под действием сил поверхностного (межфазного) натяжения жидкий цилиндр разделяется на множество капелек, подобно тому, как разделяется на капли тонкая струйка воды в среде воздуха. Чем больше межфазное натяжение, тем быстрее цилиндр разделяется на капли, и тем больше будет размер образующихся капель дисперсной фазы.

Из механизма диспергирования следует, что с увеличением напряжения сдвига диаметр частиц дисперсной фазы уменьшается, но лишь до определенного предела. Этот предел определяется упругостью полимерных фаз и межфазным натяжением между ними (рис. 9.4, а).

Помимо вышеуказанных факторов на размер частиц дисперсной фазы в смесях сильное влияние оказывает соотношение вязкостей полимеров. Минимальный размер частиц имеет место при равенстве вязкостей полимерных компонентов (рис. 9.4, б). Снижение вязкости дисперсной фазы менее заметно повышает размер ее частиц, чем снижение вязкости дисперсионной среды. Это обусловлено тем, что при низкой вязкости среды, а следовательно и всей смеси, на дисперсную фазу действует низкое напряжение сдвига, и она подвергается слабому деформированию.

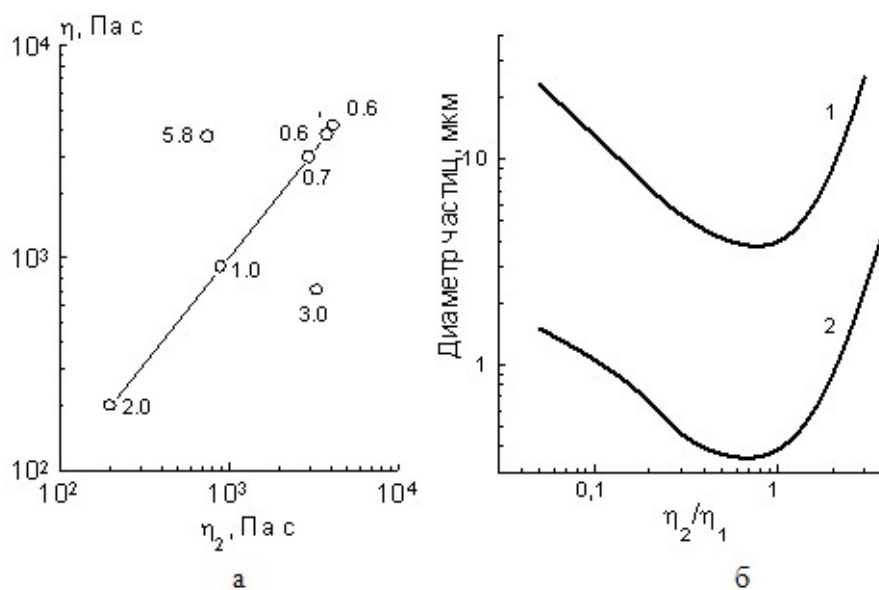


Рис. 9.4. Зависимость размеров частиц дисперсной фазы от соотношения вязкостей полимеров. На рисунке (а) цифры у точек показывают средний диаметр частиц в мкм. На рисунке (б) 1 – для пары полимеров с высоким межфазным натяжением ( $\sim 10 \text{ мН/м}$ ); 2 – для пары полимеров с низким межфазным натяжением ( $\sim 1 \text{ мН/м}$ )



Образующиеся при смешении капли дисперсной фазы могут в результате коалесценции сливаться в более крупные капли. В результате конечный размер частиц фазы определяется еще и соотношением скоростей диспергирования и коалесценции. С увеличением вязкости среды скорость коалесценции капель дисперсионной среды существенно снижается. Поэтому при прочих равных условиях с повышением вязкости смеси размер частиц дисперсной фазы уменьшается (рис. 9.4, а).

Таким образом, размер частиц дисперсной фазы в смесях полимеров определяется межфазным натяжением, соотношением вязкостей компонентов и напряжением сдвига при смешении.

### 9.5. Влияние состава и структуры смесей полимеров на их механические свойства

Выше было показано, что смеси полимеров, как правило, гетерогенны. Поэтому здесь будут рассмотрены механические свойства двухфазных смесей полимеров.

Механические свойства гетерогенных смесей полимеров очень сложным образом зависят от большого числа факторов. Но вместе с тем, свойства любой гетерогенной системы в наибольшей степени определяются свойствами дисперсионной среды, дисперсная фаза оказывает, как правило, второстепенное влияние. В наибольшей степени это правило справедливо для упругих и вязкостных свойств смесей, таких как модуль упругости, твердость, вязкость.

Типичный ход зависимости этих свойств от соотношения компонентов показан на рисунке 9.5.

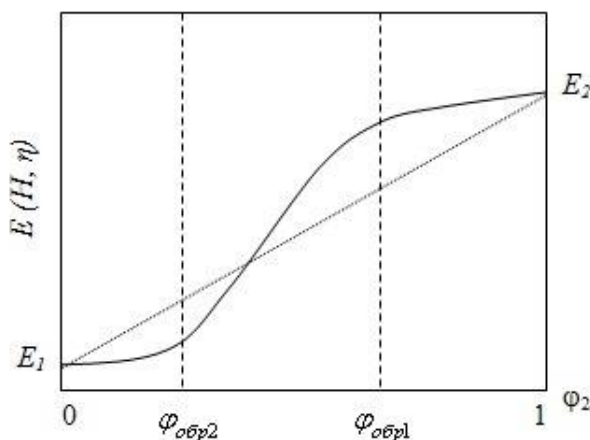


Рис. 9.5. Зависимость  $E$  (а также  $H$  и  $\eta$ ) гетерогенных смесей полимеров от соотношения компонентов

Количественно эти свойства смесей удовлетворительно описывают уравнения Муни, Нильсена и другие, но только в области составов, соответствующих обычной дисперсии и при условии, что индекс 2 в уравнениях относится к дисперсной фазе, а  $\varphi_m$  равно концентрации ее обращения  $\varphi_{обр2}$ . В области непрерывности обеих фаз модуль смеси наиболее близок к среднему логарифмическому значению модулей компонентов:

$$\lg E = \sum \varphi_i \lg E_i$$

Однако нет теории, предсказывающей концентрацию обращения фаз.

Прочностные свойства гетерогенных смесей полимеров значительно более сложным образом зависят от ее состава и структуры. Помимо коллоидной структуры смеси ее свойства определяются такими характеристиками как:

- соотношение модулей упругости фаз,
- адгезия между фазами,
- диаметр частиц дисперсной фазы.

Для понимания закономерностей изменения свойств смеси рассмотрим деформирование элементарного звена, состоящего из одной частицы дисперсной фазы, окруженной дисперсионной средой (рис. 9.6). Возможны два случая:

- 1) модуль упругости среды  $E_m$  больше модуля упругости фазы  $E_f$ ,
- 2) обратное соотношение модулей фаз, при условии идеальной адгезии между фазами.

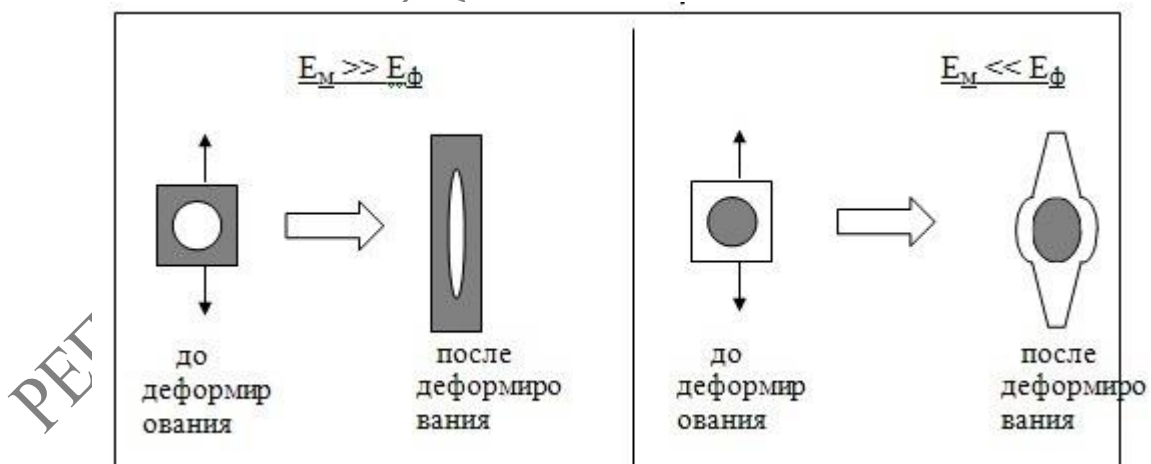


Рис. 9.6. Модель деформирования элементарного звена двухфазной смеси полимеров

При  $E_m \gg E_f$  низко модульная дисперсная фаза практически не мешает деформированию жесткой дисперсионной среды (матрицы). В этом случае матрица может в полной мере проявить свои прочностные и

деформационные свойства. Разрушение такой смеси будет происходить при достижении удельной нагрузки на дисперсионную среду, равной ее прочности.

При  $E_m \ll E_f$  высокомодульная дисперсная фаза не деформируется вместе с мягкой дисперсионной средой. В результате в матрице возникают большие внутренние напряжения, которые вызывают быстрое ее разрушение. Чем крупнее размер частиц дисперсной фазы, тем больше величина внутренних напряжений, и тем ниже прочностные свойства смеси.

Однако при рассмотрении этих моделей не учтена адгезия между фазами. Понятно, что снижение адгезии может повлечь отслаивание фаз и вызвать разрушение композиции. Чем ниже адгезия, тем при меньшей нагрузке произойдет отслаивание, и тем ниже будут прочностные свойства смеси. Влияние адгезии во много раз сильнее проявляется для смесей, у которых  $E_m \ll E_f$ , поскольку в этом случае отслаивание будет дополнительно инициироваться перенапряжениями, возникающими на границе раздела фаз. Но наиболее значительное влияние адгезия между фазами оказывает на свойства смеси, имеющей матричную структуру. В этой смеси граница раздела фаз непрерывна, и отслаивание фаз вызывает разрушение смеси.

Теперь, зная механизмы развития деформации при различных характеристиках компонентов, рассмотрим зависимость прочностных свойств смеси полимеров от состава (рис. 9.7).

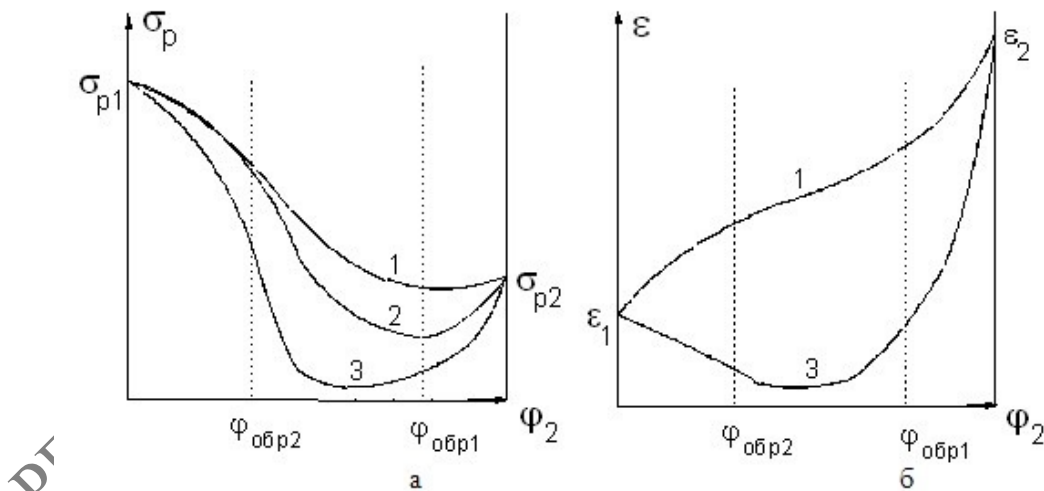


Рис. 9.7. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) смеси полимеров от соотношения компонентов при  $E_1 > E_2$ . Кривые различаются адгезией между фазами:  $W_{a1} > W_{a2} > W_{a3}$

При  $\phi_2 < \phi_{обр2}$  непрерывна фаза 1 и модуль упругости матрицы выше модуля упругости дисперсных частиц ( $E_m > E_f$ ). Поэтому в этой области

составов и при высокой адгезии между фазами прочность смеси близка к аддитивной, а относительное удлинение превышает аддитивные значения, и даже снижение адгезии не очень сильно влияет на прочность.

При  $\varphi_2 < \varphi_{обр1}$  непрерывна фаза 2 и модуль упругости матрицы меньше модуля упругости дисперсных частиц ( $E_m < E_\phi$ ). Поэтому здесь  $\sigma$  и  $\varepsilon$  смеси ниже аддитивных значений, и снижение адгезии между фазами весьма существенно уменьшает прочность композита.

На свойства гетерогенных смесей полимеров сильно влияет размер полимерных фаз. Чем больше размер частиц дисперсной фазы, тем большие перенапряжения возникают на границе фаз при деформировании смеси, и тем ниже ее прочность и относительное удлинение. Наиболее сильно это влияние заметно для случая, когда  $E_\phi > E_m$ .

В области непрерывности обеих фаз очень сильное влияние на прочностные свойства оказывает межфазная адгезия. При низкой адгезии между фазами  $\sigma$  и  $\varepsilon$  смеси обычно в несколько раз ниже аддитивного значения (рис. 9.7). При высокой адгезии между фазами прочность смесей, как правило, близка к аддитивной, и несколько ниже аддитивной в области обращения высокомодульной фазы.

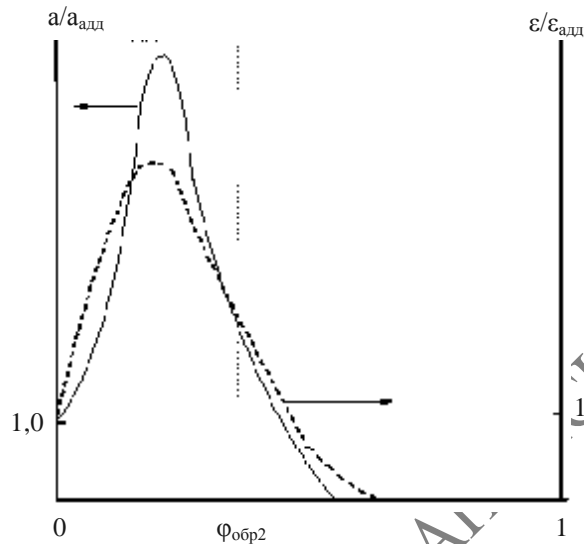
### 9.6. «Усиление» хрупких полимеров каучуками

Как следует из вышеизложенного материала, наиболее высокие прочностные свойства смесь полимеров имеет при условиях, когда ее структура представляет обычную дисперсию, модуль упругости матрицы больше модуля упругости дисперсной фазы, имеется высокая адгезия между фазами и размер частиц дисперсной фазы достаточно мал. При соблюдении этих условий и дополнительного условия, что модули упругости матрицы и дисперсной фазы отличаются в несколько раз, наблюдается, так называемое, явление «усиления» хрупких полимеров каучуками. Рассмотрим, в чем оно проявляется и какова его сущность.

Явление усиления заключается в том, что при добавлении к высокомодульным хрупким полимерам небольших количеств (2÷20 об. %) низкомолекулярного эластичного полимера (эластомера) наблюдается многократное повышение работы разрушения, ударной вязкости и предельной деформации при разрушении смеси (рис. 9.8). Свойства такой смеси в несколько раз превосходят свои аддитивные значения. Также экстремально с минимумом изменяется и температура хрупкости жесткого полимера при увеличении в нем содержания эластомера. Однако добавление эластомера вызывает некоторое снижение прочности хрупкого полимера при

низкой скорости приложения деформации). Но и эта прочность обычно превышает аддитивные значения.

Так усиливают полистирол и стирольные пластики, поливинилхлорид, полипропилен, полиметилметакрилат и многие другие хрупкие полимеры путем добавления к ним эластомеров, и получают при этом ударопрочные пластики. Такие пластики нашли очень широкое применение.



*Рис. 9.8. Зависимость относительной ударной вязкости ( $a/a_{адд}$ ) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon/\epsilon_{адд}$ ) смеси от содержания эластомера в хрупком полимере ( $a_{адд}$  и  $\epsilon_{адд}$  – аддитивные значения ударной вязкости и относительного удлинения смеси)*

В чем же сущность наблюдаемого явления? Для ответа на этот вопрос необходимо вспомнить теорию прочности Гриффита. Теория основана на сопоставлении упругой энергии, высвобождающейся при распространении трещин, с энергией, затрачиваемой на создании новой поверхности при образовании трещин. Зарождающиеся при деформировании материала трещины поглощают внешнюю механическую энергию (на образование новой поверхности), но одновременно могут являться источником разрушения. Как только трещина достигнет некоего критического размера и сконцентрированная в вершине трещины энергия превысит  $\gamma_T$ , начинается катастрофический рост трещины, и тело разрушается.

Следовательно, образование в смеси при деформировании трещин с размером меньше критического повышает работу ее разрушения, а образование более крупных трещин существенно снижает прочность смеси.

Выделяют ряд причин повышения ударной вязкости хрупких полимеров, содержащих эластичные частицы, но одна из них наиболее важная. Возникающие в хрупкой матрице микротрещины при росте

сталкиваются с эластичными частицами и прекращают свой рост. На образование трещин (крейзов) тратится энергия, в результате происходит диссипация энергии в объеме матрицы. Одновременно частицы дисперсной фазы не дают трещинам вырасти до критических размеров. В сумме это обуславливает повышение энергии разрушения материала.

На основании механизма усиления можно объяснить *влияние различных факторов* на степень усиления.

Основным критерием эффективности усиливающего действия каучука является степень повышения ударной вязкости смеси. С повышением концентрации эластомера увеличивается число его частиц в смеси, повышается вероятность их столкновения с трещиной и ударная вязкость смеси растет. Однако при приближении концентрации эластомера к области обращения его фазы в непрерывную эффект усиления резко снижается, поскольку частицы эластомера сливаются в более крупные образования.

Размер частиц дисперсной фазы очень сильно влияет на ударную вязкость смесей. Рассматриваемое явление наблюдается лишь при размере частиц каучука меньше критического. Этот размер для различных систем неодинаков и колеблется в пределах  $0,5 \div 0,1$  мкм. Чем меньше размер частиц, тем больше их число в смеси и больше вероятность их оказаться на пути растущей трещины, и выше эффективность усиления. Однако, как показывают экспериментальные данные, чрезмерное уменьшение размера частиц также снижает ударную вязкость смеси. Крупные частицы каучука вызывают возникновение внутренних напряжений в матрице из-за разницы компонентов в коэффициентах Пуассона, что снижает работу разрушения смеси.

Оказалось, что явление усиления хрупких полимеров каучуками имеет место и при низкой адгезии между фазами. Так, известен ударопрочный полипропилен, содержащий полисилоксановый или полиуретановый эластомер, который обладает очень низкой адгезией к полипропилену. Интересно, что при очень малых концентрациях таких эластомеров их эффективность выше, чем эластомеров с высокой адгезией. Но при больших концентрациях они утрачивают свою эффективность.

Как показали исследования, ударная вязкость смеси возрастает, если дисперсная фаза помимо низкой упругости имеет еще и достаточно высокую прочность. Это необходимо для более эффективного торможения роста трещин в матрице. Поэтому частички эластомера в смеси подвергают незначительной вулканизации.

## 9.7. Термоэластопласты на основе смесей полимеров

Термоэластопласт (ТЭП) – это полимер, обладающий в условиях эксплуатации высокой прочностью и эластичностью как резины, но способный к многократной переработке при повышенных температурах как термопласт. Термоэластопласт еще называют термопластичной резиной.

ТЭП получают путем смешения жесткого термопластичного полимера, способного, как правило, развивать большие вынужденные эластические деформации, с эластомером. Концентрация эластомера в смеси составляет обычно 20÷70 %. За счет эластомера термопластичный полимер приобретает большую эластичность и сохраняет удовлетворительную прочность. При более высоком содержании эластомера смесевой ТЭП становится слишком непрочным.

Конечно, такие смеси существенно уступают классическим резинам, например, вулканизатам на основе натурального каучука, в прочности, и особенно в способности восстанавливать свою форму после снятия нагрузки. Но зато они значительно дешевле классических резин и требуют меньших затрат на переработку. Кроме того, далеко не везде требуется столь высокая эластичность и обратимость деформации как у резин. Поэтому смесевые ТЭП нашли широкое применение.

Однако потребность в термопластах, идентичных по свойствам резинам, имеется, и ее пытаются удовлетворить. Один из способов повышения прочности смесевых ТЭП и снижения их остаточного удлинения после растяжения – это вулканизация фазы эластомера. Однако такая модификация смеси допустима при концентрации эластомера, не превышающей порог перехода его фазы в непрерывную. В случае превышения этого предела смесь теряет свою способность к течению (термопластичность). Поэтому получают смесевые ТЭП с завулканизованной эластомерной фазой методом так называемой *динамической вулканизации*. Метод заключается в том, что вулканизацию проводят в смесителе при постоянном перемешивании (в динамике). В ходе вулканизации вязкость эластомерной фазы быстро нарастает, что не позволяет ей образовывать непрерывную фазу даже при высоком ее содержании. Таким способом удается получать ТЭП с содержанием эластомерной фазы до 85 %. Приготовленные этим способом ТЭП получили название «динамические» ТЭП (ДТЭП).

ДТЭП значительно превосходят обычные смесевые ТЭП по прочности и способности восстанавливать свои размеры после деформирования, но и их свойства пока существенно отличаются от классических резин. Несмотря на

это в развитых странах мира ДТЭП сейчас очень быстро вытесняют резины во многих областях техники.

ТЭП активно используют в мировой практике в качестве сырья, альтернативного вулканизируемым резинам, из которых традиционно изготавливают резинотехнические изделия (РТИ). Преимущества ТЭП перед обычными резинами состоят в следующем:

- переработка ТЭП в изделия не требует стадии вулканизации, что значительно упрощает и сокращает технологический процесс получения РТИ;

- переработку ТЭП можно осуществлять на современном высокопроизводительном оборудовании для пластмасс, что значительно снижает стоимость изготовления изделий из ТЭП и увеличивает производительность;

- образующиеся при переработке ТЭП отходы и бракованные изделия можно снова перерабатывать без потери качества и заданных характеристик конечных изделий, в отличие от традиционного производства РТИ, при котором отходы резины и брак не подлежат повторной переработке после процесса вулканизации;

- в сравнении с традиционными резинами ТЭП обладают повышенными озоностойкостью, маслбензостойкостью, устойчивостью к высоким температурам и более низкой удельной массой, что уменьшает вес изделия и повышает сроки эксплуатации.

ТЭП можно перерабатывать всеми традиционными методами переработки пластмасс, такими как литье под давлением, экструзия, выдувание, пневматическое и вакуумное формование, каландрование и др. Для этого можно использовать стандартное оборудование для переработки пластмасс: термопластавтоматы, экструзионные линии, выдувные агрегаты, каландровые линии и др.