

ТЕРМОПЛАСТЫ

**КОНСТРУКЦИОННОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

ТЕРМОПЛАСТЫ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Под редакцией
Е. Б. ТРОСТЯНСКОЙ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ХИМИЯ»
1975

Термопласты конструкционного назначения. Под ред. Е. Б. Тростянской. М., «Химия», 1975 г. 240 с., 43 табл., 202 рис., список литературы 436 ссылок.

Эта книга, так же как книга о реактопластах конструкционного назначения, изданная в 1974 г., посвящена проблеме полимерного материаловедения.

В книге приводятся сведения о прочности, деформационной устойчивости и других свойствах термопластичных полимеров. Рассмотрен процесс их ориентации как метод повышения прочности, описаны способы эластифицирования, наполнения, создания полимерных сплавов и свойства получаемых полимерных материалов.

Книга предназначена для технологов и конструкторов, занимающихся переработкой в изделия полимерных материалов и применением в конструкциях деталей из пластмасс.

Авторы: БАБАЕВСКИЙ П. Г., ВИНОГРАДОВ В. М., ГОЛОВКИН Г. С., ПЕРОВ Б. В., РЫБИН А. А.

Т $\frac{31410-100}{050(01)-75}$ 100-75

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава I. Термопластичные полимеры. Бабаевский П. Г.	7
Глава II. Остаточные напряжения в изделиях из термопластов. Виноградов В. М.	83
Глава III. Ориентированные термопласты. Перов Б. В.	111
Глава IV. Полимер-полимерные композиции. Бабаевский П. Г.	141
Глава V. Термопласты, наполненные волокнами. Перов Б. В.	187
Глава VI. Способы расчета ударопрочных и жестких композиционных термопластов. Головкин Г. С., Рыбин А. А.	217
Предметный указатель	235

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга «Термопласты конструкционного назначения» является продолжением книги «Пластики конструкционного назначения», изданной в 1974 г.

Предлагаемая читателю книга посвящена преимущественно рассмотрению механических свойств таких полимерных материалов, основным компонентом которых являются термопластичные полимеры, стеклообразные или кристаллические в условиях эксплуатации и обратимо переходящие в эластическое, а затем в вязкотекучее состояние при нагревании выше температуры стеклования или температуры плавления. При этом к числу термопластов конструкционного назначения отнесены те, которые предназначены для изготовления деталей конструкций, воспринимающих повышенные и часто длительно действующие нагрузки и сохраняющие при этом деформационную устойчивость.

подавляющее большинство термопластов представляет собой гомогенные (ненаполненные) материалы, свойства которых определяются свойствами самого полимера. Небольшие количества других компонентов (пластификаторы, понижающие температуру перехода в вязкотекучее состояние и вязкость расплава полимера, стабилизаторы, замедляющие его старение и термодеструкцию, красители и др.), как правило, растворены в полимере и не вызывают резкого изменения его свойств. Поэтому было очень важно подробно рассмотреть свойства термопластичных полимеров, их связь со способами и режимами синтеза и условиями формования. Анализируя все эти вопросы в I главе, авторы считали целесообразным разделить все рассматриваемые термопластичные полимеры на три группы, отличающиеся друг от друга фазовым состоянием полимера и агрегатным состоянием аморфной фазы. Такая классификация дает возможность выявить особенности, характерные для данного класса полимеров и оттенить специфические свойства каждой группы термопластичных полимеров, обусловленные их химическим составом и физической структурой.

Ярко выраженный релаксационный характер деформирования термопластичных полимеров приводит к накоплению в изделиях остаточных напряжений уже в процессе их изготовления. Уровень этих напряжений и характер их распределения в изделии зависит

от метода и режима изготовления. Поскольку остаточные напряжения могут существенно снизить эксплуатационную надежность конструкции, авторы сочли необходимым обобщить во II главе имеющиеся сведения о влиянии способов и режимов формования на характер распределения и значение остаточных напряжений в изделиях из термопластов (глава II).

С расширением применения термопластов в нагруженных конструкциях появляется необходимость в материалах с определенным заданным сочетанием свойств, необычным для традиционных термопластов. Это может быть достигнуто двумя путями — поиском новых полимеров и созданием новых способов изменения свойств существующих термопластов. К таким способам относится, в частности, повышение прочности и жесткости материала регулированием взаимного расположения макромолекул в формуемом изделии, т. е. ориентационной вытяжкой заготовок и «замораживанием» ориентационных напряжений в полимере охлаждением ниже температуры стеклования. Вопросы ориентации термопластов рассмотрены в III главе.

Существенные изменения свойств материала достигаются так же смешением разнотипных термопластов в расплаве. Хотя число таких материалов пока еще невелико и их свойства мало освещены в литературе, авторы считали необходимым описать этот новый технологический прием изготовления термопластов, текстуру смесей и пределы их устойчивости (глава IV).

Термопластичные полимеры в стеклообразном состоянии характеризуются низкой сопротивляемостью прорастанию трещин при ударном нагружении. Этот существенный недостаток можно устранить пластифицированием низкомолекулярными веществами или смешением с полимерами повышенной упругости. Однако в обоих случаях повышение ударопрочности сопровождается снижением жесткости, предела пропорциональности и теплостойкости материала. Удачной попыткой избежать этих осложнений явилось создание эластифицированных и наполненных термопластов. В первом случае повышенная ударопрочность достигается диспергированием эластомера в непрерывной матрице из термопласта, во втором — наполнением волокнами различного типа. Эффект эластифицирования обеспечивается лишь в том случае, когда на границе контакта термопласт — эластомер создан переходный слой определенной толщины, обеспечивающий устойчивость текстуры композиционного материала и прорастание трещин в частицы эластомера. Хотя пока удалось создать небольшое число эластифицированных термопластов, значение этих материалов и перспективность такого направления в полимерном материаловедении исключительно велики. Анализу свойств этих материалов и их взаимосвязи с составом посвящена IV глава.

Получение наполненных термопластов сопряжено с определенными технологическими трудностями, возникающими при стремлении равномерно диспергировать волокна наполнителя в непрерывной полимерной матрице, смочить всю поверхность волокон высоковязким расплавом полимера и достигнуть при этом равновесной

структуры полимера в адсорбционных слоях. И хотя поиски технологических приемов создания наполненных термопластов с высокой степенью наполнения и равномерным распределением полимера по поверхности волокон еще только начинаются, достигнутые результаты настолько обнадеживающие, что они рассмотрены в отдельной главе (глава V). В главе VI обобщены пока еще робкие попытки расчетно-аналитическим способом «спроектировать» термопласт с повышенным сопротивлением удару без существенного снижения жесткости, прочности и теплостойкости.

Авторы не ставили своей целью рассматривать технологию формования изделий из термопластов и упоминают о ней только в том случае, когда выбор способа формования оказывает существенное влияние на качество материала или характер распределения остаточных напряжений в изделиях.

Принятые в предлагаемой книге классификация термопластов и анализ их свойств, а также характер изложения материала существенно отличаются от обычно принятых, поэтому авторы готовы принять любые критические замечания и учесть их в дальнейшей работе. Замечания и предложения своего первого вдумчивого читателя и рецензента проф. Ю. М. Тарнопольского авторы восприняли с благодарностью и постарались учесть при работе над рукописью.

КОНСТРУКЦИОННЫЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

П. Г. БАБАЕВСКИЙ

Термопластичными называют полимеры, находящиеся при обычной температуре в застеклованном или кристаллическом состоянии и способные при нагревании обратимо переходить в эластическое и (или) вязкотекучее состояние. Широкое использование термопластичных полимеров в качестве самостоятельных материалов привело к отождествлению понятий «термопластичный полимер» и «термопласт», хотя в более строгом понимании «термопласт» помимо основного компонента — термопластичного полимера — обычно содержит различные модификаторы: пластификаторы, стабилизаторы, смазки, пигменты, антистатик, фунгициды и др. Модификаторы вводят в термопластичные полимеры в незначительных количествах для улучшения их технологических свойств, повышения стойкости к действию окружающей среды или придания каких-либо специфических свойств.

В отличие от вулканизирующихся эластомеров и отверждающихся реактопластов, в которых окончательное формирование сетчатого полимера осуществляется в процессе формования изделий в трудно контролируемых условиях, формирование молекулярной структуры термопластичных полимеров полностью завершается на стадии синтеза в строго контролируемых условиях. Благодаря этому возможно получение полимеров с определенной и воспроизводимой молекулярной структурой. Линейная или разветвленная структура макромолекул определенного молекулярного веса обуславливает способность термопластичных полимеров обратимо переходить в эластическое или вязкотекучее состояние. Это позволяет осуществлять формование изделий из термопластичных полимеров высокопроизводительными, обычно полностью автоматизированными методами: экструзией, литьем под давлением, пневмо- и вакуум-формованием в сочетании с экструзией или литьем под давлением, штамповкой, а также применять различные способы сварки для соединения деталей в конструкции.

Наряду с хорошими технологическими свойствами термопластичные полимеры обладают в ряде случаев уникальным сочетанием эксплуатационных свойств: легкостью, стойкостью к действию агрессивных сред, отличными диэлектрическими, оптическими, фрикционными свойствами. Это обуславливает широкое использование

термопластичных полимеров в производстве деталей и изделий, в том числе конструкционного назначения, без армирующих элементов, несмотря на то, что эти полимеры характеризуются пониженными по сравнению с традиционными конструкционными материалами показателями механических свойств и резко выраженной зависимостью деформативности и прочности от температуры, продолжительности действия и скорости приложения нагрузки.

Различия в свойствах термопластичных полимеров связаны с различием в их молекулярном строении, непосредственно определяющем физическую структуру и физическое состояние полимеров. Традиционно классификация полимеров проводится по химическому строению их звеньев [1—2], и анализ свойств термопластичных полимеров конструкционного назначения с различной структурой звеньев можно найти в монографиях, посвященных отдельным классам полимеров [3—12], энциклопедиях и справочниках [13—15], появившихся в последнее время.

В настоящей главе сделана попытка классификации термопластичных полимеров конструкционного назначения по их структуре и физическому состоянию. Рассмотрены общие закономерности и особенности поведения основных групп термопластичных полимеров в условиях эксплуатации и при формовании в изделия, а также возможности регулирования их свойств введением модификаторов.

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО СТРУКТУРЕ И ФИЗИЧЕСКОМУ СОСТОЯНИЮ

Классификация по молекулярной структуре

Молекулярная структура термопластичных полимеров, состоящих из линейных или разветвленных макромолекул, характеризуется химической структурой звеньев, образующих основную цепь, регулярностью построения (пространственной упорядоченностью чередования звеньев и разветвленностью цепи), средним молекулярным весом и полидисперсностью макромолекул. Молекулярная структура формируется на стадии синтеза полимеров и определяется природой исходных мономеров, методом и условиями синтеза полимеров и механизмом протекающих при этом реакций.

По химической структуре звеньев макромолекул термопластичные полимеры конструкционного назначения могут быть карбоцепными или гетероцепными [1].

Из карбоцепных полимеров в качестве конструкционных материалов наибольшее распространение получили полиолефины (полиэтилен, полипропилен, меньшее — полибутен-1, полиметилпентен), галогенпроизводные полиолефинов (поливинилхлорид, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен), а также полистирол, насыщенные полиакрилаты и различные сополимеры. Из гетероцепных — простые полиэферы (пентапласт, полифениленоксид, полисульфон), полиацетали (полиформальдегид), сложные полиэферы (поли-

карбонаты, полиарилаты), полиамиды (алифатические и ароматические).

Карбоцепные полимеры, получаемые полимеризацией соответствующих мономеров по радикало-цепному механизму, характеризуются обычно разветвленной нерегулярной структурой макромолекул с высокой полидисперсностью, а синтезированные по ионно-цепному механизму на твердых катализаторах — неразветвленной стереорегулярной структурой с малой полидисперсностью. Гетероцепные полимеры, получаемые поликонденсацией бифункциональных мономеров или ионной полимеризацией циклических мономеров, обладают неразветвленной линейной структурой макромолекул с довольно высокой полидисперсностью. Средний молекулярный вес термопластичных конструкционных полимеров промышленных марок подбирается эмпирически с целью обеспечить оптимальное сочетание технологических и эксплуатационных свойств.

В табл. I.1 дана краткая характеристика методов синтеза и молекулярной структуры важнейших карбо- и гетероцепных термопластичных полимеров конструкционного назначения, а также некоторые способы регулирования их химической структуры.

Классификация по физической структуре и физическому состоянию

Физическая структура твердых полимеров характеризуется взаимным расположением (упаковкой) макромолекул и определяется стереорегулярностью и гибкостью цепей. Стереорегулярные макромолекулы с высокой гибкостью цепей кристаллизуются чаще всего в складчатой конформации с образованием пластинчатых кристаллов — ламелей [21—26]. Ламели в свою очередь участвуют в образовании более крупных и разнообразных по форме структур, морфология которых зависит от условий кристаллизации. Кристаллизация расплавов полимеров обычно приводит к образованию кристаллов сферической формы — сферолитов, представляющих собой совокупность ламелей, растущих из одного центра — зародыша кристаллизации. Форма сферолитов и других кристаллических образований в полимерах очень разнообразна и трудно поддается систематизации [23—26].

Особенностью кристаллической структуры полимеров является ее высокая дефектность вплоть до возникновения полностью некристаллизованных (аморфных) участков, образующих самостоятельную фазу. Дефекты кристаллической структуры полимеров с гибкими макромолекулами обуславливаются нарушениями стереорегулярности отдельных макромолекул, наличием ответвлений, присутствием низкомолекулярных фракций. Характеристикой суммарной дефектности кристаллической структуры полимеров служит степень кристалличности — объемная доля кристаллов в общем объеме полимера.

Таблица 1.1. Методы синтеза и молекулярная структура термопластичных

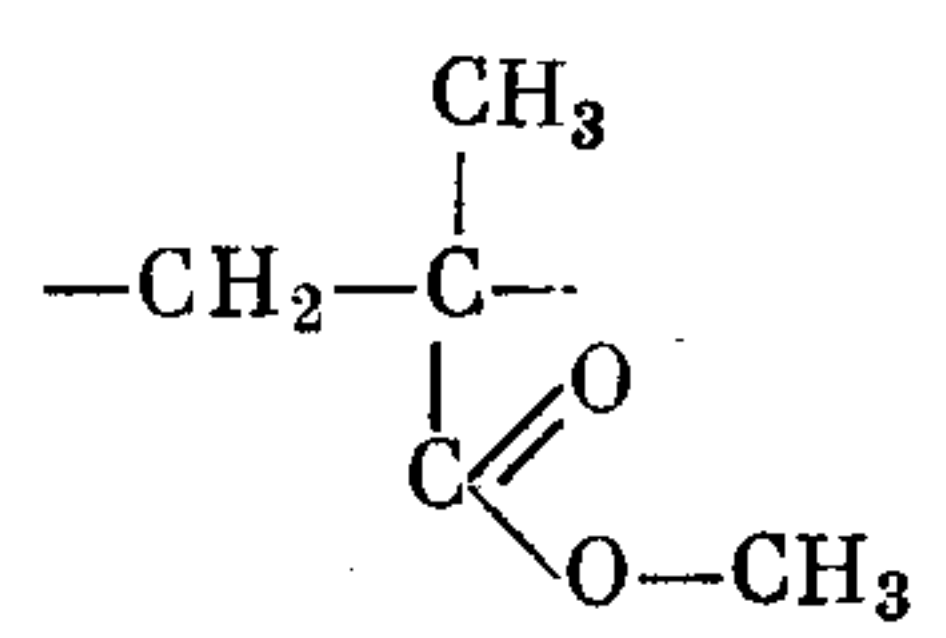
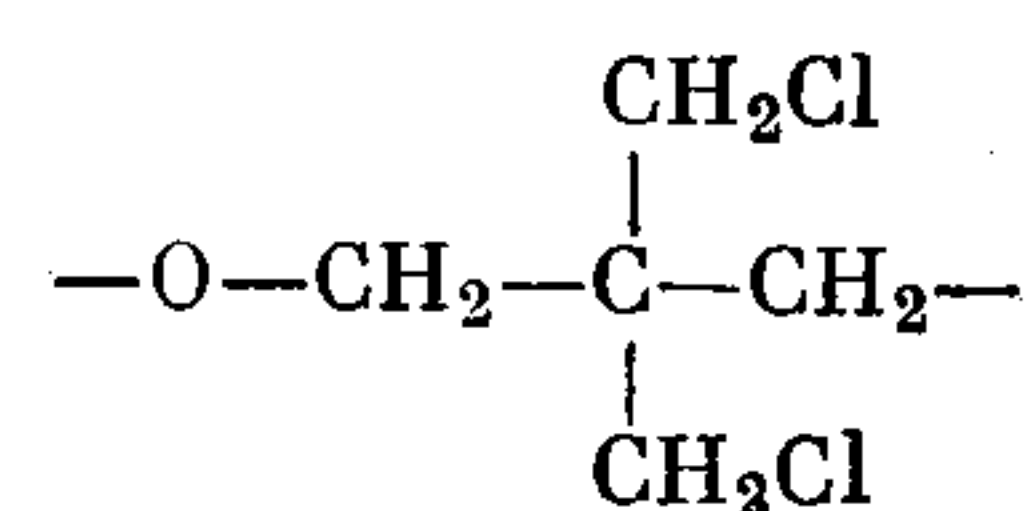
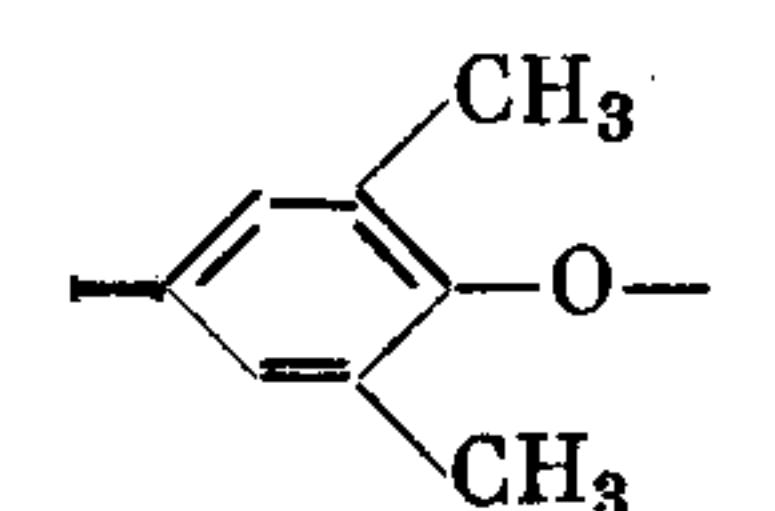
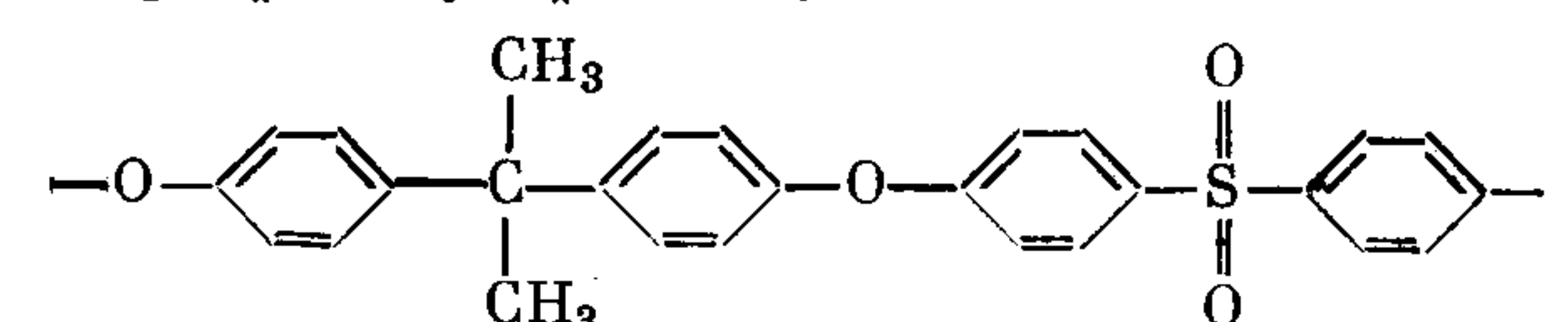
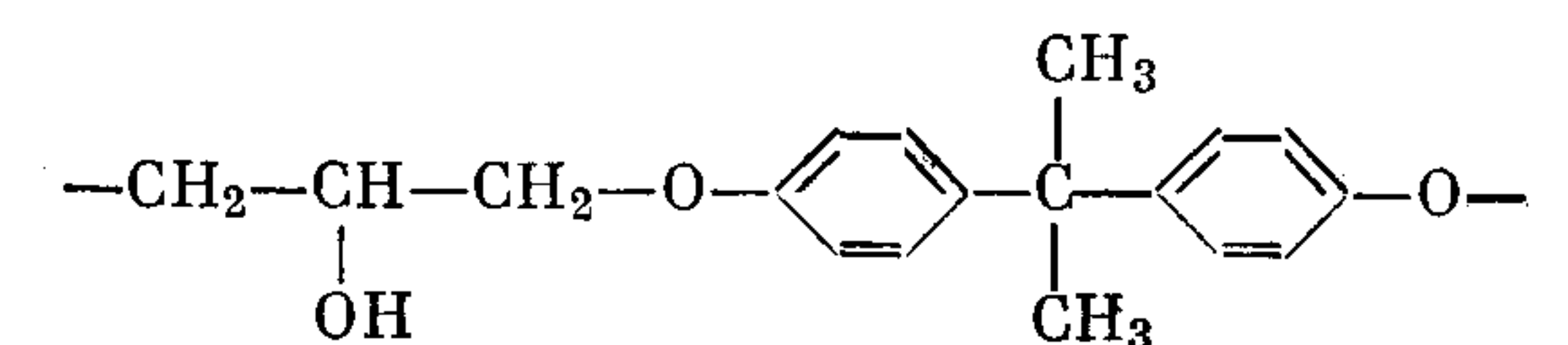
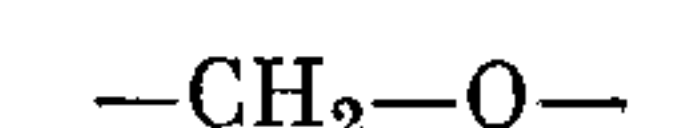
Полимеры	Метод синтеза	Структура мономерного звена
Карбоцепные		
Полиэтилен низкой плотности (ПЭ н. п.) [3]	Радикало-цепная полимеризация этилена при высоком давлении (до 1500 кгс/см ²) и температуре до 200 °С	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Полиэтилен высокой плотности (ПЭ в. п.) [3]	Ионно-цепная полимеризация этилена	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Полипропилен (ПП) [4]	Ионно-цепная полимеризация пропилена	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
Полибутен-1 (полибутилен ПБ-1) [13, т. 9, с. 450]	Ионно-цепная полимеризация бутена-1	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-$
Полиметилпентен (ПМП) [13, т. 9, с. 450]	Ионно-цепная полимеризация метилпентена	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}-$
Поливинилхлорид (ПВХ) [16]	Радикало-цепная полимеризация винилхлорида в эмульсии, реже — в суспензии или в среде мономера	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
Политетрафторэтилен (ПТФЭ) [7, 8]	Радикало-цепная полимеризация тетрафторэтилена эмульсионным методом при давлении до 100 кгс/см ²	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) [2; 15, т. 1]	Радикало-цепная эмульсионная полимеризация трифторхлорэтилена	$-\text{CF}_2-\underset{\text{F}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$
Полистирол (ПС) [15, т. 1, с. 86—131; 13, т. 13, с. 395—423]	Радикало-цепная полимеризация стирола в блоке, эмульсии [или суспензии]	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$

* Ионизация щелочными или щелочноземельными металлами сополимеров этилена иономеров [13, т. 6, с. 275—329].

полимеров конструкционного назначения

Стереорегулярность	Средне-числовой молекулярный вес, тыс.	Степень разветвления	Способы регулирования химической структуры
Нерегулярная структура	25—50	До 20 на 1000 атомов углерода	Статистическая и блок-сополимеризация с пропиленом, винилацетатом, этилакрилатом, акриловой и метакриловой кислотами*. Статистическое и блок-хлорирование
Стереорегулярная структура	80—400	1,5—5,0 на 1000 атомов углерода	То же
То же	80—200	Низкая	Статистическая и блок-сополимеризация с этиленом
»	120—200	»	—
»	60—120	»	—
Зависит от метода и условий синтеза	30—150	1,7—5 на 1000 атомов углерода	Статистическая сополимеризация с небольшим количеством (до 10%) олефинов, простых и сложных виниловых эфиров, акрилонитрила, акриловой и метакриловой кислот, их эфиров; дополнительное хлорирование
Регулярная линейная структура	140—960	Низкая	Сополимеризация с гексафторпропиленом
То же	56—100	»	—
Нерегулярная структура	80—100	Высокая	Статистическая сополимеризация с α-метилстиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом; блок-и привитая сополимеризация с эластомерами** (см. стр. 12)

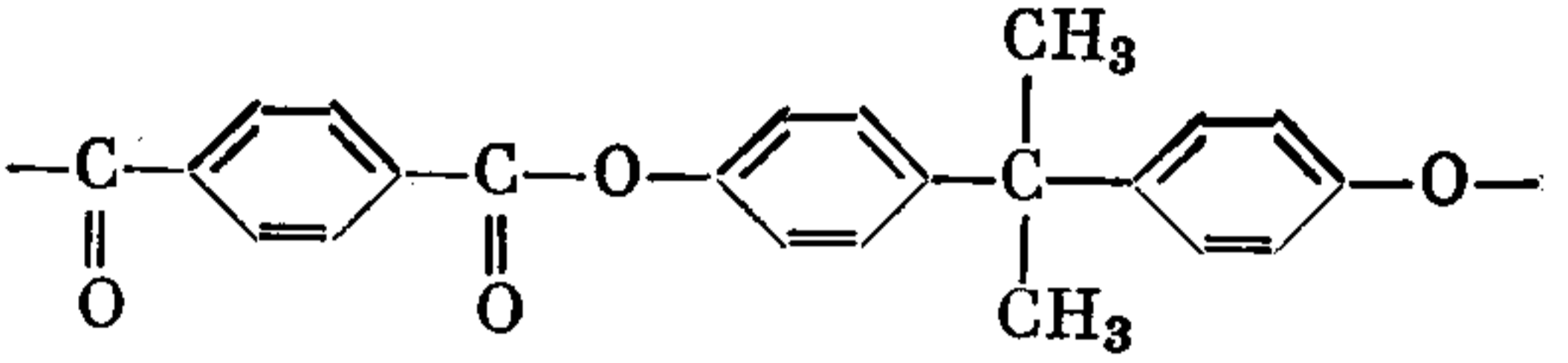
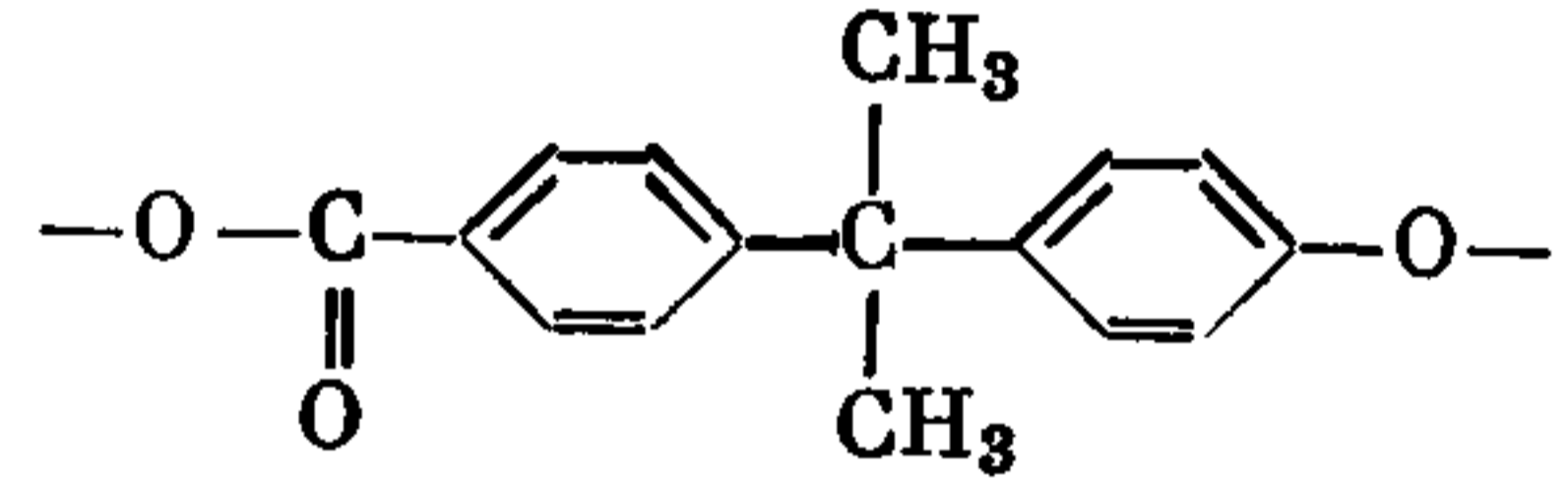
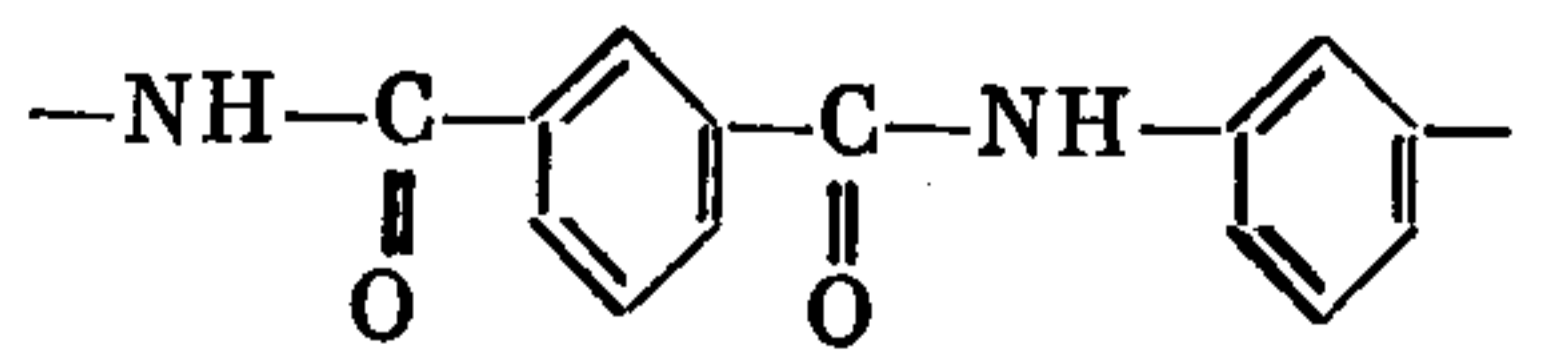
** в акриловых кислот приводит к получению принципиально нового класса термопластов

Полимеры	Метод синтеза	Структура мономерного звена
Полиметилметакрилат (ПММА) [5; 15, т. 1, с. 168—191]	Радикало-цепная полимеризация метилметакрилата в блоке или суспензии	
Гетероцепные Простой алифатический полиэфир пентапласт [15, т. 2, с. 148—154]	Ионная полимеризация 3,3'-бис (хлорметил)-оксациклобутана	
Простые ароматические полиэфирполифениленоксид (ПФО) [16, 17]	Дегидрополиконденсация 2,6-диметилфенола	
полисульфон (ПСу) [16, 18—19]	Поликонденсация солей дифенилолпропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном	
Смешанный простой полиэфирполиоксиэфир (ПОЭ) [16, с. 58—73]	Ионная полимеризация диглицидного эфира дифенилолпропана	
Полиацетали полиформальдегид (ПФ) [11; 15, т. 1, с. 260—270]	Ионная полимеризация формальдегида или его циклического производного — триоксана	

** Блок и привитые сополимеры на основе термопластичного полимера и эластомера [20] в зависимости от количественного соотношения фаз.

Стереорегулярность	Средне-числовой молекулярный вес, тыс.	Степень разветвления	Способы регулирования химической структуры
Нерегулярная структура	35—75	Высокая	Статистическая сополимеризация с метил- α -хлоракрилатом, метакриловой кислотой, акрилонитрилом, стиролом, триалкилсиланметакрилатом и др.; блок- и привитая сополимеризация с эластомерами **
Стереорегулярная структура	—	Низкая	—
Низкая степень регулярности	25—35	»	—
Стереорегулярная структура	30—60	»	Блок-сополиконденсация с кремнийорганическими эластомерами
Нерегулярная структура	25—40	»	—
Стереорегулярная структура	30—100	»	Сополимеризация с небольшим количеством диоксолана

представляют собой эластифицированные термопласты или термопластичные эластомеры

Полимеры	Метод синтеза	Структура мономерного звена
Сложные ароматические полиэфирполиарилат Д [10; 15, т. 2, с. 289—316]	Гетерофазная поликонденсация хлорангидридов терефталевой кислоты с солями двухатомного фенола (дифенилолпропана)	
поликарбонат (ПК) [12; 15, т. 1, с. 271—284]	Поликонденсация в растворе или на границе раздела фаз хлорангидрида угольной кислоты (фосгена) с дифенилолпропаном	
Полиамиды алифатические [9—10; 15, т. 1, с. 215—259] поликапроамид (полиамид 6, ПА-6)	Ионная полимеризация капролактама	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-$
полигексаметиленадипамид (полиамид 66, ПА-6,6)	Поликонденсация гексаметилендиамина и адипиновой кислоты	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-$
ароматические фенилон [15, т. 2, с. 326—343]	Гетерофазная поликонденсация м-фенилендиамина и изофталевой кислоты	

Стереорегулярность	Средне-числовой молекулярный вес, тыс.	Степень разветвления	Способы регулирования химической структуры
Регулярная структура	50—100	Низкая	—
То же	20—35	»	Блок-сополиконденсация кремнийорганическими эластомерами
»	36—40	»	Сополимеризация или сополиконденсация с другими мономерами для получения смешанных полиамидов
»	40—45	»	Сополимеризация или сополиконденсация с другими мономерами для получения смешанных полиамидов
»	20—70	»	—

Стереорегулярность макромолекул определяет предельно возможную (равновесную) степень кристалличности, а жесткость цепей и условия кристаллизации — фактическую. При этом в зависимости от условий кристаллизации и степени кристалличности может изменяться морфология кристаллов и структура аморфной фазы [27].

Нерегулярность макромолекул или малая гибкость цепей, затрудняющая кристаллизацию из-за стерических или кинетических ограничений, часто обуславливают сохранение в полимере в любых условиях только некристаллической (аморфной) структуры. Однако такую структуру не следует рассматривать как полностью неупорядоченную упаковку макромолекул [21, 28, 29]. Предполагается, что в аморфных полимерах могут существовать локальные образования с различной степенью упорядоченности.

Физические состояния полимеров непосредственно связаны с физической структурой и интенсивностью внутримолекулярного теплового движения в них [21—26]. Переход из одного физического состояния в другое называют температурным переходом. В полимерных твердых телах различают фазовые переходы, связанные со структурными превращениями, и релаксационные, — связанные с изменением интенсивности внутримолекулярной подвижности.

К фазовым переходам относятся процессы плавления (кристаллизации) или изменения кристаллографических модификаций, протекающие в кристаллизующихся полимерах. Релаксационные переходы присущи только полимерам, и при таких переходах полимер не претерпевает структурных превращений. В определенной и довольно узкой области температур резко изменяется скорость протекания релаксационных процессов внутримолекулярного теплового движения цепей или их отдельных участков. Принципиальное различие между фазовым и релаксационным переходами заключается в том, что фазовый переход является термодинамически равновесным процессом, а релаксационный — неравновесным и, следовательно, зависящим от временного фактора. Объединяет эти переходы то, что в них происходит резкое изменение всех свойств полимеров, особенно механических.

Важнейшим релаксационным переходом в полимерах является температура стеклования T_c , обусловленная замораживанием кооперативной подвижности независимых кинетических элементов основной цепи макромолекул — сегментов. Температура стеклования разделяет стеклообразное и эластическое состояния аморфного полимера. При охлаждении полимера ниже T_c происходит фиксирование неравновесной (псевдоравновесной, или метастабильной) упаковки макромолекул — застекловывание полимера. Помимо T_c возможны дополнительные релаксационные переходы, обусловленные проявлением различных типов теплового движения макромолекул или их частей. Так, ниже T_c может сохраняться подвижность боковых и концевых групп или отдельных звеньев основной цепи. При дальнейшем понижении температуры происходит последовательное замораживание различных форм внутримолекулярного те-

плового движения, что обуславливает появление так называемых вторичных релаксационных переходов в стеклообразном состоянии и сопровождается изменением физических свойств полимера. Вторичные релаксационные переходы обычно обозначают как β -, γ - и δ -переходы [30—35]. Температура стеклования при этом рассматривается как α -переход. Следующий переход, происходящий ниже T_c и связанный с замораживанием подвижности боковых групп, относят к δ -переходу, при еще более низких температурах происходит γ - и δ -переходы. Изменения свойств полимера ниже температуры γ -перехода обычно вызваны прекращением кооперативной подвижности нескольких атомов основной цепи, а ниже температуры δ -перехода — подвижности концевых звеньев в основной цепи и в ответвлениях.

Выше T_c в аморфном полимере возможно проявление тепловой подвижности макромолекул в целом (макроброуновское движение), что обуславливает проявление дополнительного релаксационного перехода — температуры текучести $T_{тек}$ [21, 30].

Важнейшим фазовым переходом является температура плавления ($T_{пл}$) кристаллической фазы. Значение T_c аморфной фазы кристаллических полимеров всегда ниже $T_{пл}$. Для большинства полимеров справедливо эмпирическое правило, согласно которому $T_c \approx \frac{1}{2}T_{пл} - \frac{2}{3}T_{пл}$ [30]. С повышением степени кристалличности T_c аморфной фазы снижается [30—32]. Кроме $T_{пл}$ кристаллической фазы в полимерах возможны дополнительные фазовые переходы, обусловленные изменением кристаллографических модификаций, а кроме T_c аморфной фазы — релаксационные переходы, связанные с изменением гибкости макромолекул в кристаллах, переориентацией концов звеньев или участков основной цепи и т. д. [22—26]. Релаксационные явления в полимерах могут оказывать влияние на фазовые переходы, а релаксационные переходы — на структурные превращения. Это усложняет анализ температурных переходов в аморфно-кристаллических полимерах.

Для изучения фазовых переходов в полимерах используют классические методы, основанные на определении температурной зависимости термодинамических параметров — удельного объема (дилатометрия), удельной теплоемкости, или энтальпии (калориметрия, дифференциальный термический анализ). Эти же методы используют для изучения релаксационных переходов в полимерах [36—38]. На рис. 1.1 схематично показана температурная зависимость удельного объема V , состоящего из занятого V_0 (прямая 1) и свободного V_f (кривые 2, а—г) объемов. Фазовые и релаксационные переходы в полимерах связаны с изменением только свободного объема. В полимерном монокристалле (кривая 2, г) при фазовом переходе $T_{пл}$ наблюдается скачок в изменении свободного объема (аналогично плавлению низкомолекулярных кристаллов) [23—26]. В аморфном полимере (кривая 1, а) при релаксационном переходе наблюдается перелом на прямолинейном графике зависимости V_f от температуры. Эмпирически установлено, что при T_c замораживается доля

свободного объема $f_c = V_f/V$, близкая к 2,5%, независимо от природы полимера, и произведение T_c на разность коэффициентов термического расширения α_3 (при $T > T_c$) и α_c (при $T < T_c$) есть величина постоянная [30—32]:

$$(\alpha_3 - \alpha_c) T_c = 0,113 \quad (1)$$

где T — температура в К.

В реальных аморфно-кристаллических полимерах изменение свободного объема с температурой является промежуточным между изменением в полностью аморфном и полностью кристаллическом полимере (кривые 2, б, в).

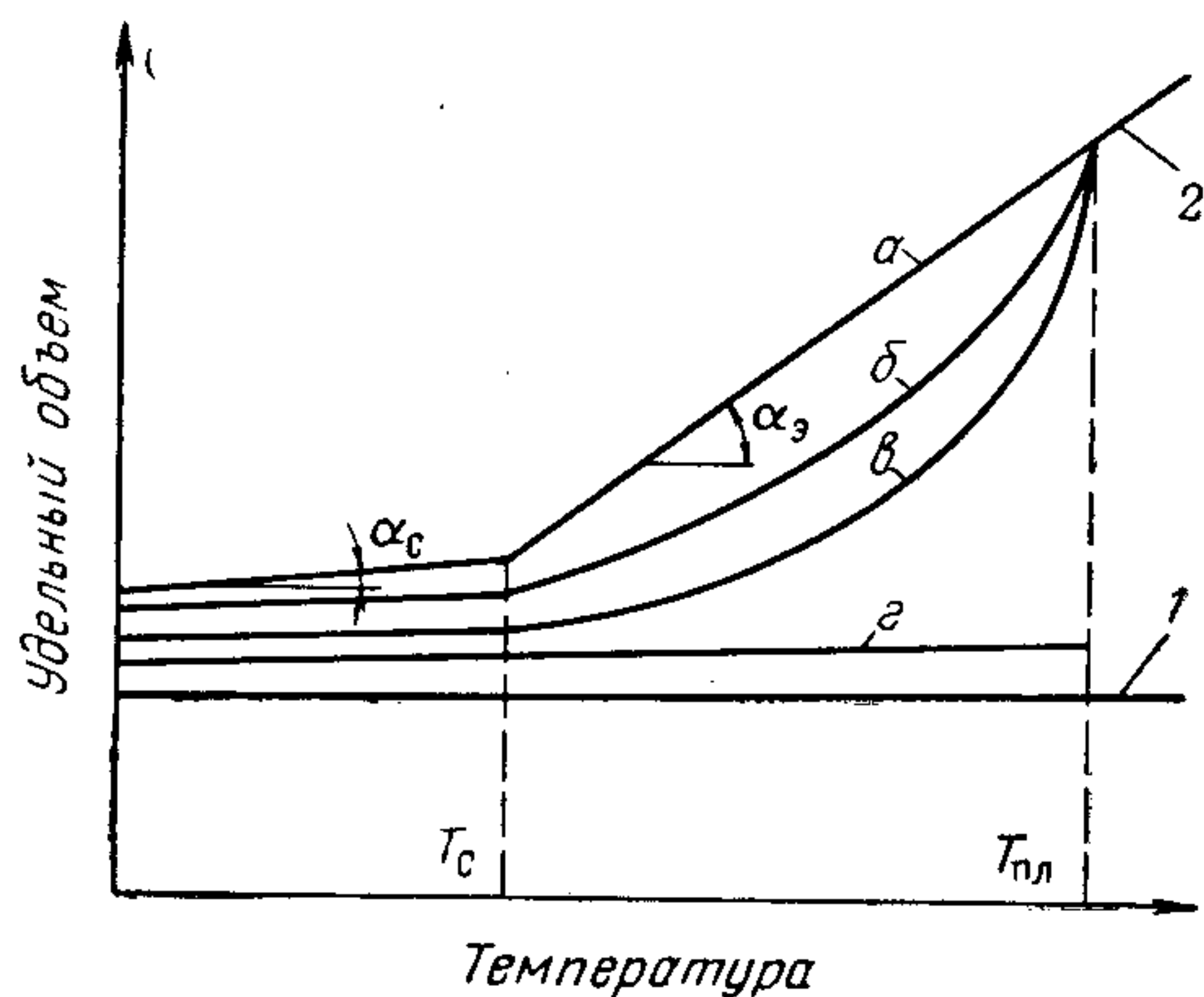


Рис. 1.1. Температурная зависимость удельного объема термопластичных полимеров:

1 — изменение занятого объема; 2 — изменение свободного объема; а — полностью аморфные полимеры; б, в — аморфно-кристаллические полимеры с различной степенью кристалличности; г — полимерный монокристалл.

Множественность релаксационных переходов в полимерах и низкая интенсивность некоторых из них снижают эффективность использования дилатометрии и калориметрии для исследования этих переходов. Поэтому широко используются методы, более чувствительные к изменению подвижности макромолекул, — динамические механические и диэлектрические [30—35], метод ядерного магнитного резонанса [41], радиотермолюминесцентный метод [42].

Для конструктивных термопластичных полимеров наибольшее практическое значение имеют динамические

механические, в том числе акустические [34] методы, в которых определяют температурные зависимости таких важных показателей механических свойств, как динамический модуль упругости, скорость распространения звука, модуль потерь, тангенс угла механических потерь, логарифмический декремент затухания и т. д. Температурные зависимости динамических механических свойств, на которых четко проявляется множественность релаксационных переходов в полимерах, часто называют механическими спектрами полимеров.

На рис. 1.2 схематично изображена температурная зависимость модуля упругости и показателя механических потерь аморфного полимера. Степень снижения модуля упругости или значение максимума механических потерь характеризует интенсивность перехода. В области температуры стеклования модуль упругости изменяется на несколько десятичных порядков, в области вторичных переходов изменения модуля выражены значительно слабее. Ниже температуры стеклования один из вторичных переходов по интенсивности значи-

тельно превосходит другие (это обычно β - или γ -переход), который иногда называют дополнительной температурой стеклования T'_c .

Релаксационная природа температурных переходов в аморфных полимерах проявляется в том, что положение перехода смещается в сторону более высоких температур при возрастании частоты [30—35]. Наложение близких релаксационных переходов друг на друга может быть причиной их размытого характера.

Конструкционные термопластичные полимеры полностью аморфной структуры или с низкой степенью кристалличности имеют типичные для таких полимеров механические спектры (рис. 1.3). Наиболее

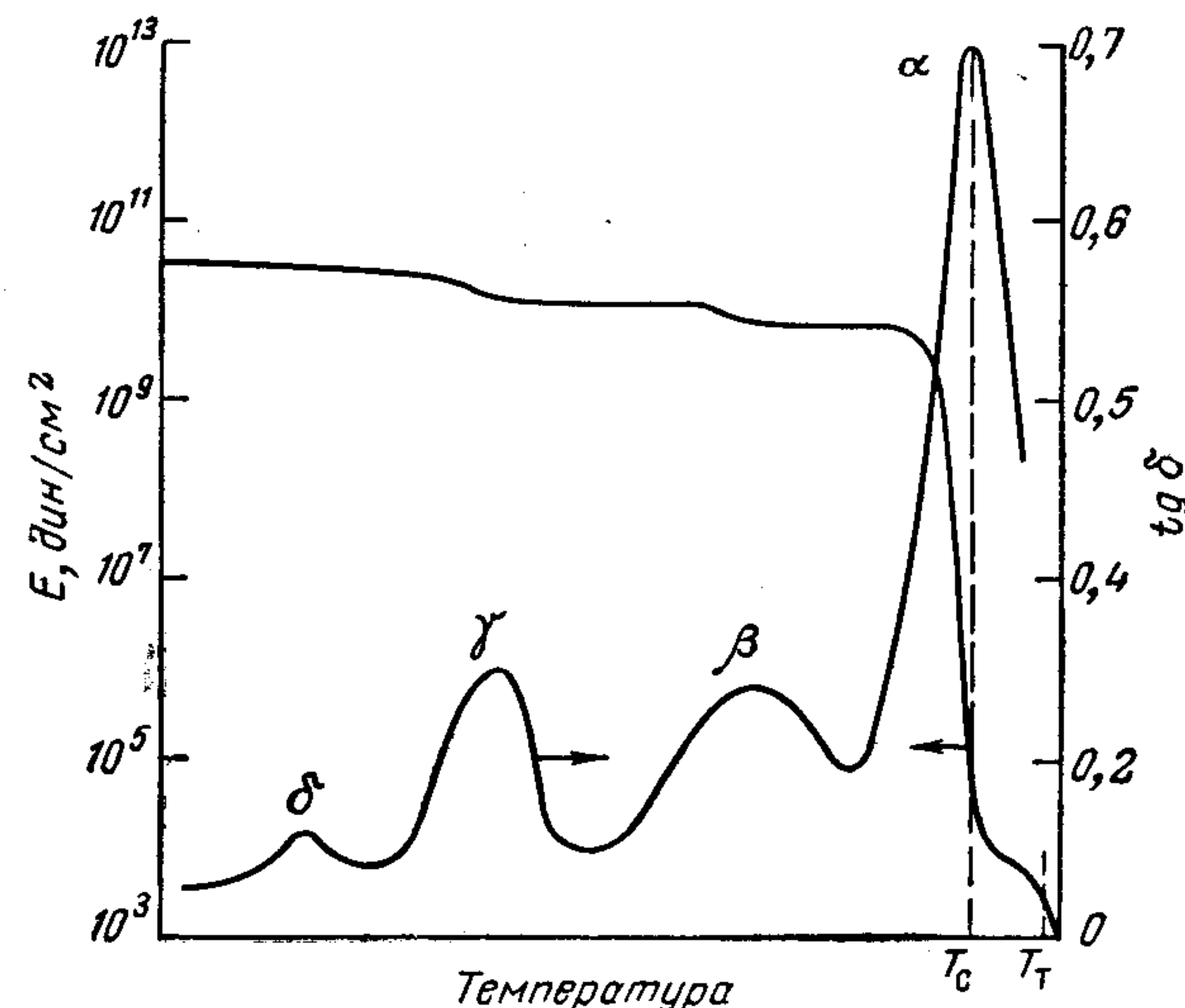


Рис. 1.2. Температурные зависимости динамического модуля упругости и показателя механических потерь аморфного полимера.

резко выраженный переход отражает T_c , лежащую значительно выше комнатной температуры. Переходы ниже T_c обусловлены замораживанием кооперативной подвижности боковых групп в карбоцепных полимерах — соответственно фенильного ядра, метакрилатной группы и атома хлора в полистироле, полиметилметакрилате и поливинилхлориде. В гетероцепных полимерах (поликарбонате, полисульфоне, полифениленоксиде) низкотемпературный переход связывают с замораживанием кооперативной подвижности гибких эфирных мостиков [30—35]. Особенно резко этот переход выражен в поликарбонате и полисульфоне, слабее — в полифениленоксиде [43, 44].

Температурная зависимость механических свойств кристаллических термопластичных полимеров со средней (и высокой) степенью кристалличности сложнее, чем аморфных. Их вид в значительной степени зависит от соотношения фаз в полимере. На рис. 1.4 схематически показана температурная зависимость динамического модуля

упругости кристаллического полимера с различной степенью кристалличности, в котором проявляется только T_c аморфной и $T_{пл}$ кристаллической фазы. Ниже $T_{пл}$ в реальных термопластичных полимерах конструкционного назначения помимо T_c аморфной фазы обычно наблюдаются многочисленные дополнительные релаксационные переходы, что усложняет анализ физических состояний этих полимеров (рис. 1.5).

Механические спектры полиметилпентена, политрифторхлорэтилена и алифатических полиамидов (рис. 1.5, а) типичны для термопластичных полимеров со средней степенью кристалличности и невысокой жесткостью цепей. Эти полимеры имеют довольно высокую

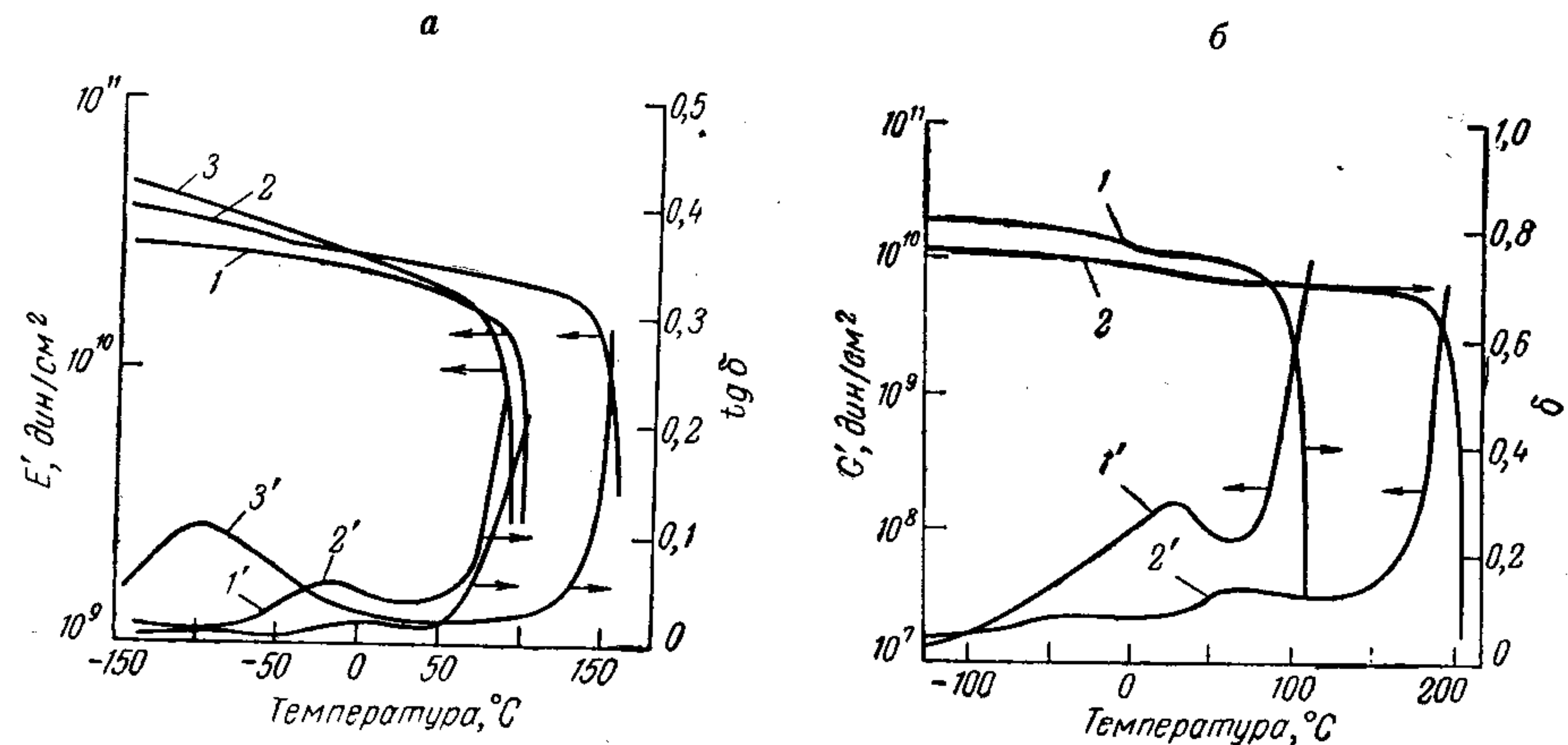


Рис. 1.3. Экспериментально найденные температурные зависимости динамического модуля упругости и показателя механических потерь: а — ПС (1, 1') [34], ПВХ (2, 2') [34], ПК (3, 3') [42]; б — ПММА (1, 1') [34], ПСу (2, 2') [44].

температуру плавления, обычно превышающую 200 °С, а их температура стеклования лежит вблизи комнатной температуры. В области T_c аморфной фазы, т. е. вблизи комнатной температуры, модуль упругости этих полимеров очень чувствителен к температуре и степени кристалличности, а также к пластифицирующему действию сорбируемых веществ. Например, поглощение 2,65% влаги снижает T_c аморфной фазы поликапроамида на 60 °С [34, с. 189].

Дополнительные релаксационные переходы ниже T_c аморфной фазы в этих полимерах обычно связывают с замораживанием кооперативной подвижности боковых групп, как например в полиметилпентане, или небольших звеньев основной цепи — в алифатических полиамидах [43].

Высококристаллические термопластичные полимеры с гибкими цепями — полиэтилен, полипропилен, полибутен-1, политетрафторэтилен и полиформальдегид — обладают сравнительно низкими $T_{пл}$ (ниже 200 °С), за исключением политетрафторэтилена (соответственно 120—130, 165—170, 135, 327 и 165—180 °С). Вследствие высокой степени кристалличности и сложности механических спектров довольно

Рис. 1.4. Температурная зависимость динамического модуля упругости кристаллического полимера:

1 — высокая степень кристалличности; 2 — средняя; 3 — низкая; 4 — аморфный полимер.

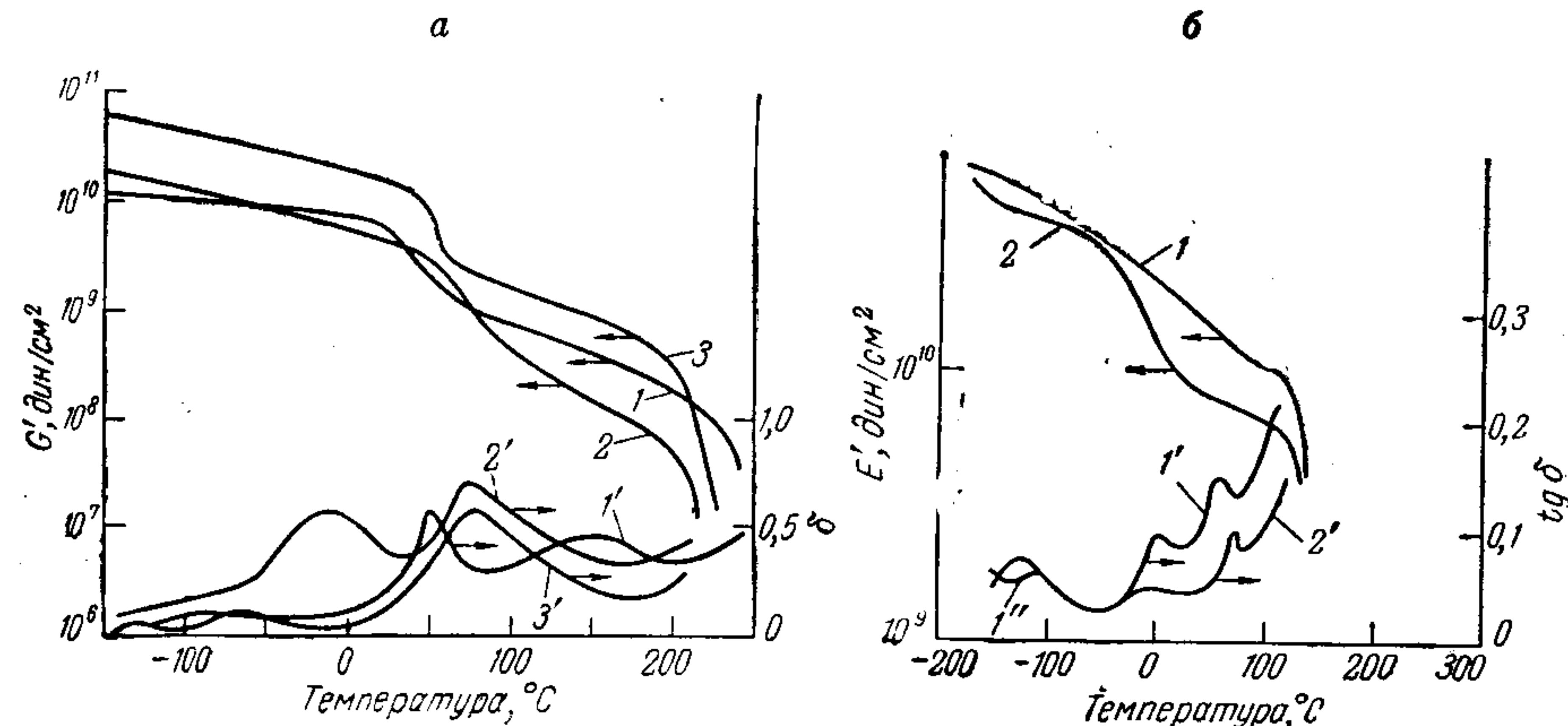
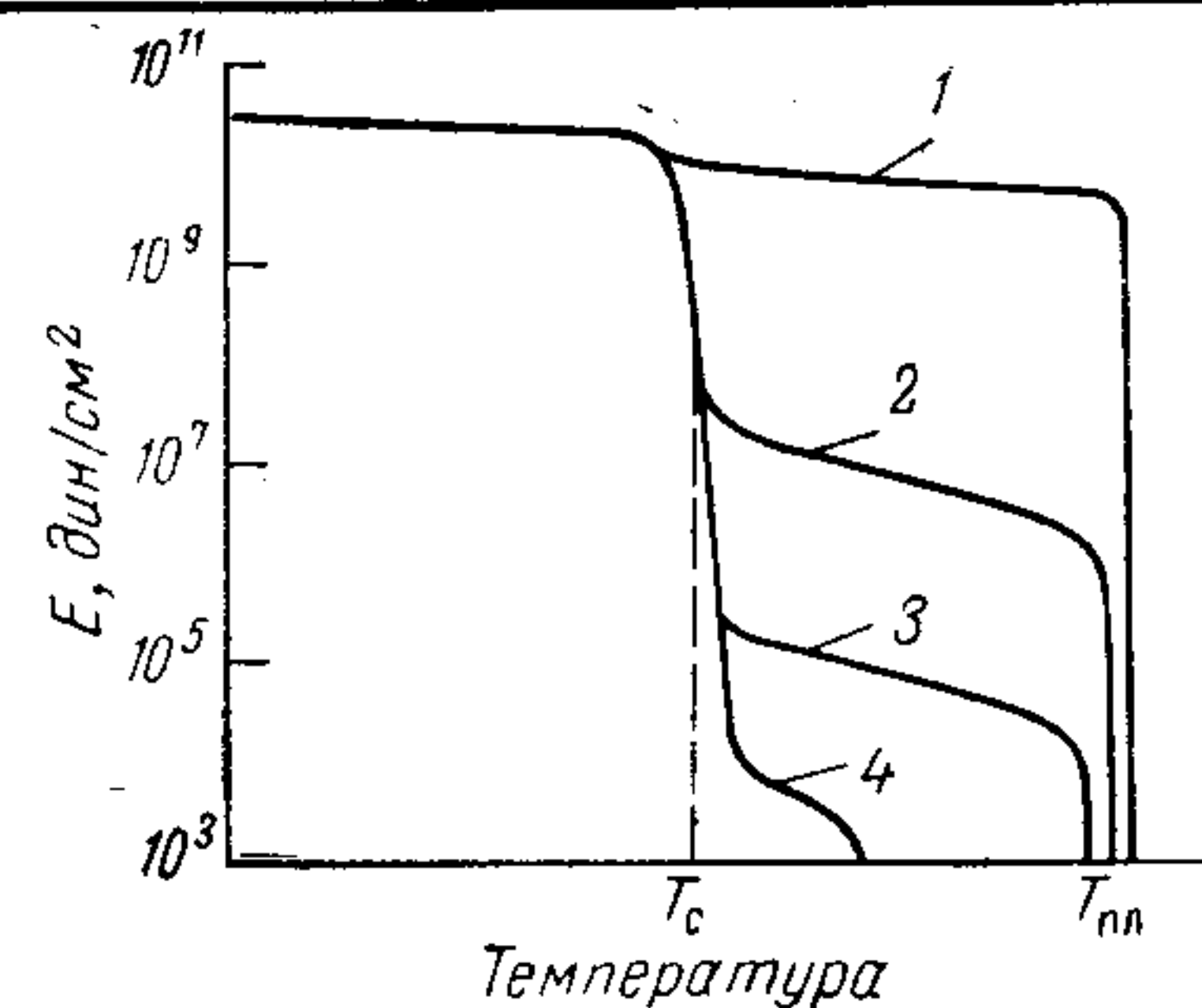


Рис. 1.5. Экспериментально найденные температурные зависимости динамического модуля упругости и показателя механических потерь кристаллических полимеров:

а — ПМП (1, 1') [45]; ПТФХЭ (2, 2') [45], ПА-6 (3, 3') [34]; б — ПЭ в. п. (1, 1') [34], ПЭ в. п. (2, 2') [34]; в — ПП (1, 1') [45]; ПВ-1 (2, 2') [45]; г — ПТФЭ (1, 1') [32], ПФ (2, 2') [34].

трудно выявить T_c аморфных областей (рис. 1.5, б—г). Обычно за T_c аморфной фазы этих полимеров принимают переходы, лежащие значительно ниже комнатной температуры: в областях от -120 до -90 °С для полиэтилена, -25 °С — для полибутена-1, от -20 до -5 °С для полипропилена, -100 °С для политетрафторэтилена и -80 °С для полиформальдегида [30—35].

Сопоставление механических спектров полиэтилена низкой и высокой плотности (рис. 1.5, б) характеризует влияние степени кристалличности на температуру релаксационных переходов и изменение свойств в них при одинаковой химической структуре полимеров. Температура стеклования аморфной фазы ниже в полиэтилене с высокой степенью кристалличности, поскольку с увеличением объема кристаллической фазы затрудняется упаковка макромолекул в аморфных областях [30—32]. Переходы, наблюдаемые в интервале между T_c и $T_{пл}$ в высококристаллических полимерах (рис. 1.5, б—г), связывают обычно с релаксационными явлениями в кристаллической фазе [30—34, 43].

Анализ структуры и физических переходов в термопластичных полимерах, используемых в качестве конструкционных полимерных материалов позволяет разделить их на три основные группы.

Первая группа — аморфные или трудно кристаллизующиеся полимеры с жесткими макромолекулами, максимальная степень кристалличности которых не превышает 25% и T_c значительно превышает комнатную температуру. К этой группе относятся нерегулярно построенные карбоцепные полимеры — полистирол, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, их статистические сополимеры с небольшим числом звеньев другого мономера и ароматические гетероцепные полимеры — простые полиэфиры (полифениленоксид, полисульфон), сложные полиэфиры (поликарбонаты, полиарилаты), полиамиды (фенилон). При комнатной температуре — это жесткие упругие материалы (полимерные стекла), верхний температурный предел эксплуатации которых ограничен T_c . Формование изделий осуществляется при температуре выше $T_{тек}$ (в случае литья или экструзии) или T_c (при штамповке и вытяжке).

Вторая группа — кристаллизующиеся полимеры со средней степенью кристалличности, T_c которых довольно близка к комнатной температуре. К этой группе относятся полиметилпентен, политрифторхлорэтилен, пентапласт, алифатические полиамиды. Верхний температурный предел эксплуатации таких полимеров определяется степенью кристалличности и может колебаться от T_c аморфной фазы до $T_{пл}$ кристаллической, а переработка в изделия производится выше $T_{пл}$.

Третья группа — кристаллизующиеся полимеры с высокой степенью кристалличности, T_c аморфной фазы которых значительно ниже комнатной. К этой группе относятся полиэтилен, полипропилен, полибутен-1, политетрафторэтилен и полиформальдегид. В нормальных условиях в этих полимерах сочетаются свойства, присущие аморфной фазе, находящейся в эластическом состоянии,

и жесткой кристаллической фазы. Поэтому в интервале $T_c < < < T_{пл}$ их поведение в решающей степени определяется степенью кристалличности. Верхний температурный предел эксплуатации обычно ограничивается $T_{пл}$. Ниже T_c аморфной фазы полимеры становятся жесткими и хрупкими полимерными стеклами. Формование изделий литьем или экструзией осуществляется выше $T_{пл}$, штамповкой — вблизи $T_{пл}$.

Данные о степени кристалличности и температурах физических переходов трех групп термопластичных полимеров конструкционного назначения обобщены в табл. 1.2. Физико-механические свойства полимеров каждой группы при обычных условиях довольно близки.

Таблица 1.2. Степень кристалличности и температурные переходы конструкционных термопластичных полимеров

Группа	Полимер	Максимальная степень кристалличности при 20 °С, %	T_c , °С	$T_{пл}$, °С	Температурные области дополнительных релаксационных переходов, °С
I	Полистирол	0	90—110	—	20—60
	Полиметилметакрилат	0	100—115	—	5—20
	Поливинилхлорид	10—25	70—90	175—310	—30—10
	Полифениленоксид	20	200—210	267	—100
	Полисульфон	10	180—190	—	—100
	Поликарбонат	25	140—150	275	—100—80
	Полиарилат Д	—	155—175	275	—
	Фенилон	—	270	430	—
II	Полиметилпентен	40—65	30—50	245	—
	Политрифторхлорэтилен	30—40	50—70	208—210	—50—40
	Пентапласт	30	8	180	—
	Поликапроамид (полиамид 6)	50—70	50—70	225	—70—50; —120
III	Полигексаметиленадипамид (полиамид 6,6)	50—75	50—65	264	—70—50; —120
	Полиэтилен низкой плотности	55—67	—110—90	+120	50; —5
	Полиэтилен высокой плотности	75—90	—120—110	124—131	70; —20
	Полипропилен	80—95	—20—5	165—170	+60; —70
	Полибутен-1	70—80	—25	135	—
	Политетрафторэтилен	50—95	—110—80	327	125—135
Полиформальдегид	75—96	—80—70	165—180	130	

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Общая характеристика деформационных и прочностных свойств полимеров

Отличие механических свойств термопластичных полимеров от свойств других типов конструкционных материалов заключается в их сравнительно низких деформативной устойчивости и прочности

и резко выраженной зависимости поведения от скорости приложения нагрузки, температуры и длительности нагружения. Эти особенности поведения термопластов обусловлены вязкоупругим характером деформирования и кинетической природой разрушения.

Деформационные свойства вязкоупругих тел описываются феноменологическими теориями, наиболее разработанной среди которых является теория линейной вязкоупругости, описывающая вязкоупругое тело как комбинацию идеально упругой и идеально вязкой компонент. Поведение идеально упругой составляющей описывается в терминах классической теории упругости обобщенным законом Гука и характеризуется по крайней мере двумя упругими константами — модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона μ . Другие константы — модуль упругости при сдвиге G и модуль объемного сжатия K — связаны с E и μ следующими выражениями:

$$G = E/2(1 + \mu) \quad K = E/3(1 - 2\mu) \quad (2)$$

Величина, обратная E и G , называется податливостью D и J соответственно при растяжении-сжатии и сдвиге, а величина, обратная K , — сжимаемостью β .

Поведение идеальной вязкой жидкости описывается законом Ньютона и характеризуется одной константой — вязкостью при сдвиге η .

Хотя теория линейной вязкоупругости не может полностью описать поведение полимеров со сложной физической структурой, в настоящее время она является единственной, теорией, способной количественно характеризовать зависимость деформационных свойств полимеров от температуры и длительности нагружения. Эта теория подробно рассмотрена в специальной литературе [46—50], поэтому ниже приводится только краткий анализ показателей, характеризующих деформационные свойства вязкоупругих тел при сдвиге. Аналогичные выражения могут быть записаны для растяжения-сжатия и некоторых более сложных видов нагружения. Напряжение, относительную деформацию и скорость деформирования обычно обозначают: при растяжении-сжатии — σ , ϵ , $\dot{\epsilon}$; при простом сдвиге — τ , γ , $\dot{\gamma}$ соответственно.

Временная зависимость деформационных свойств вязкоупругого тела в линейной теории описывается тремя методами.

1. По релаксации напряжения, т. е. по уменьшению во времени напряжения $\tau(t)$, необходимого для поддержания мгновенно заданной деформации γ_0 . Показателем деформационных свойств тела в этом случае служит релаксационный модуль:

$$G_p(t) = [\tau(t)]_{\gamma_0} / \gamma_0 \quad (3)$$

2. По ползучести, т. е. по увеличению во времени деформации $\gamma(t)$ при постоянном заданном напряжении τ_0 . Показателями вязкоупругих свойств в этом случае являются податливость при ползучести

$$J_p(t) = [\gamma(t)]_{\tau_0} / \tau_0 \quad (4)$$

или модуль ползучести

$$G_p(t) = \tau_0 / [\gamma(t)]_{\tau_0} \quad (5)$$

3. По поведению тела при знакопеременных гармонических или затухающих нагрузках. Показателем вязкоупругих свойств в этом случае служит комплексный модуль упругости, включающий реальную и мнимую составляющие и являющийся функцией угловой частоты ω :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (6)$$

Используют и такие показатели, как комплексная податливость $J^*(\omega)$ и комплексная вязкость $\eta^*(\omega)$, связанные с комплексным модулем упругости соотношениями

$$J^*(\omega) = 1/G^*(\omega); \quad \eta^*(\omega) = G^*(\omega)/i\omega \quad (7)$$

Реальная составляющая комплексного модуля $G'(\omega)$ называется динамическим модулем упругости. Поскольку она характеризует величину накопленной в теле упругой энергии, ее иногда называют модулем накопления. Мнимая часть комплексного модуля $G''(\omega)$ называется модулем потерь и характеризует потери механической энергии на вязкое трение. Механические потери в вязкоупругом теле характеризуют обычно тангенсом угла механических потерь $\text{tg } \delta$, коэффициентом поглощения α или декрементом затухания θ , связанными с компонентами комплексного модуля и между собой следующими соотношениями:

$$\text{tg } \delta = G''/G'; \quad \text{tg } \delta = 2\alpha/\omega; \quad \theta = 2\pi\alpha/\omega \quad (8)$$

Используя принцип суперпозиции Больцмана и вводя представление о времени релаксации или времени запаздывания (t_p), получают уравнения, позволяющие рассчитывать поведение вязкоупругих тел как функции времени t при различных режимах нагружения и переходить от одного показателя их свойств к другим.

Для простейших моделей вязкоупругого тела (модели Максвелла и Кельвина — Фойгта) вязкоупругие функции имеют следующий вид:

$$G_p(t) = Ge^{-t/t_p} \quad (9)$$

$$J_p(t) = J(1 - e^{-t/t_p}) \quad (10)$$

$$G'(\omega) = \frac{G\omega^2 t_p^2}{1 + \omega^2 t_p^2} \quad (11)$$

$$G''(\omega) = \frac{G\omega t_p}{1 + \omega^2 t_p^2} \quad (12)$$

причем

$$t_p = \eta/G \quad (13)$$

где G , J — модуль упругости и податливость упругой компоненты вязкоупругого тела, а η — вязкость вязкой компоненты.

Усложнение моделей и введение представлений о непрерывном спектре времен релаксации или запаздывания, функции распределения которых обычно обозначаются как $H(\ln t_p)$ или $L(\ln t_p)$ соответственно, дает возможность получить уравнения, более точно описывающие поведение вязкоупругих тел:

$$G_p(t) = G_\infty + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln t_p) e^{-t/t_p} d \ln t_p \quad (14)$$

$$J_p(t) = J_\infty + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\ln t_p) [1 - e^{-t/t_p}] d \ln t_p + \frac{t}{\eta} \quad (15)$$

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln t_p) \frac{\omega^2 t_p^2}{1 + \omega^2 t_p^2} d \ln t_p \quad (16)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln t_p) \frac{\omega t_p}{1 + \omega^2 t_p^2} d \ln t_p \quad (17)$$

где G_∞ и J_∞ — равновесный модуль и податливость соответственно.

Зная H или L , можно вычислить показатели вязкоупругих свойств, и наоборот, по показателям вязкоупругих свойств можно рассчитать функции H или L [47].

Влияние температуры T на вязкоупругие свойства материала объясняется температурной зависимостью времен релаксации:

$$t_p = t_0 e^{-\Delta E/RT} \quad (18)$$

где t_0 — константа; ΔE — энергия активации; R — газовая постоянная.

При динамических нагрузках с изменением температуры в вязкоупругом теле наступает релаксационный температурный переход — на кривой температурной зависимости G' наблюдается перегиб, а на графике температурной зависимости G'' — максимум, когда $t_p = 1/\omega$. При этом частота ω связана с температурой релаксационного перехода T_p следующей зависимостью:

$$\ln \omega \approx -\Delta E/RT_p \quad (19)$$

Отношение времен релаксации при температуре T и выбранной «стандартной» температуре T_0 называют фактором сдвига или температурным коэффициентом сдвига a_T :

$$a_T = t_p(T)/t_p(T_0) \quad (20)$$

Коэффициент сдвига является универсальной функцией температуры, описываемой уравнением ВЛФ:

$$\lg a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (21)$$

где C_1 и C_2 — константы, зависящие от T_0 .

В теории вязкоупругости коэффициент a_T используется в методе приведенных переменных, основанном на принципе температурно-временной суперпозиции — эквивалентности влияния на вязкоупругие функции временных условий нагружения (длительности приложения нагрузки или частоты) и температуры. Этим методом можно резко расширять рассматриваемый временной интервал без удлинения экспериментов [47].

Согласно молекулярно-кинетическим представлениям [46—53], вязкоупругость полимеров с линейной формой макромолекул, т. е. сочетание упругих и эластических деформаций с деформациями вязкого течения обусловлена проявлением гибкости макромолекул. Эластические деформации развиваются вследствие изменений конформаций макромолекул под действием механических сил, упругие — при деформировании валентных углов связей в макромолекулах и изменении межмолекулярных расстояний, а вязкое течение — как результат необратимого смещения центров тяжести цепей. Если гибкие макромолекулы соединены в единую пространственную сетку, то полимер ведет себя как эластическое тело. Если гибкость макромолекул проявиться не может, то полимер ведет себя как упругое (гуковское) тело. Расчет вязкоупругих функций линейных полимеров с учетом их молекулярной структуры и гибкости макромолекул затруднителен.

Теоретический анализ разрушения полимеров и установление взаимосвязи прочности с параметрами их структуры еще более сложны, чем в случае деформационных свойств.

Согласно теории хрупкого разрушения упругих тел разрушение происходит вследствие образования в местах концентрации напряжений трещин и их развития до критической длины, после чего тело мгновенно разделяется на части. Напряжение σ , необходимое для развития трещины в упругом теле, подчиняющемся закону Гука вплоть до образования трещин, связано со свойствами тела и размерами трещины следующим соотношением [54]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma_n}{\pi l}} \quad (22)$$

где E — модуль Юнга; γ_n — удельная энергия разрушения, связанная с поверхностной энергией тела; l — половина длины трещины.

Применимость этой теории для анализа прочности термопластичных полимеров ограничена тем, что удельная энергия разрушения характеризуется не только поверхностной энергией полимера, но и энергией, затрачиваемой на деформирование материала вблизи вершин растущих трещин [55—57], или на образование «трещин серебра» — крейзов [58, 59].

Развитая на основе кинетической теории разрушения [60—62] термофлуктуационная теория прочности полимеров позволяет обнаружить количественную связь между прикладываемым напряжением σ и временем до разрушения (прочностной долговечностью) $t_{пр}$.

На основе эмпирических данных было получено экспоненциальное уравнение

$$t_{\text{пр}} = A e^{-\alpha \sigma} \quad (23)$$

где A и α — постоянные.

Учтя влияние температуры, Журков предложил следующее уравнение [60—62]:

$$t_{\text{пр}} = t_0 e^{\frac{E_0 - \gamma_c \sigma}{RT}} \quad (24)$$

где t_0 — предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность времени и характеризующий скорость тепловых колебаний атомов в макромолекулах; E_0 — энергия активации процесса разрушения, примерно соответствующая энергии активации разрыва связей при термодеструкции; γ_c — коэффициент, характеризующий снижение энергии активации разрыва химических связей при действии приложенного напряжения.

Термофлуктуационная теория рассматривает разрушение не как критическое явление, наступающее при достижении предельного напряжения или деформации, а как кинетический процесс накопления повреждений, развивающийся в теле с момента приложения нагрузки. Механические напряжения только снижают активационный барьер, облегчая разрыв когезионных связей в полимере. Непосредственное разрушение полимера объясняется образованием трещин в местах концентрации напряжений, а зарождение и развитие трещин рассматривается как следствие кинетического процесса термофлуктуационного разрыва связей. По-видимому, процесс разрушения полимеров протекает по механизму, связанному с релаксационными процессами, проходящими в полимерах под нагрузкой, поскольку зависимости времени релаксации t_p , времени, необходимого для развития заданной деформации, и других характеристик скорости релаксационных процессов от напряжения и температуры описываются уравнениями, аналогичными уравнению (24) [51, с. 77]

$$t_p = t'_0 e^{\frac{E_{p_0} - \gamma_p \sigma_0}{RT}} \quad (25)$$

где t'_0 — предэкспоненциальный множитель; E_{p_0} — начальная энергия активации процесса релаксации; γ_p — постоянный коэффициент; σ_0 — начальное напряжение.

Существующие в настоящее время теории вязкоупругости и прочности не учитывают особенности структуры и физического состояния полимеров, поэтому большую практическую ценность представляют экспериментальные характеристики деформирования и разрушения полимеров в различных температурно-временных условиях нагружения.

Свойства термопластичных полимеров при кратковременном нагружении

Поведение термопластичных полимеров при кратковременном нагружении в температурном интервале их эксплуатации наиболее полно описывают кривые в координатах нагрузка — деформация (кривые $\sigma - \epsilon$), полученные при различных видах деформирования и различной скоростью приложения нагрузки. Эти кривые характеризуют поведение полимера вплоть до разрушения. По кривым $\sigma - \epsilon$, снятым в строго определенных (стандартных) условиях, находят сопоставимые между собой стандартные показатели механических свойств — кратковременный модуль упругости, предел пропорциональности, предел текучести, разрушающее напряжение, деформацию при разрушении и энергию, затрачиваемую на разрушения.

Кривые нагрузка — деформация

Вид кривой $\sigma - \epsilon$ определяется особенностями структуры и физического состояния термопластичного полимера, видом и условиями нагружения, а также выбором координат: нагрузка или истинное

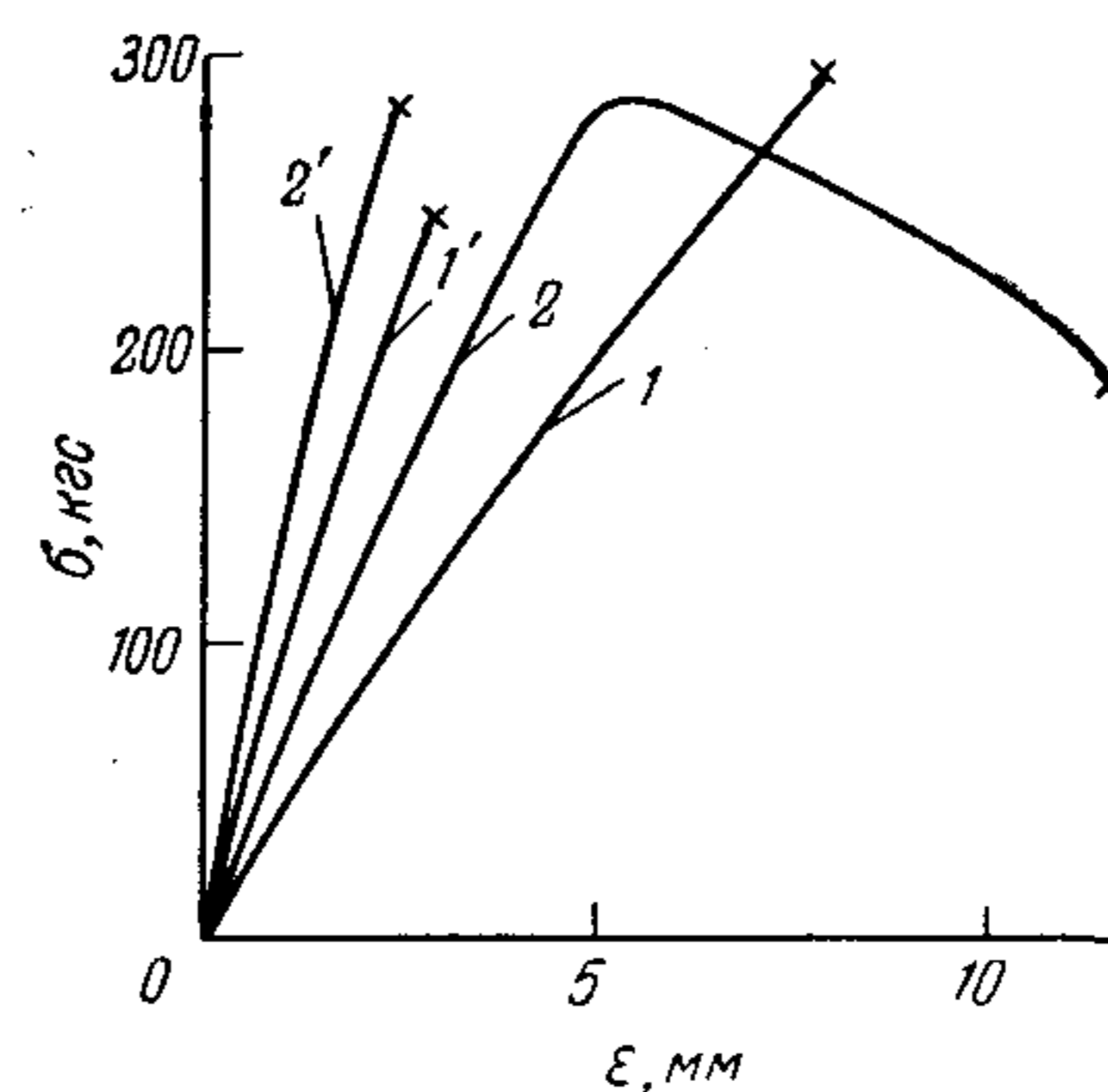


Рис. 1.6. Кривые $\sigma - \epsilon$ полиметилметакрилата (1, 1') и поливинилхлорида (2, 2'), полученные при различной скорости деформирования (1, 2 — 600 см/с, 1', 2' — 0,167 см/с при 20 °С [67, с. 69] × — здесь и далее момент разрушения).

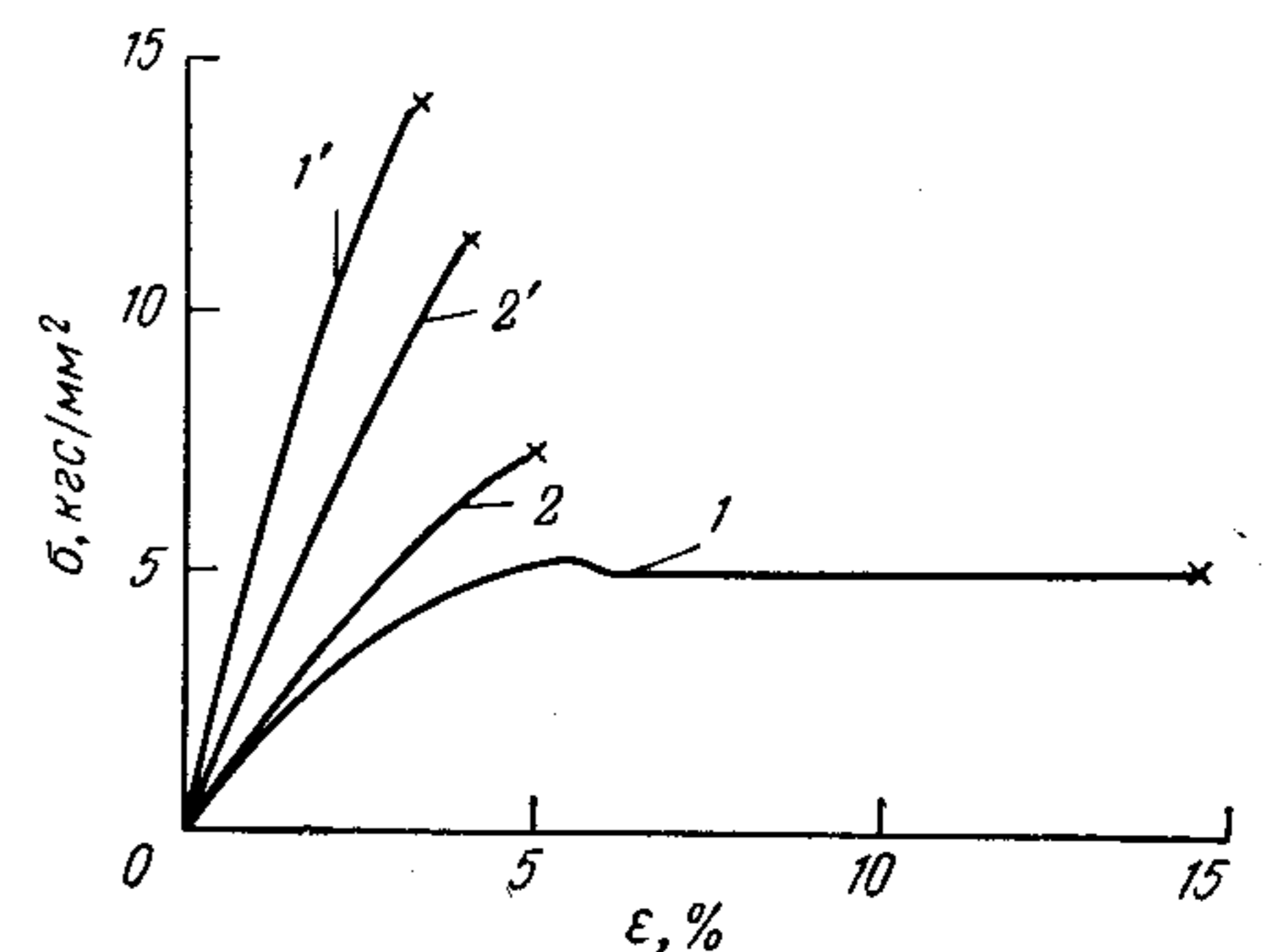


Рис. 1.7. Кривые $\sigma - \epsilon$ поликарбоната (1, 1') и полифениленоксида (2, 2'), полученные при различных температурах (1, 2 при 27 °С, 1', 2' при —269 °С) и скорости деформирования 0,05 см/мин [44].

напряжение в образце, — абсолютная или относительная деформация. При одинаковом режиме нагружения решающее влияние на вид кривой $\sigma - \epsilon$ оказывают температура и скорость нагружения. В соответствии с принципом температурно-временной суперпозиции [47] возрастание температуры должно сказываться на зависимости $\sigma - \epsilon$ аналогично уменьшению скорости нагружения. Однако структура и физические состояния термопластичных полимеров столь

многообразны, что простая взаимосвязь между формой кривой $\sigma - \epsilon$, физическим состоянием полимера и скоростью нагружения отсутствует.

На рис. I.6—I.10 приведены экспериментально полученные в различных условиях кривые $\sigma - \epsilon$ при растяжении типичных пред-

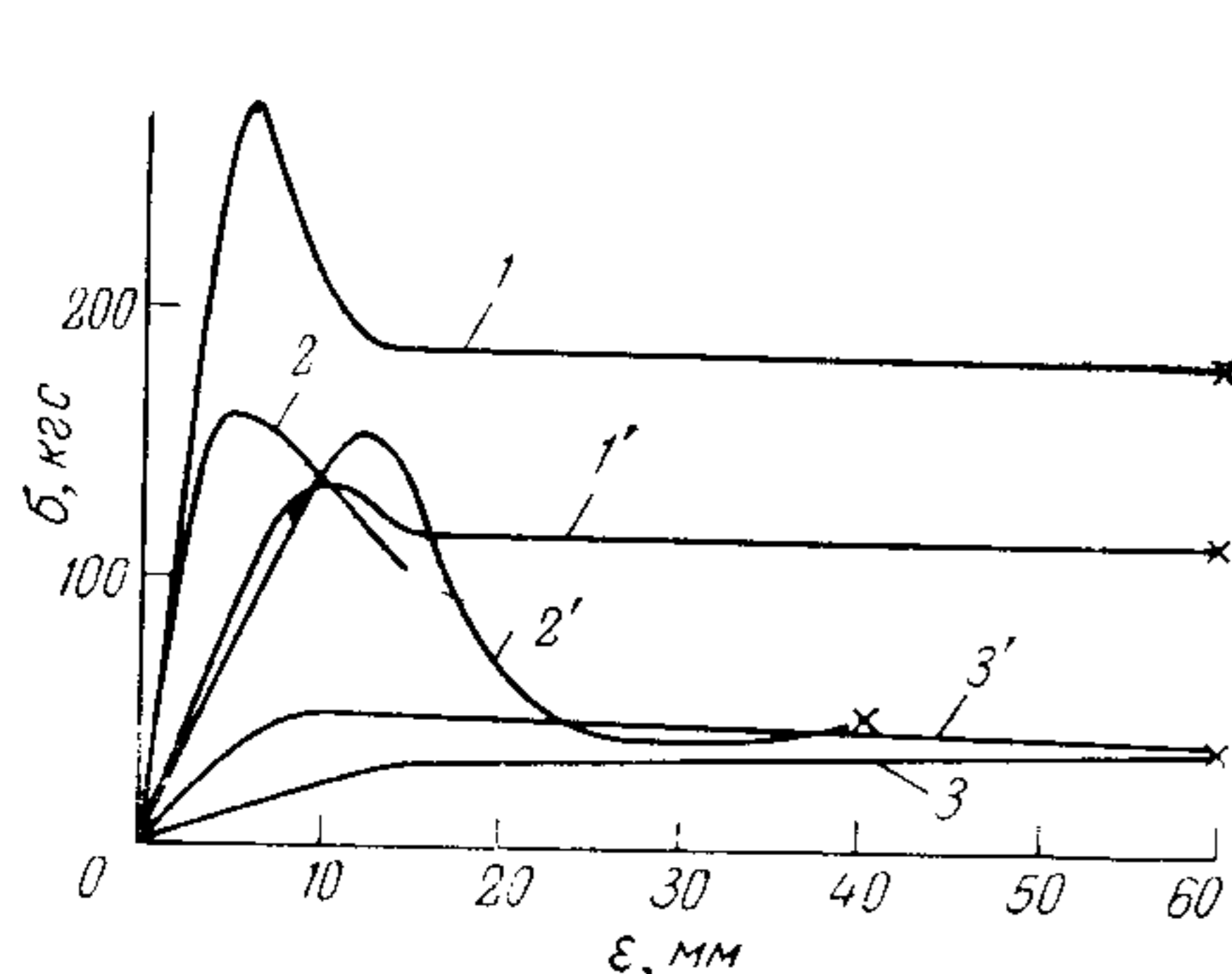


Рис. I.8. Кривые $\sigma - \epsilon$ политрихлорэтилена (1, 1'), полиэтилена высокой (2, 2') и низкой (3, 3') плотности, полученные при различных скоростях деформирования (1, 2, 3 — 600 см/с, 1', 2', 3' — 0,167 см/с) при 20 °С [67, с. 69].

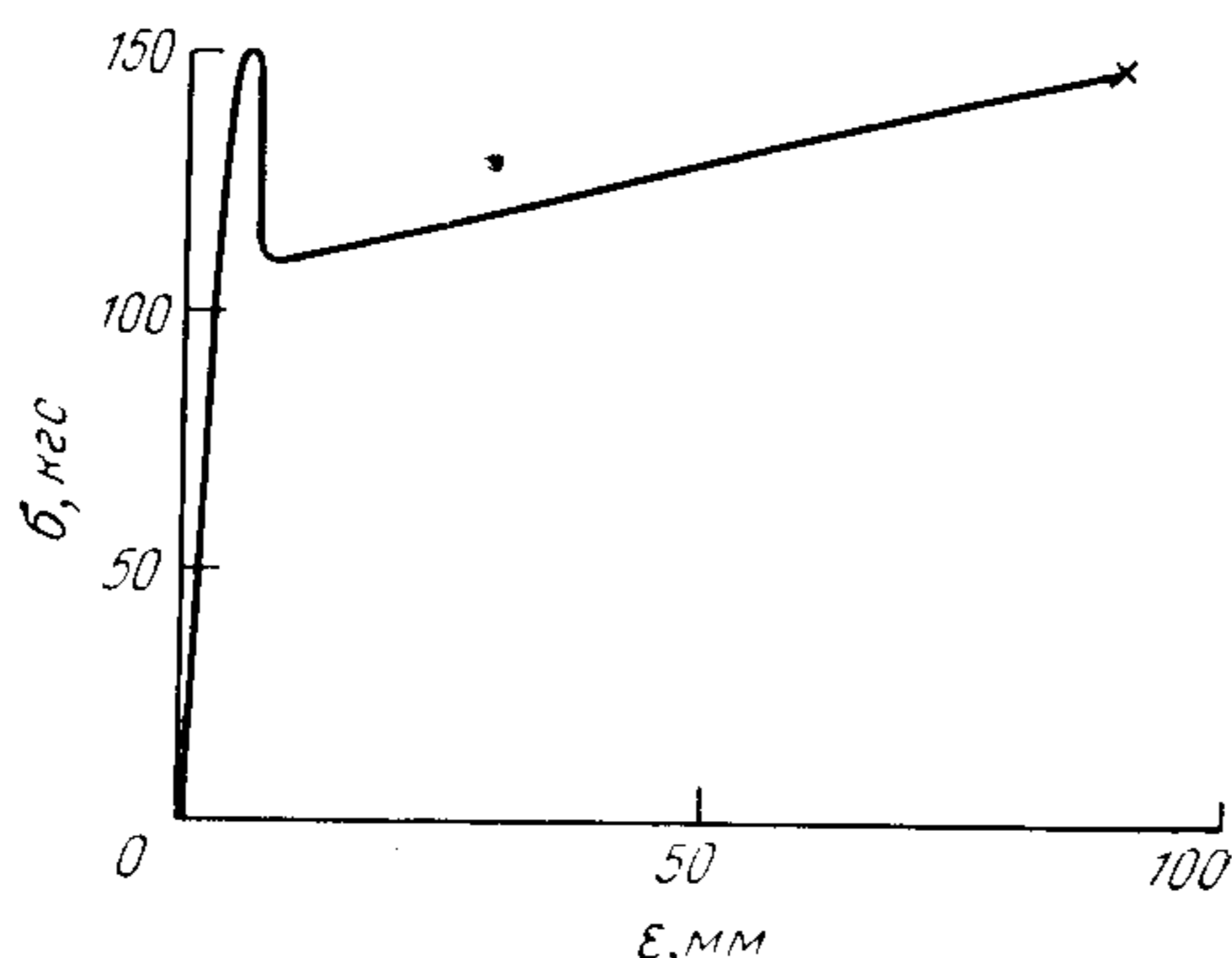


Рис. I.9. Кривая $\sigma - \epsilon$ полипропилена при 20 °С.

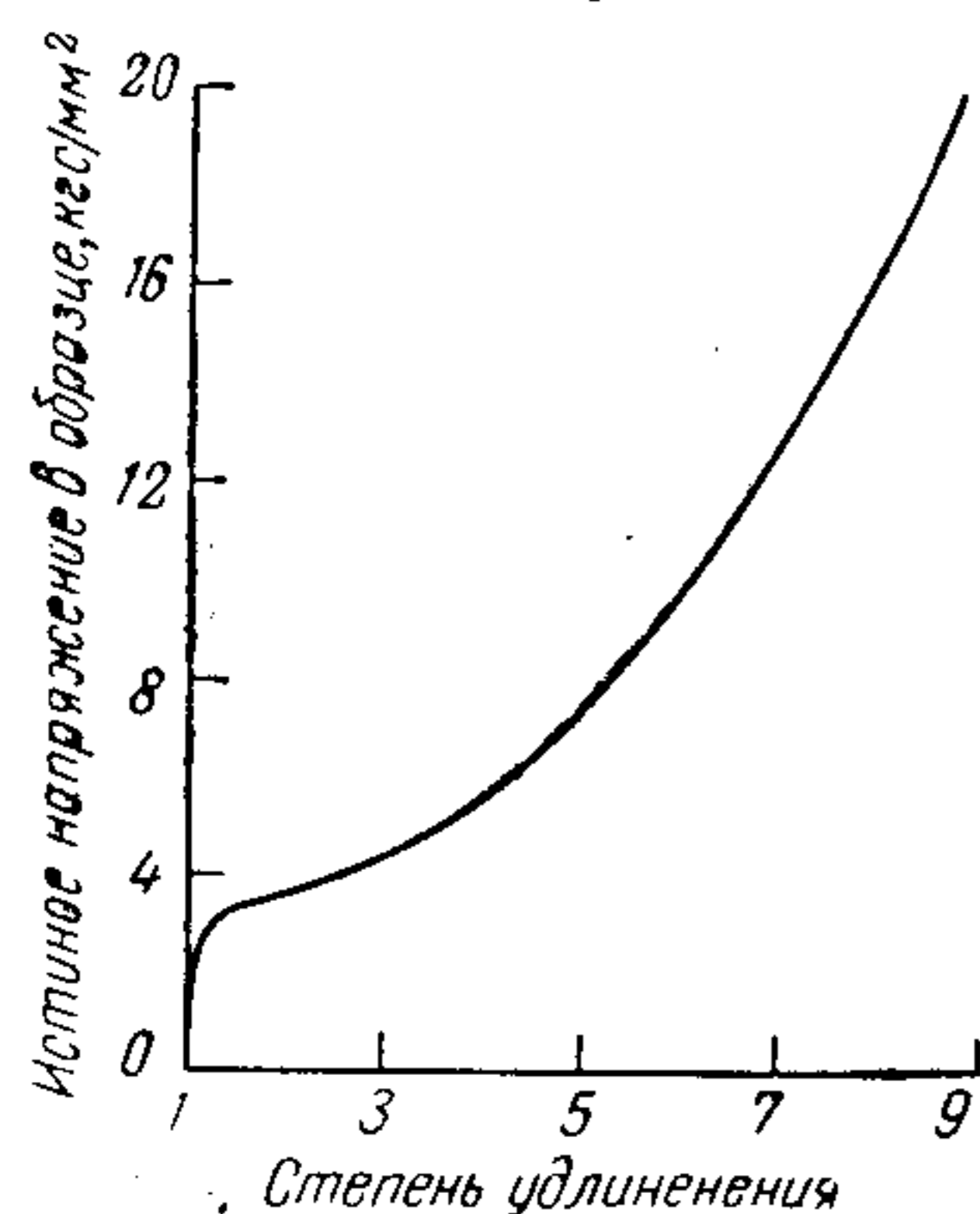


Рис. I.10. Кривая $\sigma - \epsilon$ полипропилена при 20 °С в координатах истинное напряжение в образце — степень удлинения [13, т. 7, с. 292].

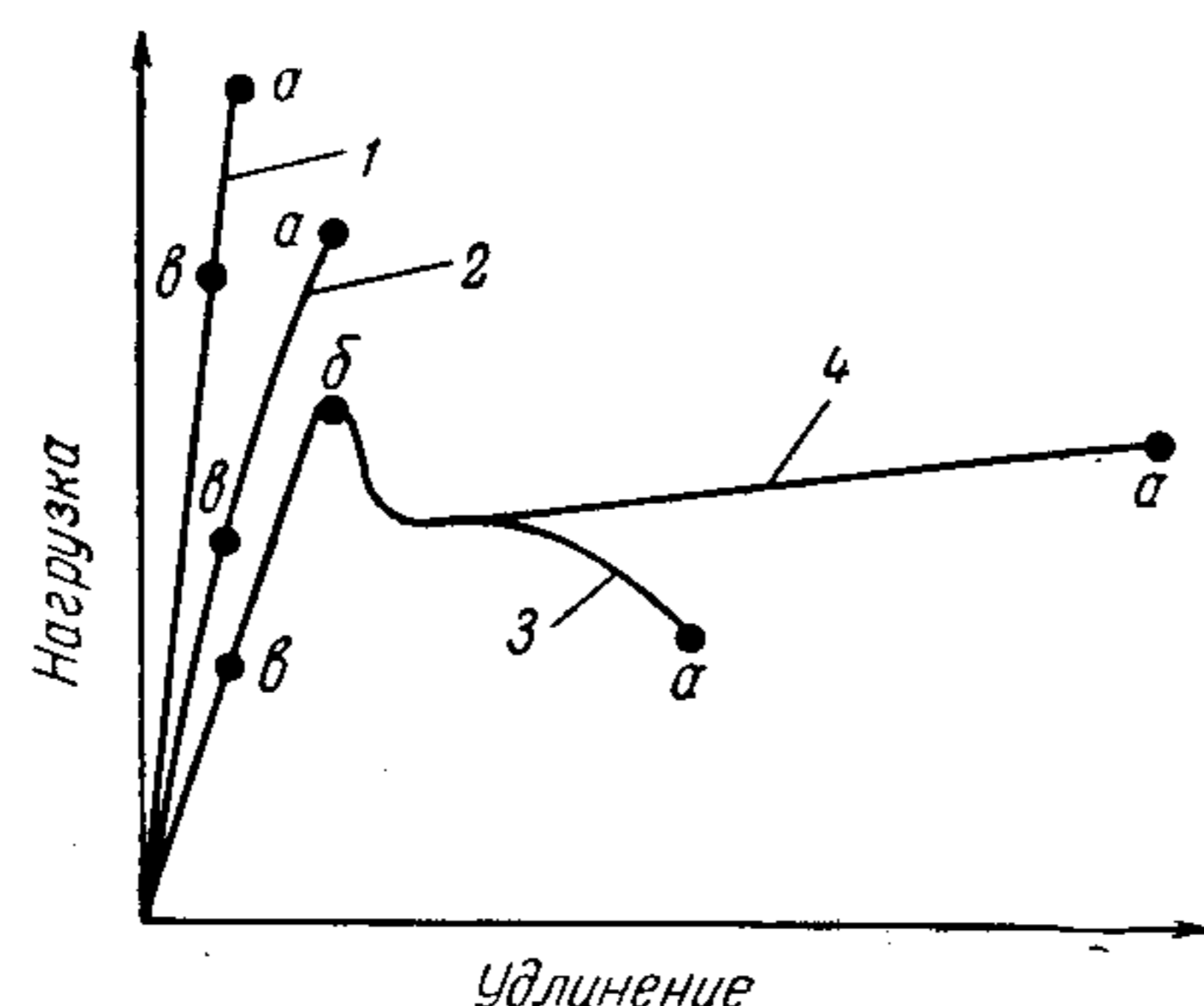


Рис. I.11. Типичные кривые $\sigma - \epsilon$ термопластичных полимеров (объяснения см. в тексте).

ставителей трех групп термопластичных полимеров, а на рис. I.11 схематично обобщены наиболее типичные формы этих кривых.

Разрушение аморфных и аморфно-кристаллических термопластичных полимеров с низкой степенью кристалличности (полимеров I группы) в температурном интервале их эксплуатации описывается кривыми 1—3 на рис. I.11 в зависимости от температуры и скорости

нагружения. При большой скорости приложения нагрузки или низкой температуре гибкость макромолекул проявиться не может и напряжения, прикладываемые в течение короткого периода времени, вызывают преимущественно упругие деформации вплоть до разрушения (хрупкое разрушение) кривая 1 на рис. I.11 и кривые 1 и 2 на рис. I.6 и I.7. Только при напряжении, превышающем предел пропорциональности δ_n , соответствующий точке *в* на кривой 1 на рис. I.11, могут наблюдаться некоторые отклонения от закона Гука, связанные с проявлением сегментальной подвижности макромолекул. При уменьшении скорости приложения нагрузки или некотором повышении температуры в интервале ниже T_c в полимерах I группы может снизиться σ_n (кривая 2 на рис. I.11) и проявиться предел текучести σ_t , соответствующий точке *б* (кривая 3 на рис. I.11), после которого развиваются пластические деформации, названные «холодной вытяжкой» (кривые 1 и 2 на рис. I.6 и I.7), и происходит нехрупкий (пластический) разрыв полимера. Холодная вытяжка обуславливается развитием в стеклообразном полимере вынужденно-эластических деформаций [63] и образованием «трещин серебра» [58, 59]. Оба процесса сопровождаются ориентацией макромолекул или надмолекулярных образований в направлении приложения нагрузки и требуют для своего развития больших затрат энергии, величина которой пропорциональна площади под кривой $\sigma - \epsilon$. После снятия нагрузки деформации, обусловленные вынужденной эластичностью или образованием «трещин серебра» в застеклованном полимере, исчезают только после нагревания полимера до T_c .

Изменение характера разрушения полимеров I группы от хрупкого к нехрупкому, четко проявляющееся в резком возрастании энергии разрушения (площади под кривой $\sigma - \epsilon$), зависит от соотношения скоростей развития пластических деформаций и разрушения. Температура и скорость нагружения влияют на этот переход прямо противоположно (рис. I.12). С повышением температуры или соответственно с уменьшением скорости приложения нагрузки разрушающее напряжение σ_p уменьшается медленнее предела текучести, поэтому, когда σ_p превысит σ_t , начнется нехрупкое разрушение. Наоборот, с понижением температуры (увеличением скорости нагружения) σ_t нарастает быстрее, чем σ_p , и при $\sigma_t > \sigma_p$ происходит хрупкое разрушение полимера. Для стеклообразных полимеров температура, при которой происходит переход от хрупкого к нехрупкому разрушению при заданной скорости нагружения, называемая температурой хрупкости $T_{хр}$, коррелирует с положением вторичного релаксационного перехода, обусловленного проявлением локальной подвижности отдельных звеньев макромолекул (T_v). Полимеры, в которых наблюдается вторичный релаксационный переход, связанный с подвижностью малых участков основной цепи макромолекул, выше температуры этого перехода разрушаются нехрупко [32, 64, 65]. Наиболее убедительным примером является поликарбонат, в котором наблюдается четкая корреляция максимумов на кривых зависимости энергии разрушения от температуры

и показателя механических потерь при динамических нагрузках (рис. I.13) [47]. Однако если вторичные релаксационные переходы связаны с проявлением подвижности боковых заместителей, как, например, в аморфных карбоцепных полимерах, то они практически не оказывают влияния на характер и энергию разрушения [64].

Разрушение при растяжении кристаллических полимеров II и III групп в интервале температур ниже T_c их аморфной фазы подчиняется тем же закономерностям, что и разрушение полимеров I группы в стеклообразном состоянии (рис. I.11, кривые 1—3). В области температур $T_c \leq T < T_{пл}$ разрушение полимеров II и III групп

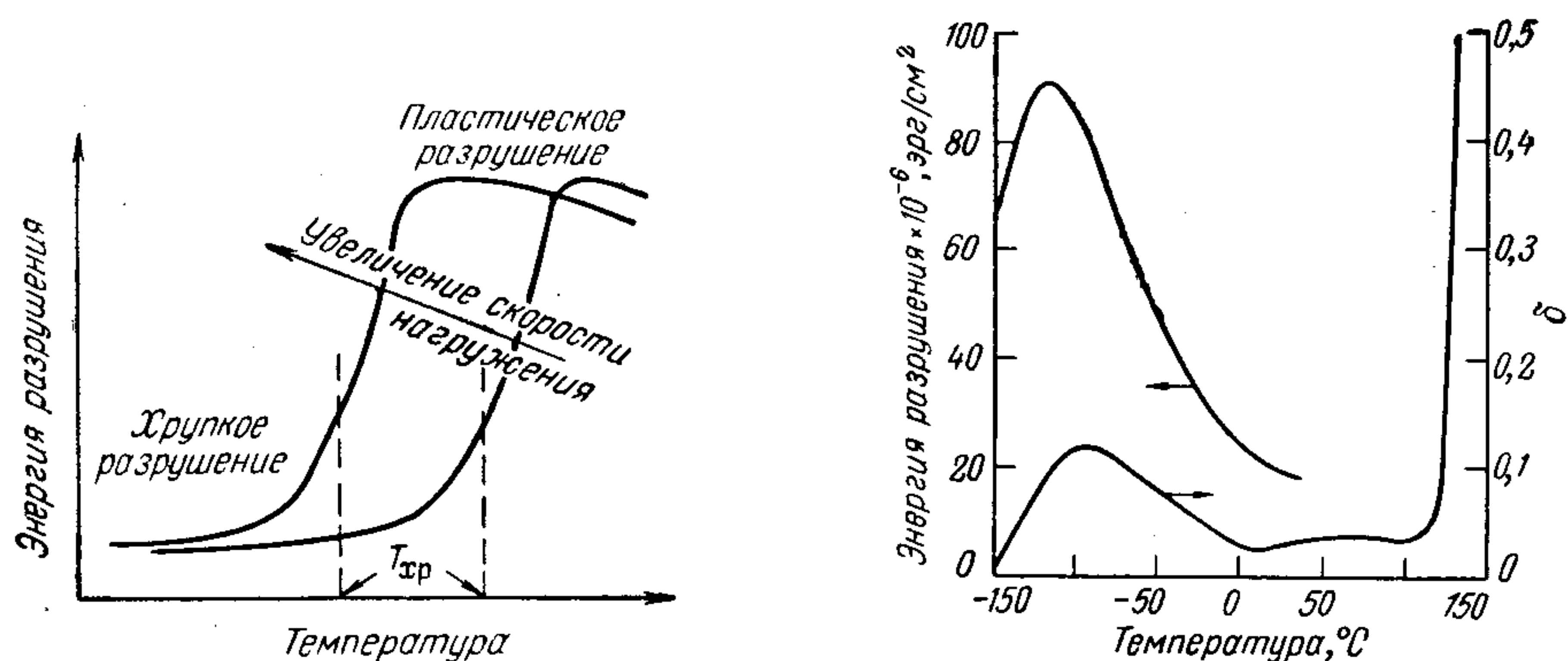


Рис. I.12. Температурная зависимость энергии разрушения аморфного стеклообразного полимера при различных скоростях нагружения.

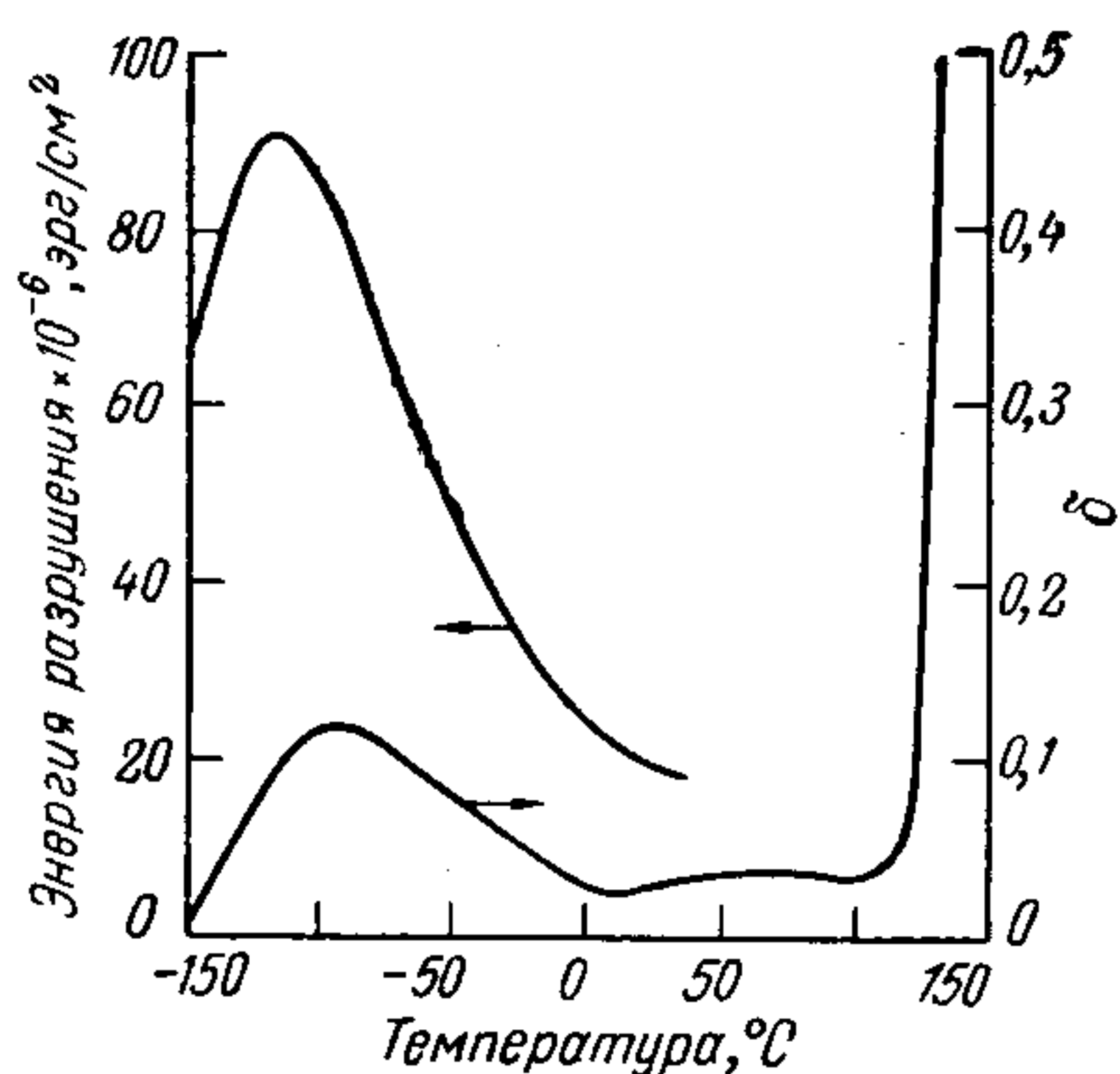


Рис. I.13. Температурные зависимости показателя механических потерь при частоте 1 Гц и энергии разрушения при скорости растяжения 0,05 см/мин поликарбоната [44].

описывается кривыми $\sigma - \epsilon$, подобными кривой 4 на рис. I.11 (рис. I.8, I.9). Форма кривой и положения характерных точек в решающей степени определяются степенью кристалличности и скоростью нагружения [51, с. 297]. Только при очень малых нагрузках сохраняется пропорциональность между нагрузкой и деформацией. Выше предела текучести образец сильно деформируется с образованием «шейки» и одновременным уменьшением нагрузки, необходимой для продолжения деформирования. Дальнейшее удлинение образца происходит практически при постоянной нагрузке с переходом всего полимера в «шейку», после чего образец разрушается. При построении кривой в координатах истинное напряжение — относительное удлинение ее форма изменяется (рис. I.9, I.10), свидетельствуя о резком нарастании напряжения в «шейке» при ее росте вплоть до разрушения. Подобный характер деформирования полимеров II и III групп при растяжении в интервале $T_c \leq T < T_{пл}$ связан с тем, что образование «шейки» сопровождается ориентацией и рекристаллизацией кристаллической фазы и переходом всего образца в ориентированное состояние с большими затратами энергии на деформирование. Если скорость растяжения слишком велика, чтобы

смогла образоваться «шейка», энергия деформирования резко снижается (рис. I.14).

Увеличение степени кристалличности полимера, приводящее не только к уменьшению доли аморфной фазы, но и к изменению ее свойств, сложным образом влияет на характер и энергию разрушения. На рис. I.15 и I.16 на примере полиэтилена различной плотности показано влияние степени кристалличности на энергию разрушения при комнатной температуре и низкой и высокой скоростях нагружения и на $T_{гр}$ при высокой скорости нагружения. При низкой скорости нагружения энергия разрушения увеличивается пропорционально степени кристалличности (рис. I.15, кривая 1), а при

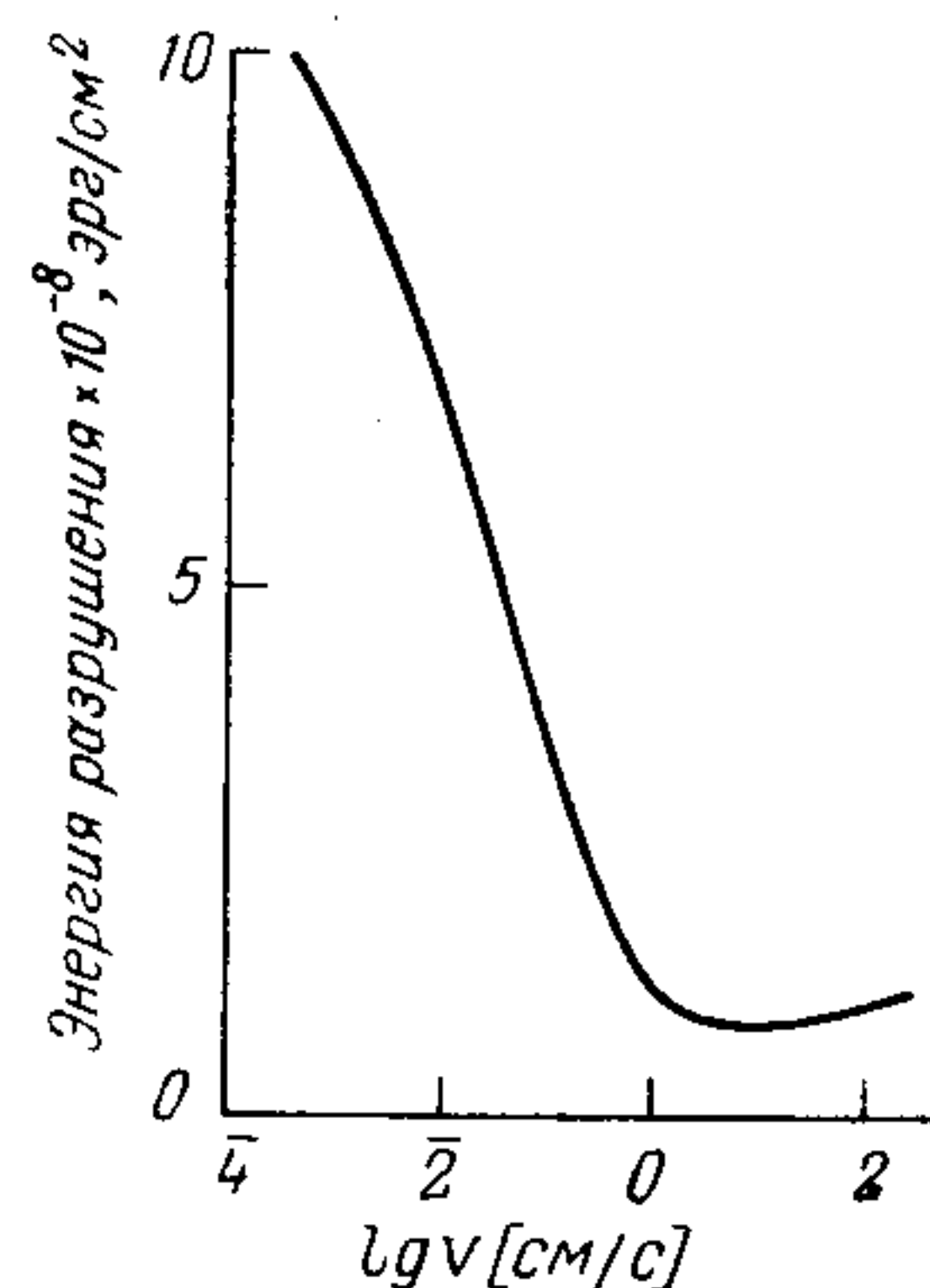


Рис. I.14. Зависимость энергии разрушения полиэтилена высокой плотности при 20 °C от скорости растяжения (v) [13, т. 7, с. 323].

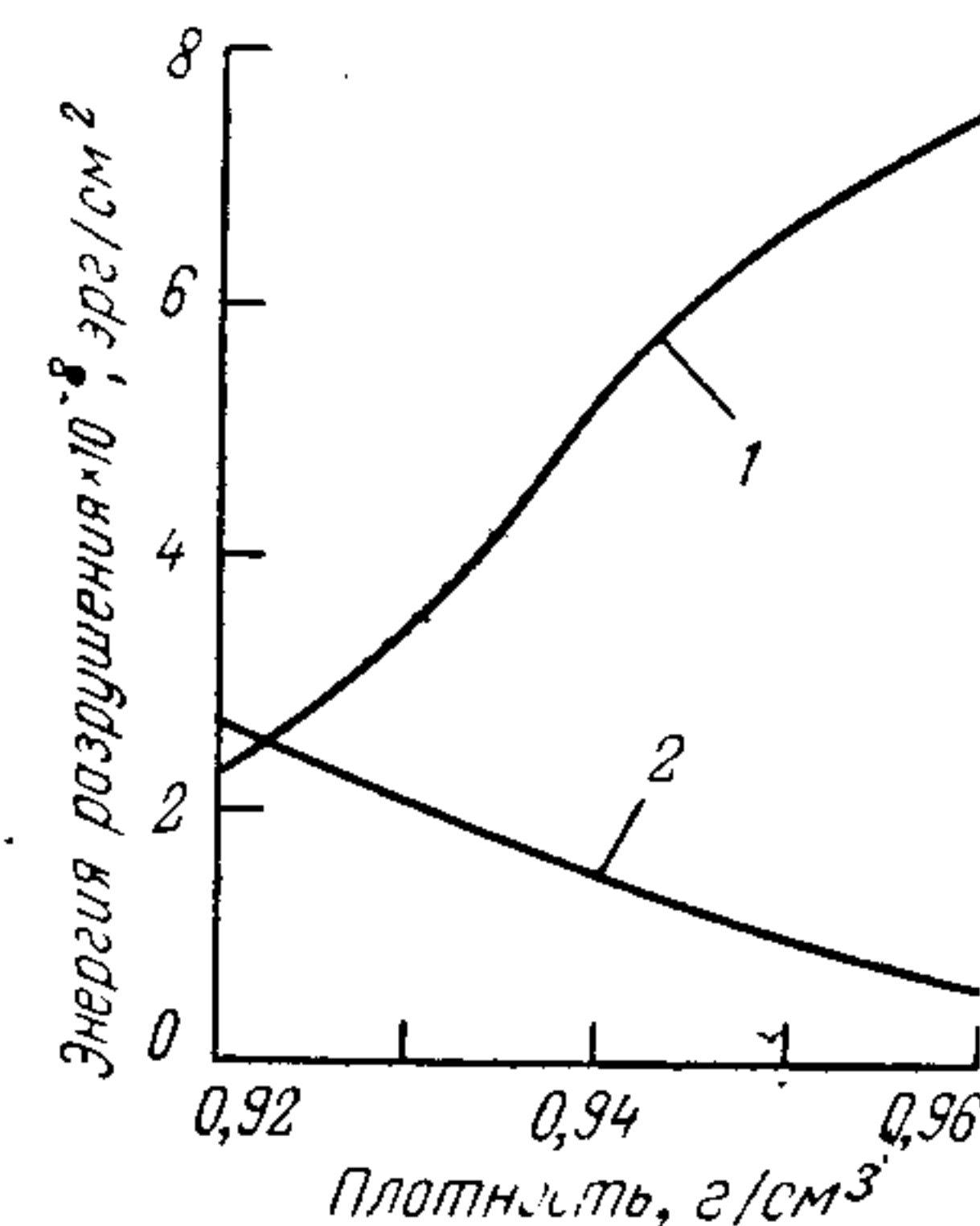


Рис. I.15. Зависимость энергии разрушения полиэтилена от плотности при 20 °C и различных скоростях растяжения [13, т. 7, с. 3401]: 1 — 0,8 см/мин; 2 — 30 см/мин.

высокой — уменьшается (рис. I.15, кривая 2); $T_{гр}$ при высокой скорости нагружения увеличивается пропорционально увеличению степени кристалличности (рис. I.16).

Характер разрушения, а следовательно, форма кривой $\sigma - \epsilon$ при растяжении термопластичных полимеров в заданных температурно-временных условиях нагружения зависят от молекулярного веса и молекулярно-веса распределения. С увеличением молекулярного веса и снижением полидисперсности разрушающее напряжение и деформация при разрушении возрастают (рис. I.17).

Изменение вида нагружения также оказывает значительное влияние на форму кривой $\sigma - \epsilon$ (рис. I.18 и I.19). Это влияние в решающей степени определяется типом полимера и механизмом его деформирования. Для стеклообразного полистирола при растяжении развитие трещин по дефектам приводит к хрупкому разрушению (рис. I.18, кривая 1). При сжатии дефекты не проявляются и полимер разрушается пластически (рис. I.18, кривая 2). При растяжении полимера, способного к пластическим деформациям, например

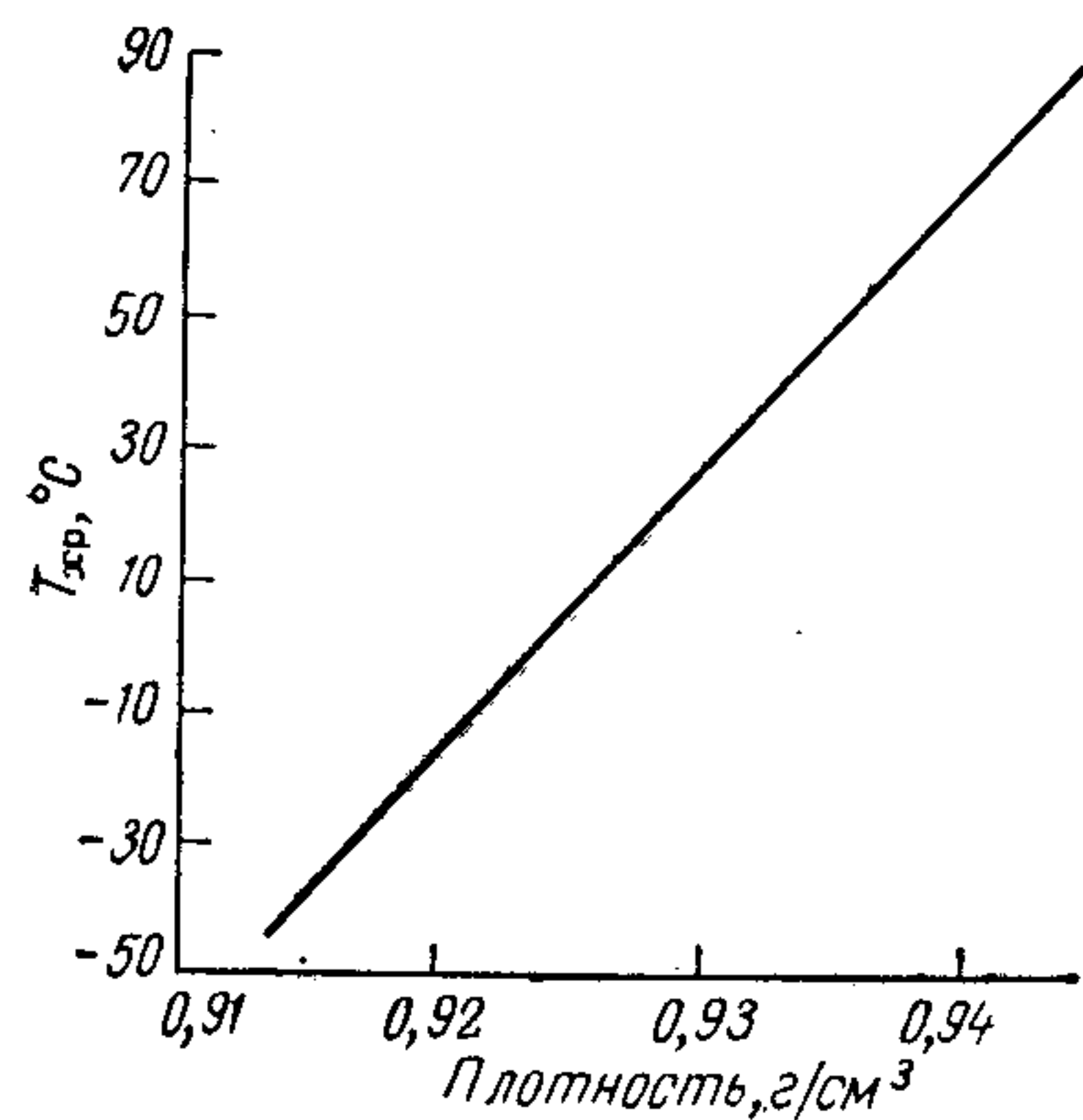


Рис. 1.16. Зависимость $T_{гп}$ полиэтилена от плотности [13, т. 7, с. 370].

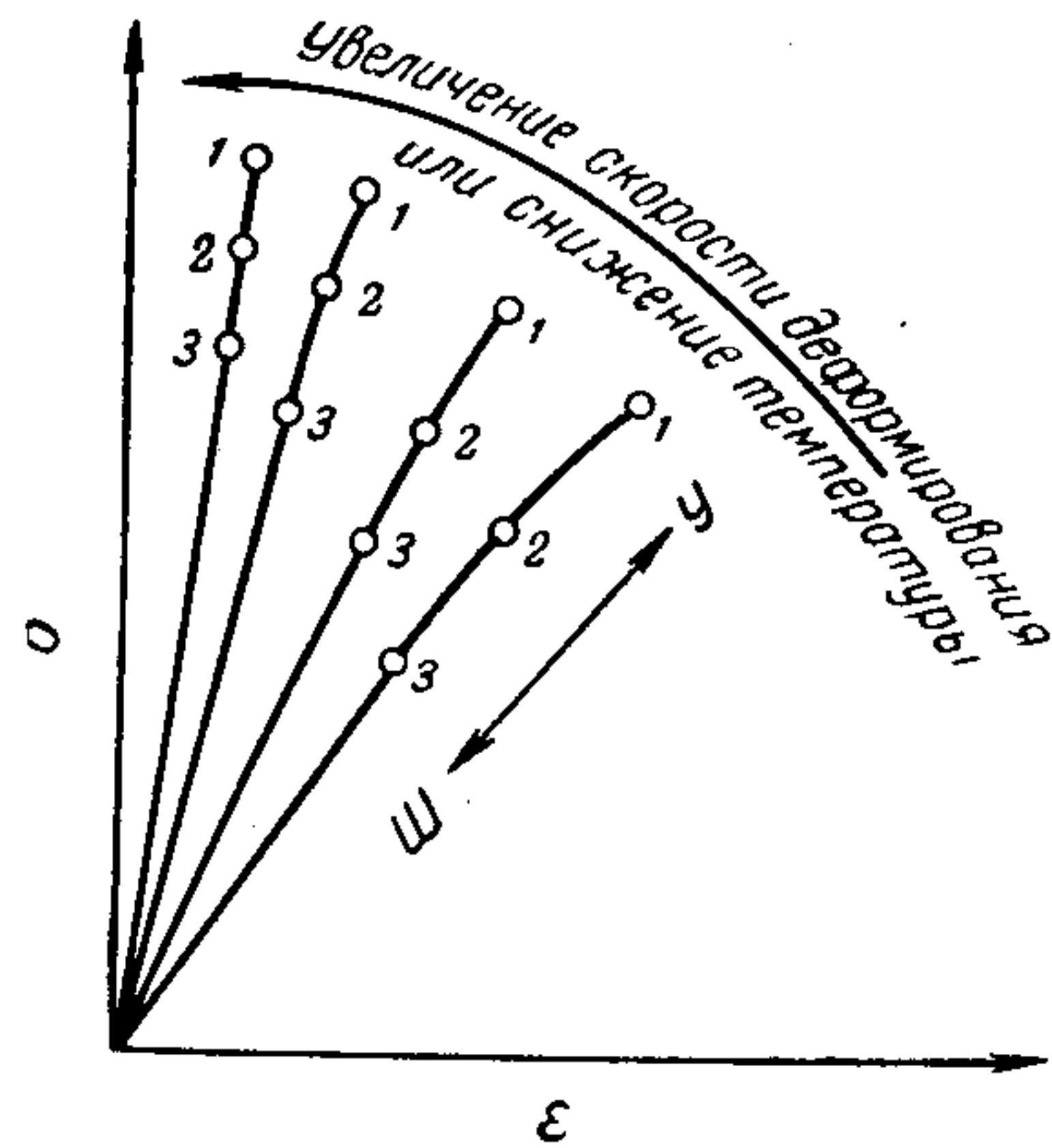


Рис. 1.17. Влияние молекулярного веса (M_1, M_2, M_3), молекулярно-вещного распределения (Ш — широкое, У — узкое) и условий деформирования на вид кривых σ — ϵ аморфных полимеров ниже T_c .

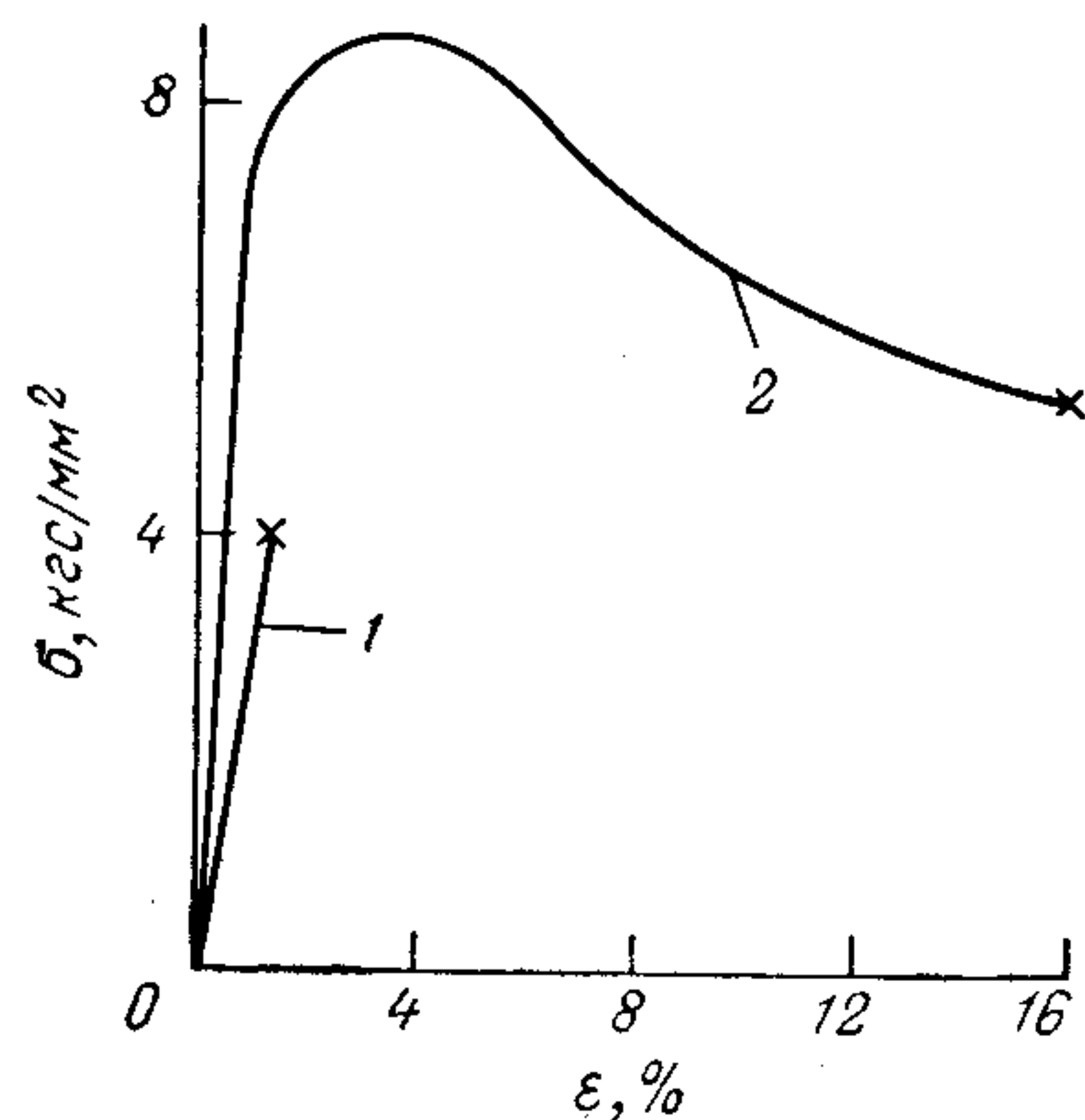


Рис. 1.18. Кривые σ — ϵ полистирола:
1 — при растяжении; 2 — при сжатии (20 °С, скорость растяжения — сжатия 0,167 см/с) [67, с. 25].

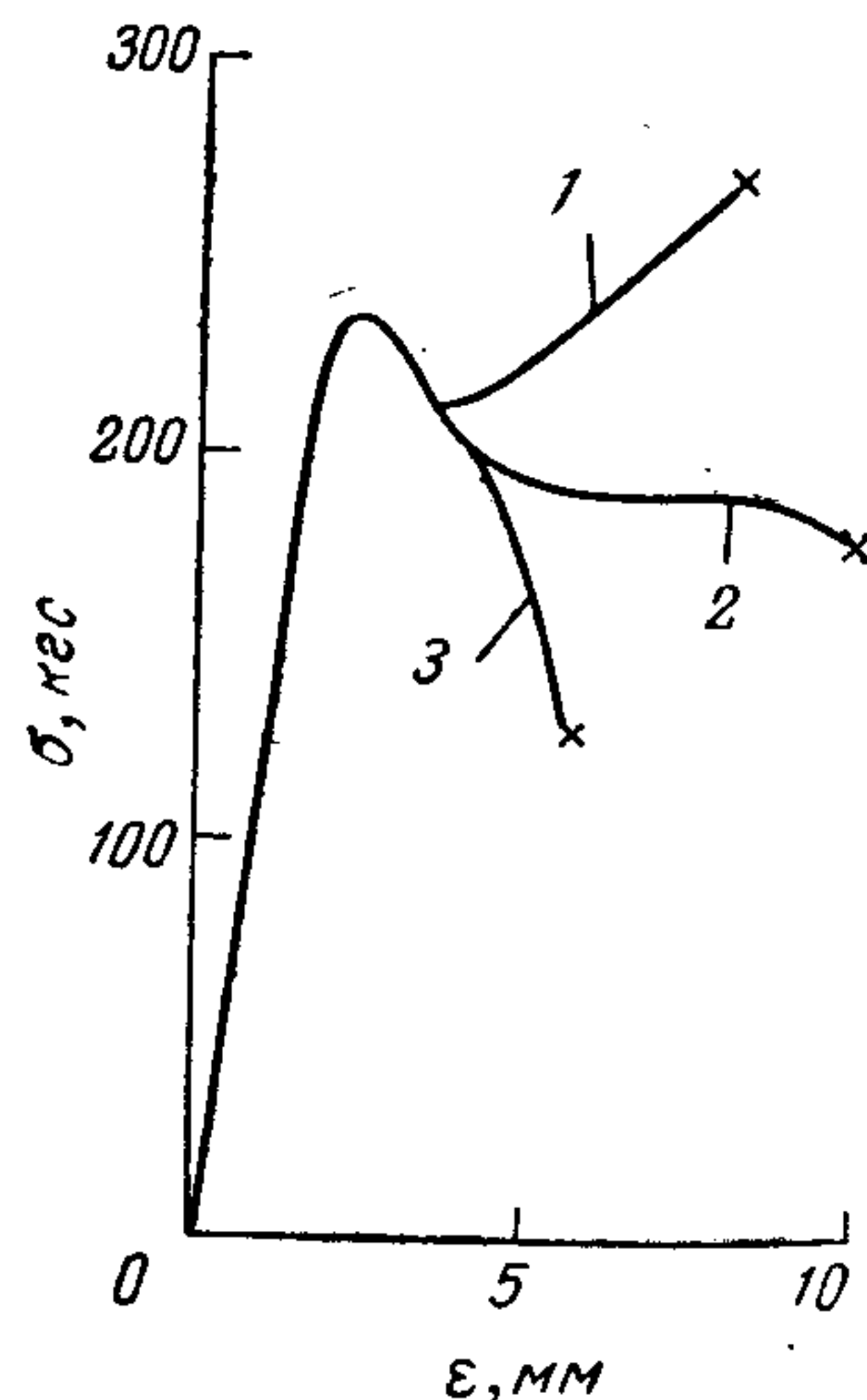


Рис. 1.19. Кривые σ — ϵ поливинилхлорида:
1 — при сжатии (0,5 мм/мин); 2 — при растяжении (10 мм/мин); 3 — при растяжении образца с надрезом (10 мм/мин) [13, т. 7, с. 323].

поливинилхлорида, нагрузка, необходимая для разрушения после предела текучести, уменьшается, а при сжатии — увеличивается (рис. 1.19, кривые 1, 2). Очевидно, это связано с уменьшением сечения образца при растяжении и увеличением при сжатии после σ_t . Заметное влияние оказывает при этом и проявление дефектов — нанесение на образец надреза (рис. 1.19, кривая 3).

Стандартные показатели механических свойств

Резко выраженная зависимость характера деформирования и разрушения термопластичных полимеров от условий нагружения приводит к тому, что показатели их деформационных свойств и прочности, определенные в строго заданных условиях, не могут быть использованы для прогнозирования поведения материала в других условиях нагружения. Однако показатели, определенные в стандартных условиях, такие как кратковременный модуль упругости, твердость, теплостойкость, предел текучести, разрушающее напряжение, деформация при разрушении, характеризующие прочность при низких скоростях нагружения, а также ударная вязкость и температура хрупкости, характеризующие прочность при высокоскоростных нагрузках, важны для сравнительной оценки различных материалов.

Кратковременный модуль упругости определяется как начальный модуль E_0 по углу наклона касательной, проведенной из начала координат к кривой σ — ϵ , полученной в стандартных условиях при малой скорости нагружения, или секущий модуль E_c по углу наклона секущей к кривой σ — ϵ . В качестве кратковременного модуля упругости часто используют величины динамического модуля.

Стандартная твердость характеризует устойчивость материала к деформации внедрения. В СССР стандартизовано определение твердости по Бринеллю — по внедрению сферического индентора [14, с. 755].

Стандартную теплостойкость термопластичных полимеров оценивают температурой, при которой деформация в заданных условиях превышает допустимый предел: при 2-опорном изгибе при нагрузке 4,6 и 18,6 кгс/см² — соответственно $T_{4,6}$ и $T_{18,6}$, при консольном изгибе по Мартенсу — T_M или при внедрении цилиндрической иглы по Вика — T_V [66, с. 755]. В зависимости от метода определения показатели теплостойкости заметно различаются.

Стандартные значения модуля упругости при растяжении при комнатной температуре, удельной жесткости, твердости и теплостойкости, взятые из различных литературных источников [2—20, 67—69], обобщены для трех групп конструктивных термопластичных полимеров в табл. 1.3.

Аморфные и низкокristаллические полимеры I группы, находящиеся в стеклообразном состоянии, при нормальной температуре имеют высокие и довольно близкие значения кратковременного модуля упругости и твердости с малым разбросом показателей

Таблица 1.3. Стандартные показатели деформативности и теплостойкости термопластичных полимеров

Группа	Полимер	Кратковременный модуль упругости при растяжении при 20 °С, кгс/мм ²	Удельная жесткость E/p · 10 ⁻⁶ , см	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	Теплостойкость, °С			
					T _B	T _M	T _{4,6}	T _{18,6}
I	Полистирол	280—350	27—33	14—15	85—100	75—85	90—100	70—100
	Полиметилметакрилат	300—350	26—27	13—14	90—110	80—90	90—100	65—90
	Поливинилхлорид	300—400	21—28	13—16	70—90	60—70	70—80	55—65
	Полифениленоксид	250—270	24—26	16—17	190—220	185—190	190—210	190—193
	Полисульфон	220—270	20—22	15—17	—	—	—	170—175
	Поликарбонат	220—260	20—22	15—16	210	120—140	130—135	110—130
II	Фенилон	260—300	25—26	13—14	260—270	—	—	—
	Полиметилпентен	350—400	27—31	—	—	—	—	—
	Политрифторхлорэтилен	100—110	12—13	—	180	—	—	—
	Пентапласт	100—160	5—8	—	—	—	—	160—170
III	Полиамид 6	120—130	9—11	—	160—170	—	—	80—100
	Полиамид 6,6	180—230	16—20	10—12	190—200	50—60	150—160	150—155
	Полиэтилен низкой плотности	100—310	9—27	—	—	—	—	75
	Полиэтилен высокой плотности	15—25	1,6—2,8	1,4—2,5	85—90	—	50—60	45—50
	Полипропилен	55—120	5,8—12,0	4,5—6,0	125—130	—	75—90	45—50
	Полибутен-1	70—120	8,0—13,0	6—7	145—150	85—100	130—140	60—70
IV	Политетрафторэтилен	20—33	2,5—4,0	—	113	—	—	—
	Полиформальдегид	50—90	2,5—4,0	3—4	110—120	—	120—140	110—120
		260—350	20—25	16—17	160	120	150—170	110—125

в пределах одного и того же типа полимеров. По мере приближения к T_c модуль упругости полимеров этой группы плавно снижается (рис. 1.20, а), поэтому показатели их теплостойкости довольно близки к T_c (см. табл. 1.2).

Термическая предыстория резко сказывается на показателях модуля упругости полимеров I группы: с увеличением продолжительности отжига при температуре вблизи T_c кратковременный

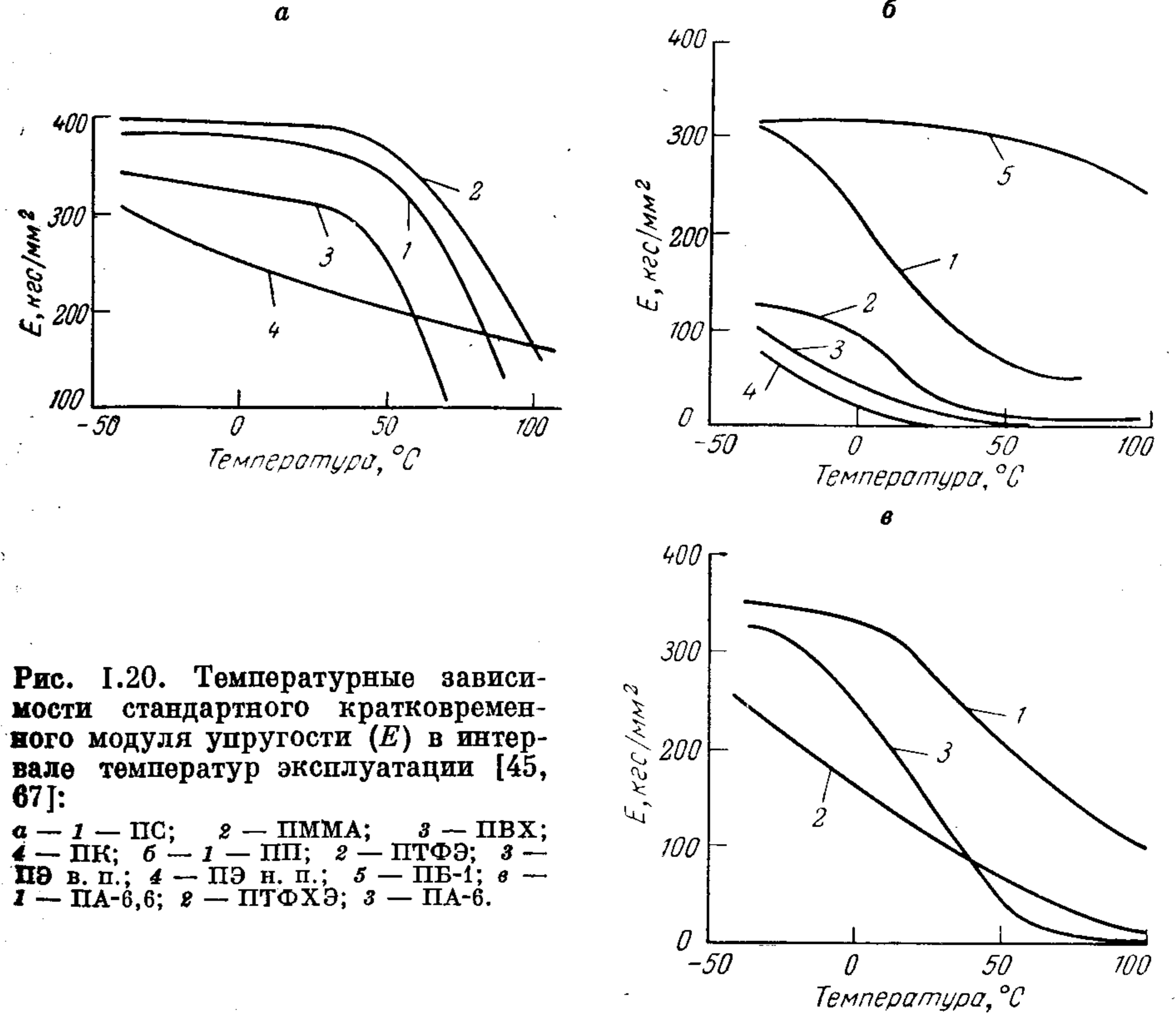


Рис. 1.20. Температурные зависимости стандартного кратковременного модуля упругости (E) в интервале температур эксплуатации [45, 67]:

а — 1 — ПС; 2 — ПММА; 3 — ПВХ; 4 — ПК; б — 1 — ПП; 2 — ПТФЭ; 3 — ПЭ в. п.; 4 — ПЭ н. п.; 5 — ПБ-1; в — 1 — ПА-6,6; 2 — ПТФХЭ; 3 — ПА-6.

модуль упругости заметно возрастает. Так, при выдержке ПВХ при 60 °С в течение 1,5 ч 10-секундный модуль упругости при этой температуре составляет 160 кгс/мм²; при выдержке 48 ч — 230 кгс/мм² и при выдержке 60 000 ч — 270 кгс/мм². Для ПММА при 60 °С и для ПФО при 80 °С при изменении продолжительности выдержки от 1 до 1000 ч 10-секундный модуль упругости возрастает от 120 и 170 до 220 и 215 кгс/мм² соответственно [70].

Показатели модуля упругости и твердости кристаллических полимеров III группы характеризуются как большим разбросом. Для одного и того же типа полимера, так и большим различием между полимерами разной природы вследствие различия в степени кристалличности. Типичным примером может служить полиэтилен, показатели деформационных свойств которого резко изменяются

с изменением степени кристалличности (плотности). Модуль упругости и твердость полиэтилена низкой плотности, степень кристалличности которого 55—67%, при нормальной температуре составляют 15,0—25,0 и 1,4—2,5 кгс/мм² соответственно, а полиэтилена высокой плотности со степенью кристалличности 75—90% — соответственно 55,0—110,0 и 4,5—6,0 кгс/мм². Высокой степенью кристалличности (96%) объясняются более высокие показатели модуля упругости (350 кгс/мм²) и твердости (17 кгс/мм²) полиформальдегида при 20 °С и малое изменение этих показателей с повышением температуры (рис. I.20, б) по сравнению с другими полимерами этой группы. Показатели теплостойкости полимеров III группы приближаются к их $T_{пл}$ (см. табл. I.2).

Особое положение занимают полимеры II группы, обладающие средней степенью кристалличности и T_c аморфной фазы которых незначительно отличается от комнатной температуры. Эти полимеры характеризуются большим различием в показателях стандартного модуля упругости и твердости как внутри одного типа, так и между полимерами разной природы вследствие высокой чувствительности к незначительным колебаниям температуры (рис. I.20, в) и к изменениям степени кристалличности.

Стандартные характеристики деформативной устойчивости термопластичных полимеров, приведенные в табл. I.3, показывают, что, хотя по абсолютным значениям модуля упругости они уступают другим конструкционным материалам, по удельным показателям жесткости при 20 °С они приближаются к этим материалам.

Коэффициент Пуассона, характеризующий изменение объема при деформировании термопластичных полимеров, как и другие показатели деформационных свойств материалов, зависит от скорости деформирования, величины деформации и температуры. Коэффициент Пуассона термопластичных полимеров I и II групп, определенный в стандартных условиях, находится в интервале 0,3—0,4 (например, для ПММА — 0,35, ПС — 0,305, ПВХ — 0,35, для ПА-6 — 0,4). Коэффициент Пуассона полимеров III группы при 20 °С обычно больше 0,4 и с увеличением содержания аморфной фазы приближается к 0,5.

Показатели стандартной прочности термопластичных полимеров при малой скорости нагружения — предел текучести σ_t , разрушающее напряжение при растяжении σ_p и соответствующие им деформации ϵ_t , ϵ_p — определяют по кривым $\sigma - \epsilon$ (точки б и а на рис. I.11). Для полимеров, разрушающихся хрупко, определяют σ_p и ϵ_p . При разрушении, которому предшествуют пластические деформации, более важной характеристикой является σ_t . Стандартные значения σ_t , σ_p и ϵ_p при растяжении, а также разрушающее напряжение при сжатии и изгибе для трех групп конструкционных термопластичных полимеров обобщены по имеющимся в литературе сведениям [2—29, 67—69] в табл. I.4.

Наиболее высокими показателями σ_p и σ_t при комнатной температуре обладают полимеры I группы, несколько более низкими —

Таблица I.4. Стандартные показатели прочности термопластичных полимеров при 20 °С

Группа	Полимер	Разрушающее напряжение, кгс/мм ²			Предел текучести при растяжении, кгс/мм ²	Относительное удлинение при разрыве, %
		при растяжении	при сжатии	при изгибе		
I	Полистирол	3—5,6	8,0—11	5,5—10,5	—	1,5—2,4
	Полиметилметакрилат	4,5—8,5	7—12	6—11	4—6	2—5
	Поливинилхлорид	4—6	8—16	8—12	3,5—5,6	10—15
	Полифениленоксид	6—8,4	10,5—11,5	10—12,5	7—8	20—100
	Полисульфон	5,5—8	10—11	10,8—12	7—8	10—100
	Поликарбонат	5—7,5	8—12	8—11	5,6—6,3	60—100
	Полиарилат	8—9	—	—	—	10
II	Фенилон	8—12	—	—	—	15
	Полиметилпентен	—	—	—	2,8—3,2	15
	Политрифторхлорэтилен	3,8—4	—	5—5,6	3,75—3,8	140
	Пентапласт	4,2—4,6	—	—	—	28
	Полиамид 6	6—9	5—6,5	9—14	7,7—8,5	150—400
III	Полиамид 6,6	7—9,2	11	—	4,9	40—280
	Полиэтилен					
	низкой плотности	1,2—1,6	—	1,2—1,7	0,90—1	500—700
	высокой плотности	2,2—4	2,1—2,8	2—2,5	2,2—2,6	400—800
	Полипропилен	2,5—4	3,5—5,6	5—5,6	2,5—1,5	200—800
	Полибутен-1	—	—	—	2,7	350
Политетрафторэтилен	1,4—2,5	0,5—1,5	1,1—1,4	0,75—1,0	250—500	
Полиформальдегид	6,5—7	3,5—5	8—11	5—7,5	15—40	

II и наиболее низкими — III. Наоборот, наиболее высокие значения ϵ_p наблюдаются для полимеров III группы, средние — для II и низкие — для I. В температурном интервале эксплуатации стандартные показатели σ_t и σ_p для всех трех групп термопластичных полимеров резко уменьшаются с повышением температуры (рис. I.21, I.22). На примере полиэтилена различной плотности (рис. I.23) видно, какое резкое влияние оказывает на σ_t полимеров III группы степень кристалличности.

Устойчивость термопластов к разрушению при высокоскоростном ударном нагружении оценивают работой, затрачиваемой на разрушение образца. Температура хрупкости оценивается изменением характера разрушения от хрупкого к нехрупкому при высокоскоростных нагрузках. Эти показатели удобно определять по кривым $\sigma - \epsilon$, полученным в соответствующих условиях нагружения: энергию разрушения — по площади под кривой $\sigma - \epsilon$, а $T_{хр}$ — по изменению формы кривой. Однако на практике для оценки ударной прочности и $T_{хр}$ чаще используют стандартные методы.

Для определения ударной прочности конструкционных пластиков, в том числе термопластов, в нашей стране стандартизован один метод — разрушение стандартного образца при 20 °С с помощью

маятникового копра при двухопорном изгибе [66] (ГОСТ 4647—69, скорость удара 180—240 м/мин). Прочность при высокоскоростном нагружении оценивается ударной вязкостью, т. е. работой разруше-

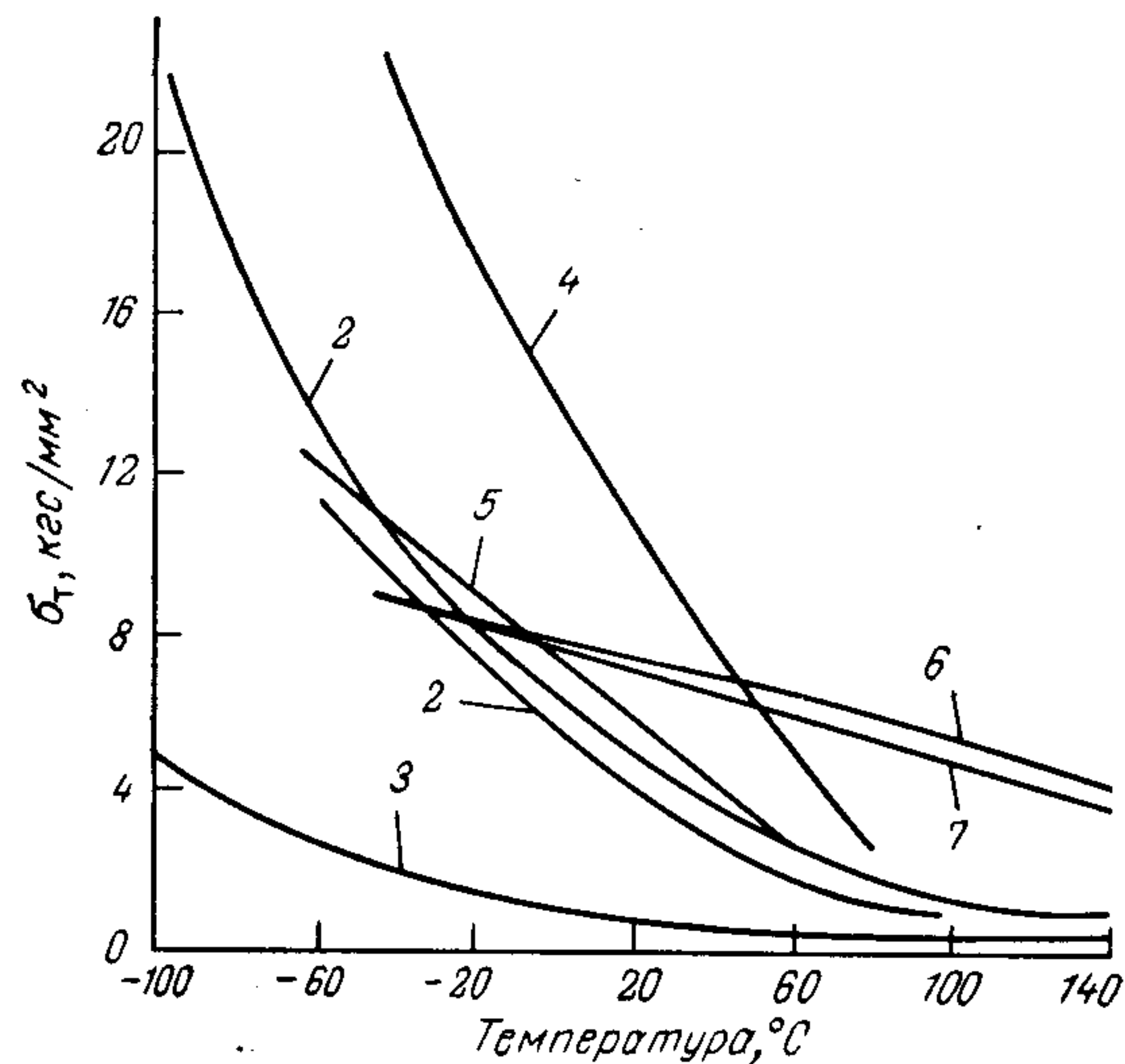


Рис. 1.21. Температурные зависимости предела текучести σ_T от температуры:

1 — ПФ; 2 — ПП; 3 — ПТФЭ; 4 — ПММА; 5 — ПВХ; 6 — ПСу; 7 — ПФО (скорость деформирования — 50%/мин) [13, т. 5, с. 37—52].

ния, отнесенной к площади поперечного сечения стандартного бруска с надрезом или без надреза. В зарубежной практике также используется маятниковый метод (ударный изгиб по Изоду консолюно

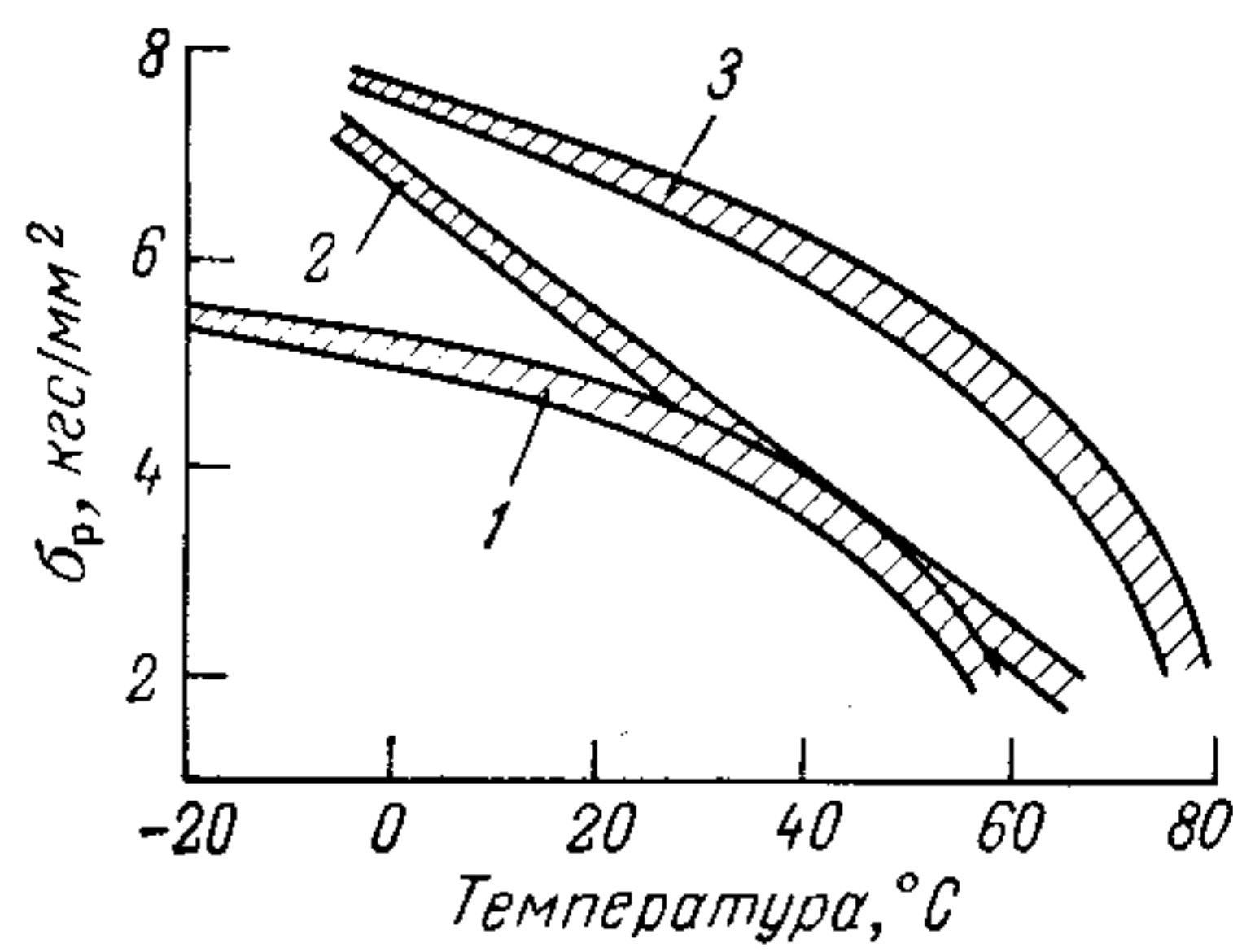


Рис. 1.22. Температурные зависимости стандартного разрушающего напряжения при растяжении:

1 — ПС; 2 — ПВХ; 3 — ПММА [67, с. 34].

закрепленного образца с надрезом, реже — без надреза, ASTM D 256 [13, в. 7, р. 574]. Ударная вязкость при этом оценивается работой разрушения, отнесенной к площади поперечного сечения или глубине надреза.

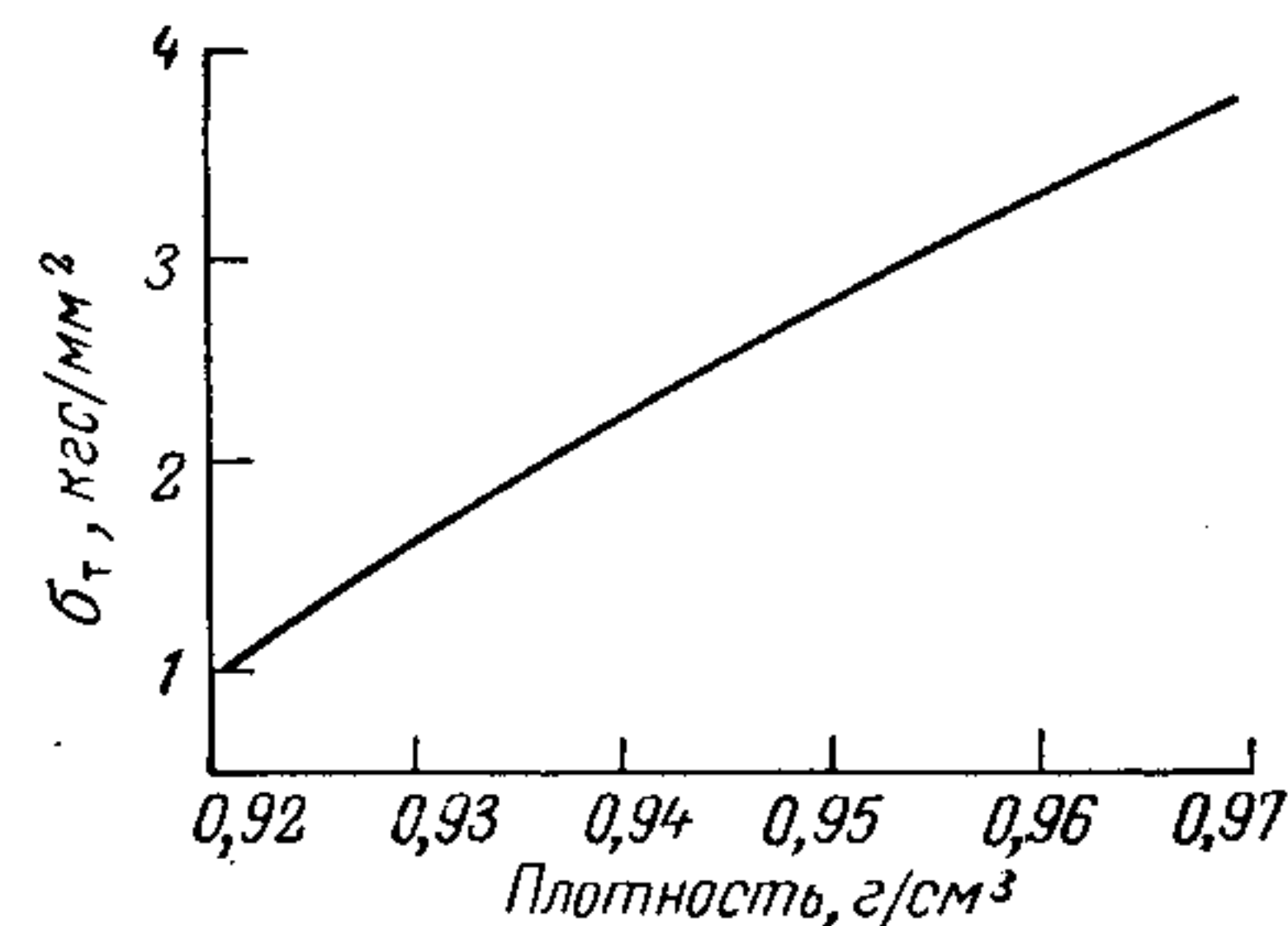


Рис. 1.23. Зависимость предела текучести полиэтилена от плотности [13, т. 7, с. 337].

Для определения температуры хрупкости $T_{хр}$ (ГОСТ 16782—71) [66] консолюно закрепленный образец нагружают с постоянной и высокой скоростью (4,5—120 м/мин) при различной температуре. Фиксируют температуру, при которой образец разрушается, не достигнув заданной деформации.

В табл. 1.5 приведены стандартные показатели ударной прочности и $T_{хр}$ представителей трех групп конструкционных термопластичных полимеров [2—19; 67—69].

Таблица 1.5. Стандартные показатели ударной прочности и температуры хрупкости термопластичных полимеров

Группа	Полимер	Ударная вязкость, кгс·см/см ²		$T_{хр}$, °C
		без надреза	с надрезом	
I	Полистирол	10—15	1,4—2,5	70—80
	Полиметилметакрилат	10—33	1,5—3,5	80—85
	Поливинилхлорид	100—120	2,0—10,0	От —10 до +65
	Полифениленоксид	40—150	6—12*	150—170
	Полисульфон	100—110	7—10*	—
	Поликарбонат	120—140	64—86	От —135 до —100
	Полиарилат	50—120	—	—
II	Фенилон	15—35	—	—
	Полиметилпентен	—	6,0—10,0	—
	Политрифторхлорэтилен	—	15—25*	—
	Пентапласт	40—80	—	—
	Полиамид 6	110—170	6,5—16,0	—75
III	Полиамид 6,6	—	6,0*	—
	Полиэтилен низкой плотности	Не разрушается	54—64	От —70 до —60
	высокой плотности	То же	44—55	От —70 до —60
	Полипропилен	33—80	5,5	От —10 до +20
	Полибутен-1	—	18—30	—
	Политетрафторэтилен	100	13,5—27,0	От —50 до —40
Полиформальдегид	75—130	7,0—10,0	—	

* Ударная вязкость по Изоду в кгс·см/см.

При комнатной температуре наибольшей ударной вязкостью обладают термопластичные полимеры, сочетающие в своей структуре жесткость и эластичность, — полимеры II и III группы, содержащие жесткую кристаллическую и эластичную аморфную фазы, а также ароматические полиэферы I группы, сочетающие в структуре жесткие ароматические и гибкие эфирные звенья, — поликарбонат, полиарилаты, полисульфон, полифениленоксид. Высокая ударная вязкость этих полимеров сохраняется до низких температур (рис. 1.24, 1.25). Температура резкого снижения ударной вязкости и стандартная $T_{хр}$ полимеров III группы коррелирует с T_c их аморфной фазы

(см. табл. I.2 и I.5) при учете повышения температуры релаксационных переходов с увеличением скорости нагружения. Часто наблюдается точная корреляция максимумов на кривых температурных зависимостей от ударной вязкости и показателей динамических

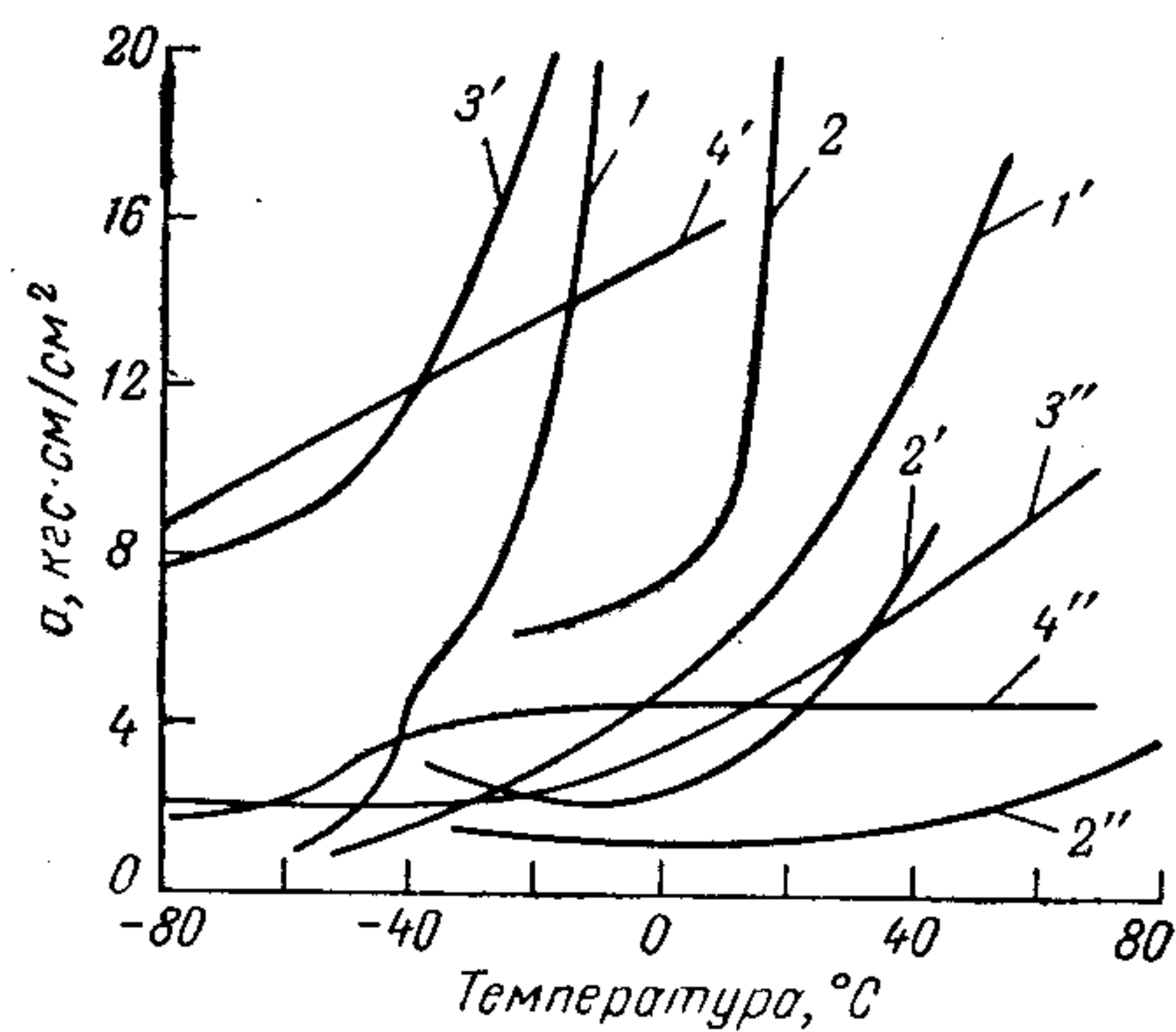


Рис. I.24. Температурные зависимости ударной вязкости [69] ПЭ (1, 1'), ПП (2, 2', 2''), ПА-6,6 (3', 3''), ПФ (4', 4'') (1, 2 — без надреза, 1', 2'', 3', 4' — надрез радиусом 2,4 см, 2'', 3'', 4'' — надрез радиусом 3,0 см).

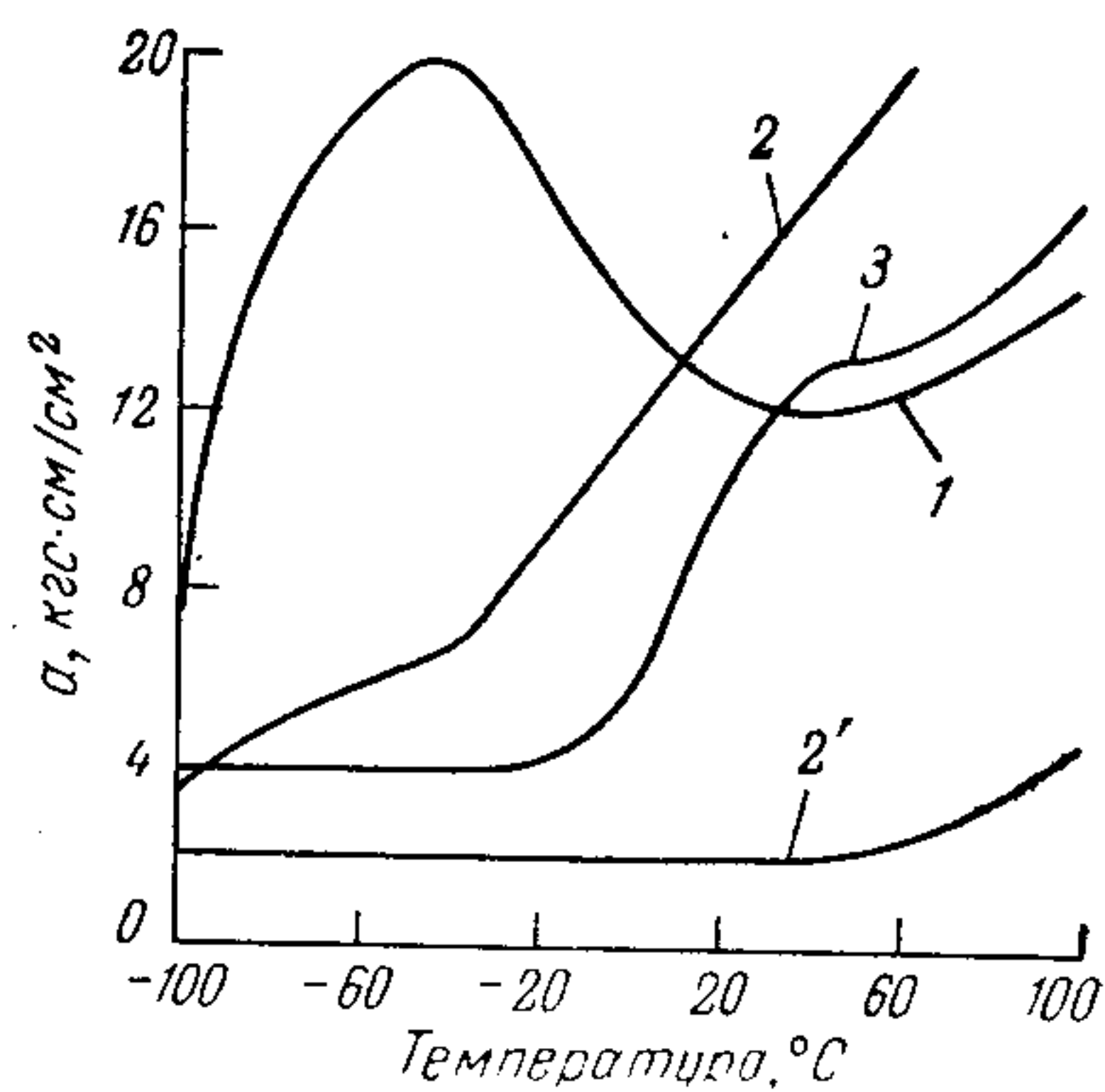


Рис. I.25. Температурные зависимости ударной вязкости [65] ПСу (1), ПК (2, 2') и ПФО (3) (1, 2, 3 — стандартный надрез, 2' — острый надрез).

механических потерь [64, 65], как например, в случае политетрафторэтилена (рис. I.26).

Карбоцепные аморфные полимеры I группы — полистирол и полиметилметакрилат — при 20 °C и ниже имеют наиболее низкие показатели стандартной ударной вязкости из всех конструкционных

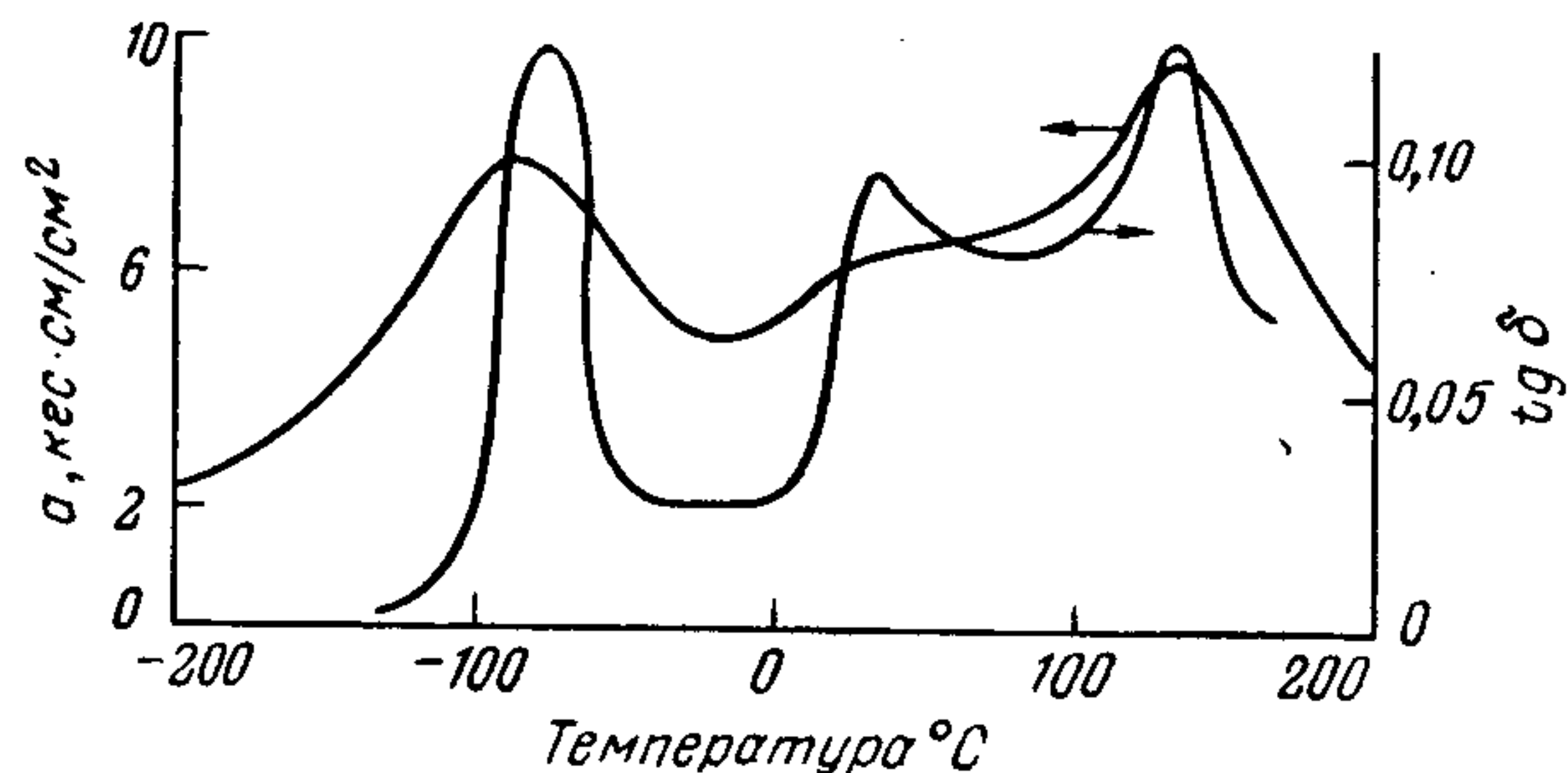


Рис. I.26. Температурные зависимости ударной вязкости и показателя механических потерь политетрафторэтилена [65].

термопластичных полимеров (табл. I.5, рис. I.27). Их T_{xp} приближается к T_c . Ударная вязкость поливинилхлорида при 20 °C — высокая, однако она очень чувствительна к незначительному снижению температуры, поскольку перегиб на кривой температурной

зависимости ударной вязкости (рис. I.27, кривая 1), а также стандартная T_{xp} лежат вблизи комнатной температуры.

Ударная прочность всех конструкционных термопластичных полимеров очень чувствительна к концентраторам напряжений — надрезам (табл. I.5, рис. I.24—I.27). Решающее значение при этом имеет форма и глубина надреза. Особенно чувствительны к надрезам полимеры I группы, исключение составляет поликарбонат.

Показатели ударной прочности, определенные с помощью маятниковых копров, часто не совпадают с показателями, полученными другими методами, и главное — с поведением материала в реальных условиях эксплуатации.

Более соответствуют реальным условиям нагружения материала методы падающего груза (шарика, стрелы и т. п.) [64], хотя результаты и этих испытаний, как и в маятниковом методе, зависят от геометрии образца. Одним из основных преимуществ методов падающего груза является то, что образец разрушается в наиболее слабом месте. При стандартных испытаниях с помощью маятниковых копров образцы из термопласта изготавливают литьем под давлением и материал ориентируется в направлении длины образца. Стандартные методы определения T_{xp} также весьма условны. Только изменение скорости нагружения, предусмотренное стандартом, с 4,5 до 120 м/мин, может изменить T_{xp} на 15—20 °C [66].

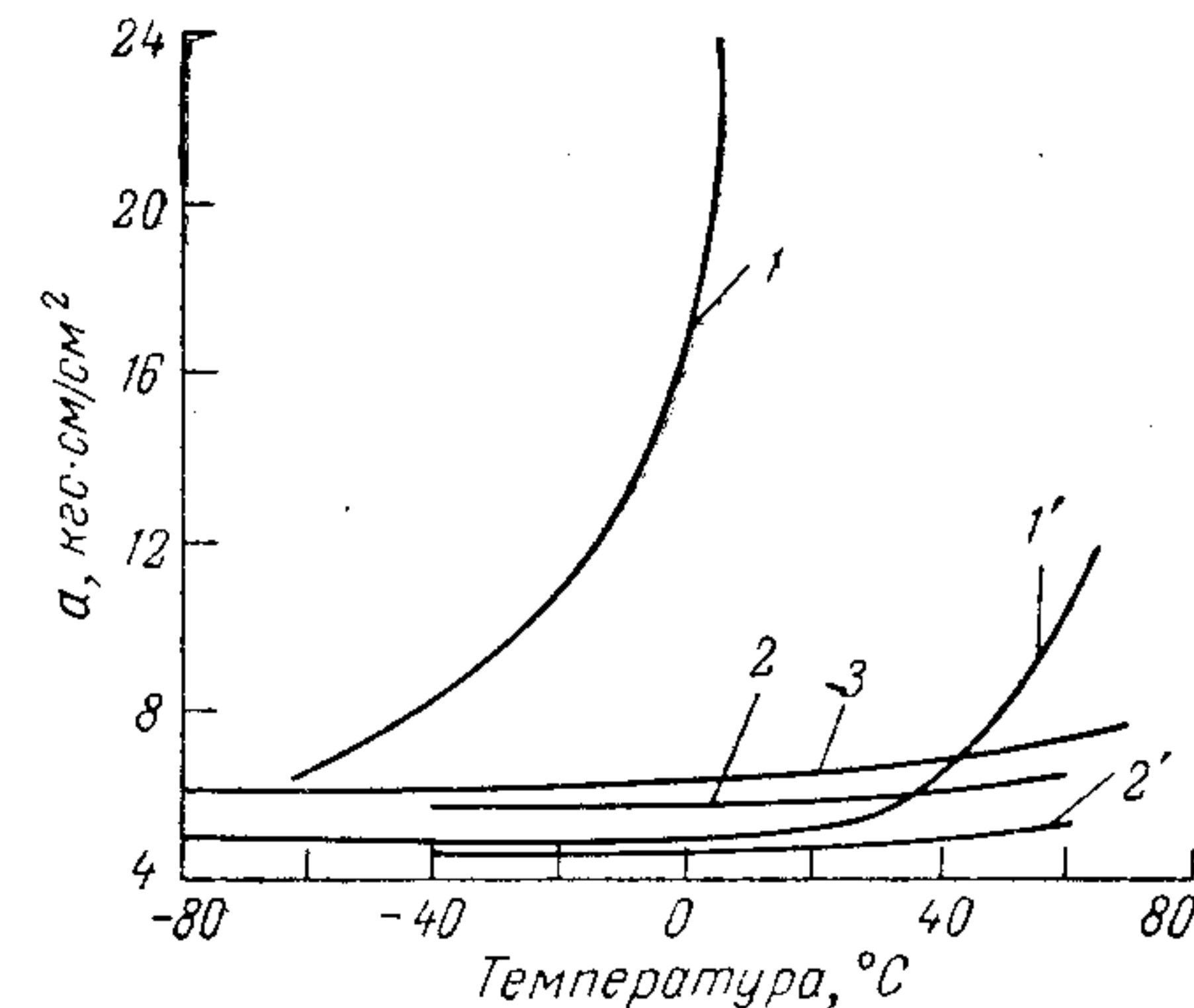


Рис. I.27. Температурные зависимости ударной вязкости ПВХ (1, 1'), ПММА (2, 2'), ПС (3) [69]. (1, 2, 3 — надрез радиусом 2,4 см, 1', 2' — надрез радиусом 3,0 см).

Свойства термопластичных полимеров при длительном нагружении

При длительно действующих статических или знакопеременных динамических нагрузках особенно проявляются присущие термопластичным полимерам вязкоупругость и кинетический характер разрушения. Поведение этих полимеров при длительных статических нагружениях оценивают по скорости ползучести или скорости релаксации напряжений. При этом наряду с развитием вязкоупругих деформаций в полимере протекают процессы накопления повреждений, приводящие в конечном счете к разрушению. Скорость протекания всех процессов определяет долговечность термопластичного полимера. При длительных динамических нагружениях накопление повреждений приводит к усталостному разрушению, устойчивость к которому характеризует усталостную прочность.

Ползучесть и релаксация напряжений. При сравнительно малых длительно действующих статических нагрузках ползучесть полимеров описывается теорией линейной вязкоупругости. Поэтому характер временной зависимости вязкоупругих свойств практически не зависит от напряжения, что позволяет использовать уравнения (14)–(17) для расчета вязкоупругих функций. Ниже T_c функции распределения времен релаксации $H(\ln t_p)$ и времен запаздывания $L(\ln t_p)$ для аморфных полимеров вырождаются в постоянные, приблизительно равные соответственно 10^9 дин/см² и 10^{-9} см²/дин [49, с. 92]. Для кристаллических полимеров значения этих функций

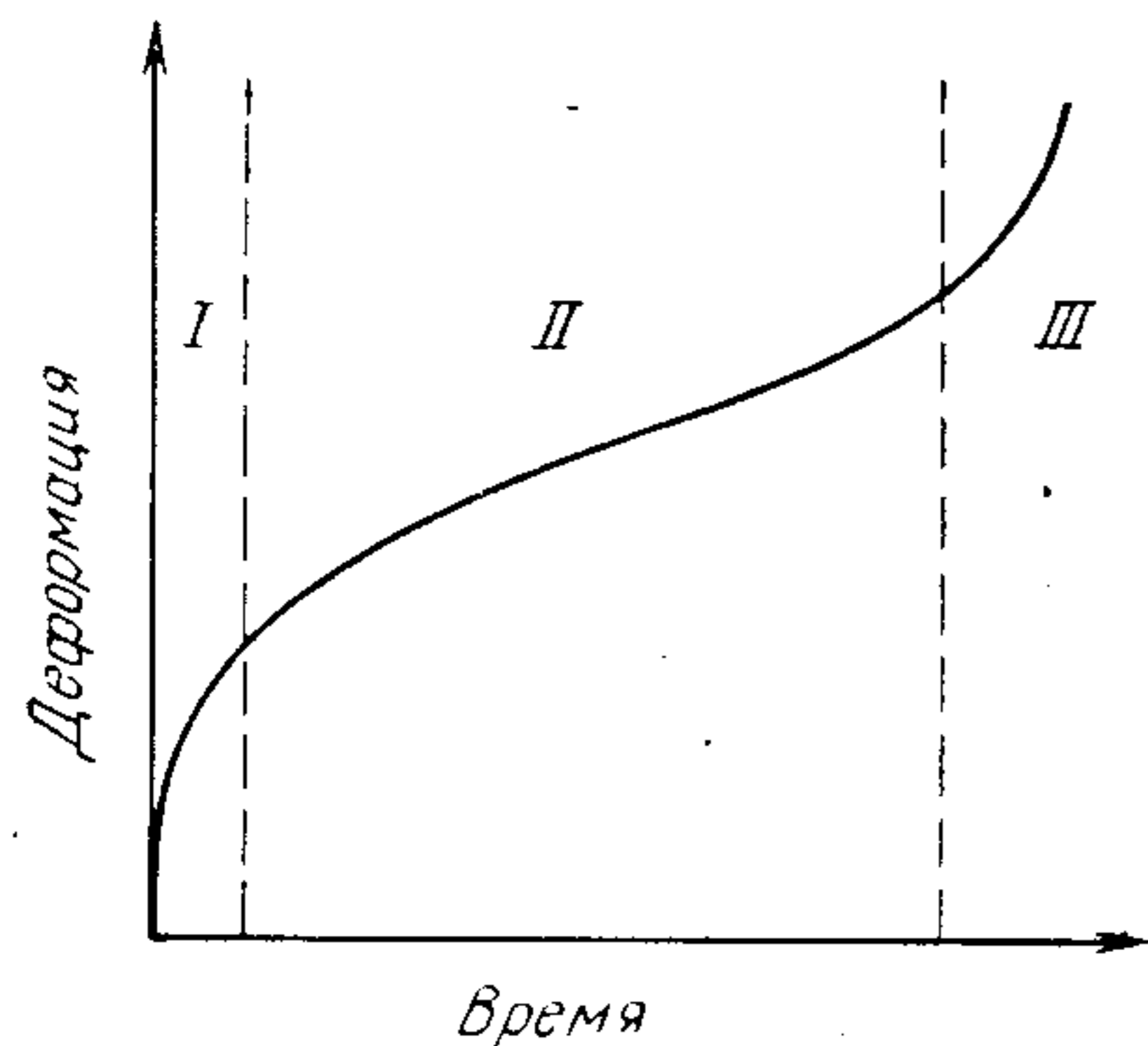


Рис. 1.28. Кривая ползучести термопластичных полимеров.

зависят от степени кристалличности и физического состояния аморфной фазы.

При более высоких нагрузках вязкоупругие свойства термопластичных полимеров становятся нелинейными [49], т. е. временная зависимость вязкоупругих свойств становится функцией напряжения. Поэтому для оценки устойчивости термопластичных полимеров к длительно действующим нагрузкам необходимы экспериментальные данные, полученные при различных напряжениях.

На рис. 1.28 схематически показан общий вид кривой ползучести

в координатах деформация — время (кривая $\epsilon - t$), которую условно можно разделить на три характерные области [51, с. 403—410]: I — начальная область неустановившейся ползучести; II — средняя область постоянной скорости ползучести; III — конечная область быстрого нарастания деформации, предшествующей разрушению. Наиболее важной является средняя область кривой ползучести. На рис. 1.29 приведены кривые ползучести в координатах $\epsilon - \lg t$ при нормальной температуре и средних нагрузках термопластичных полимеров трех групп. На основании рассмотрения кривых ползучести, полученных при различных напряжениях, получают так называемые изохронные зависимости напряжение — деформация для различной длительности приложения нагрузки. Такие кривые для различных термопластичных полимеров приведены на рис. 1.30—1.32. Наиболее полно ползучесть характеризуется кривыми, представляемыми в координатах $E_n - \lg t$, так как при этом одновременно учитывают нагрузку и деформацию. Такие кривые для роста термопластичных полимеров приведены на рис. 1.33 и 1.34.

Показателями устойчивости термопластичных полимеров к ползучести являются скорость и степень восстановления деформации после испытания на ползучесть. На рис. 1.35—1.37 приведены экс-

периментальные данные, характеризующие обратимость деформаций в термопластичных полимерах после испытания на ползучесть, продолжающейся до определенной деформации ϵ_n , достигаемой за время t_n . При этом доля восстановленной деформации определяется как отношение восстановленной за заданное время деформации к деформации ϵ_n , а приведенное время — как отношение времени восстановления деформации к времени испытания на ползучесть t_n . Степень восстановления деформации определяется главным образом величиной деформации течения, а скорость ее восстановления — скоростью восстановления деформаций упругого последствия [51].

Способность термопластичных полимеров релаксировать напряжения оценивается по зависимости $\sigma - t$, изображенной на рис. 1.38. Эту зависимость часто представляют в координатах $\sigma_t / \sigma_n - t$ и определяют скорость спада напряжения $1/\beta = \sigma_n / (\sigma_n - \sigma_t)$ и время релаксации t_p как интервал времени, в течение которого начальное напряжение σ_n уменьшается в e раз. Экспериментальные кривые $\sigma - t$ для ряда термопластичных полимеров при нормальной температуре приведены на рис. 1.39—1.41.

Приведенные данные о ползучести и релаксации напряжений для трех групп термопластичных полимеров конструкционного назначения показывают, что при комнатной температуре наиболее устойчивы полимеры I группы, находящиеся значительно ниже T_c , особенно полимеры с жесткими макромолекулами (полифениленоксид, полисульфон, поликарбонат). Значительно меньшей устойчивостью обладают полимеры II и особенно III групп, аморфная фаза в которых находится вблизи и выше T_c . Ползучесть этих полимеров сдерживается кристаллической фазой, поэтому их устойчивость в решающей степени определяется степенью кристалличности. На рис. 1.42 показано резкое возрастание модуля ползучести с повышением степени кристалличности полиэтилена.

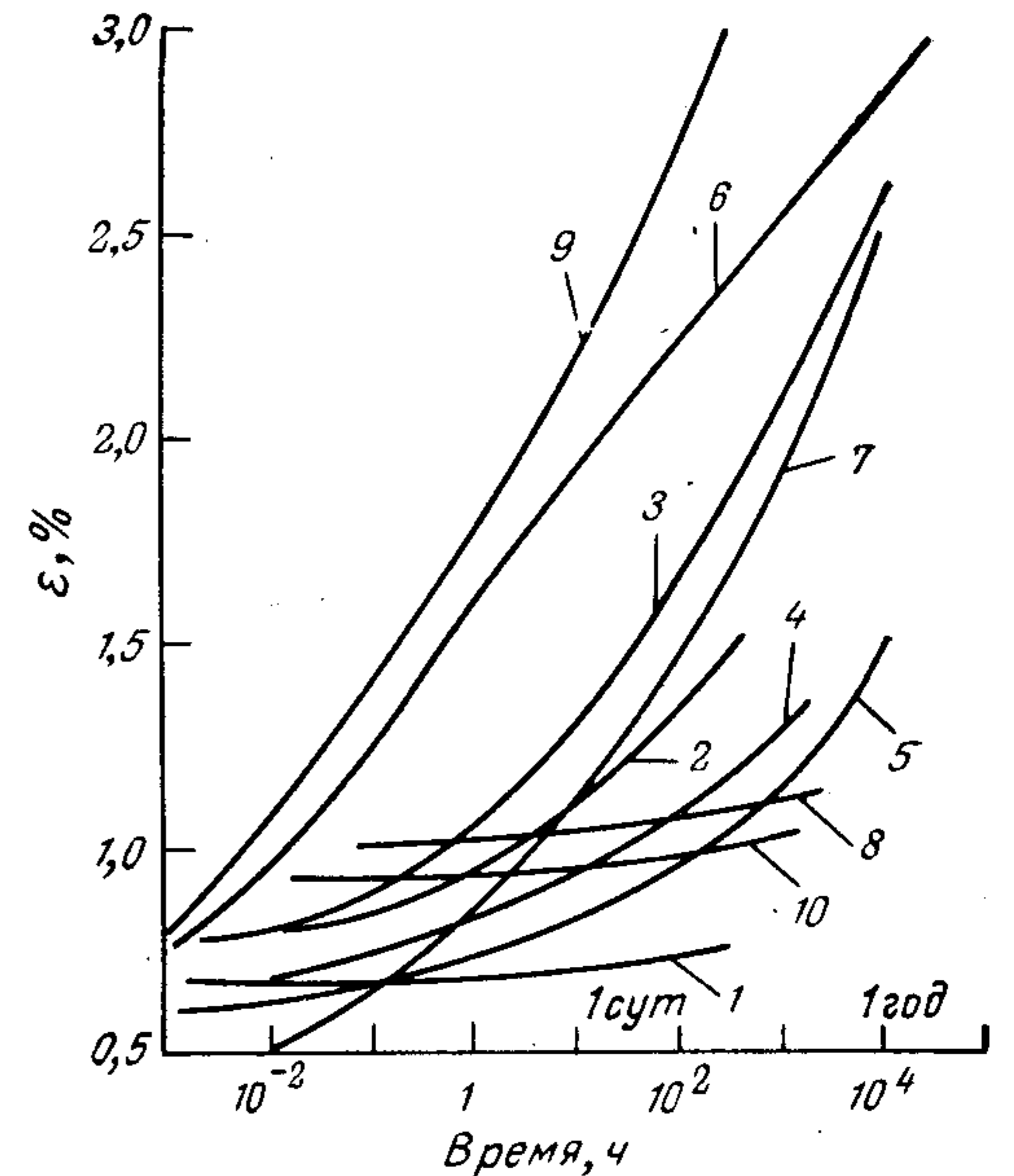


Рис. 1.29. Кривые ползучести при растяжении (20 °С) [69]:

1 — ПФО (2,1 кгс/мм²); 2 — ПФ (2,1 кгс/мм²); 3 — ПА-6 (2,0 кгс/мм²); 4 — ПММА (2,1 кгс/мм²); 5 — ПВХ (2,0 кгс/мм²); 6 — ПЭ н. п. (0,22 кгс/мм²); 7 — ПП (0,7 кгс/мм²); 8 — ПК (2,1 кгс/мм²); 9 — ПТФЭ (1,4 кгс/мм², сжатие); 10 — ПСУ (2,1 кгс/мм²).

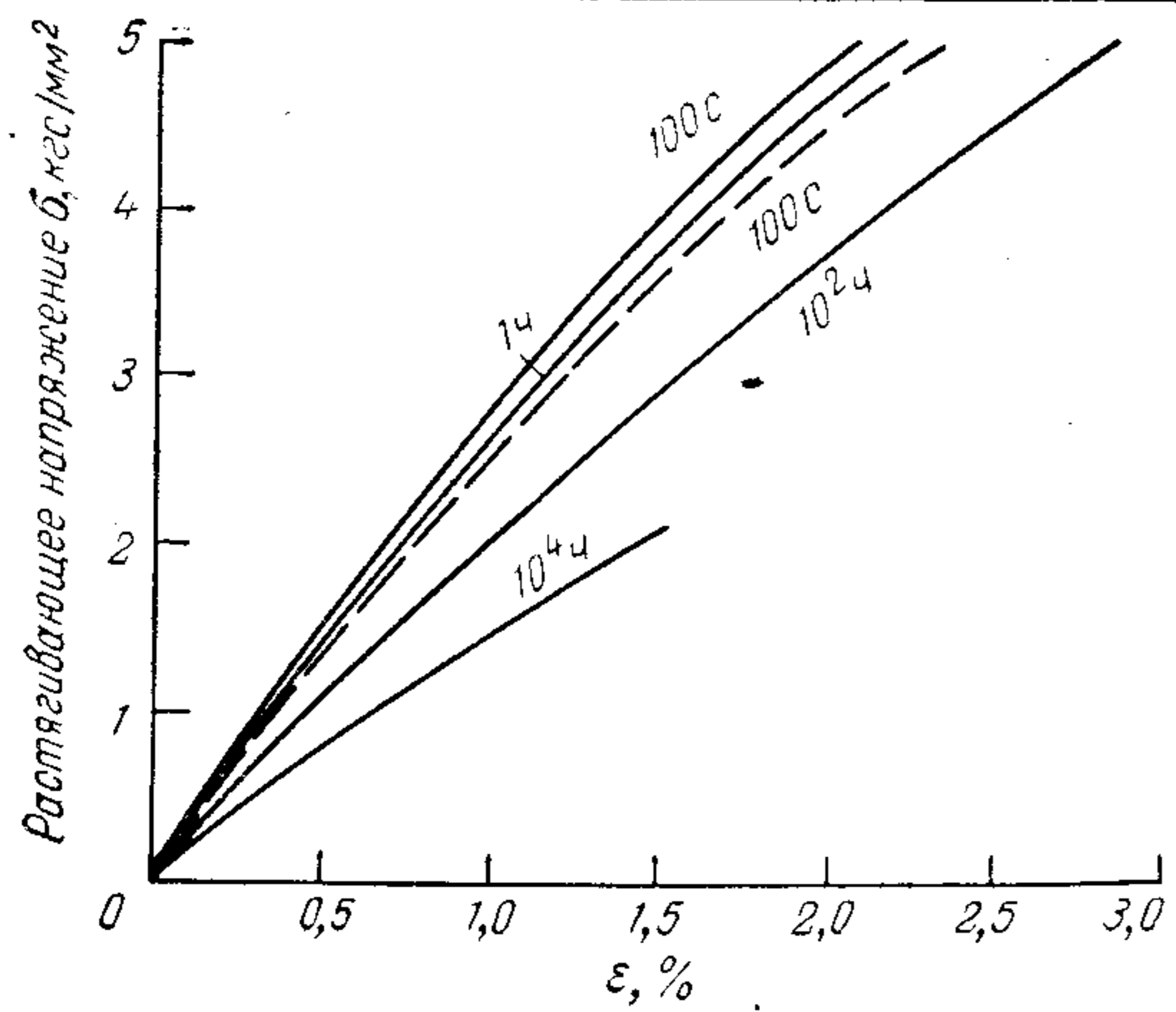


Рис. 1.30. Изохронные кривые σ - ϵ ПММА (—) и ПВХ (---) при 20 °С [69].

Рис. 1.31. Изохронные кривые σ - ϵ ПП плотностью 0,905 г/см³ (—) и ПЭ плотностью 0,922 г/см³ (---) при 20 °С [85].

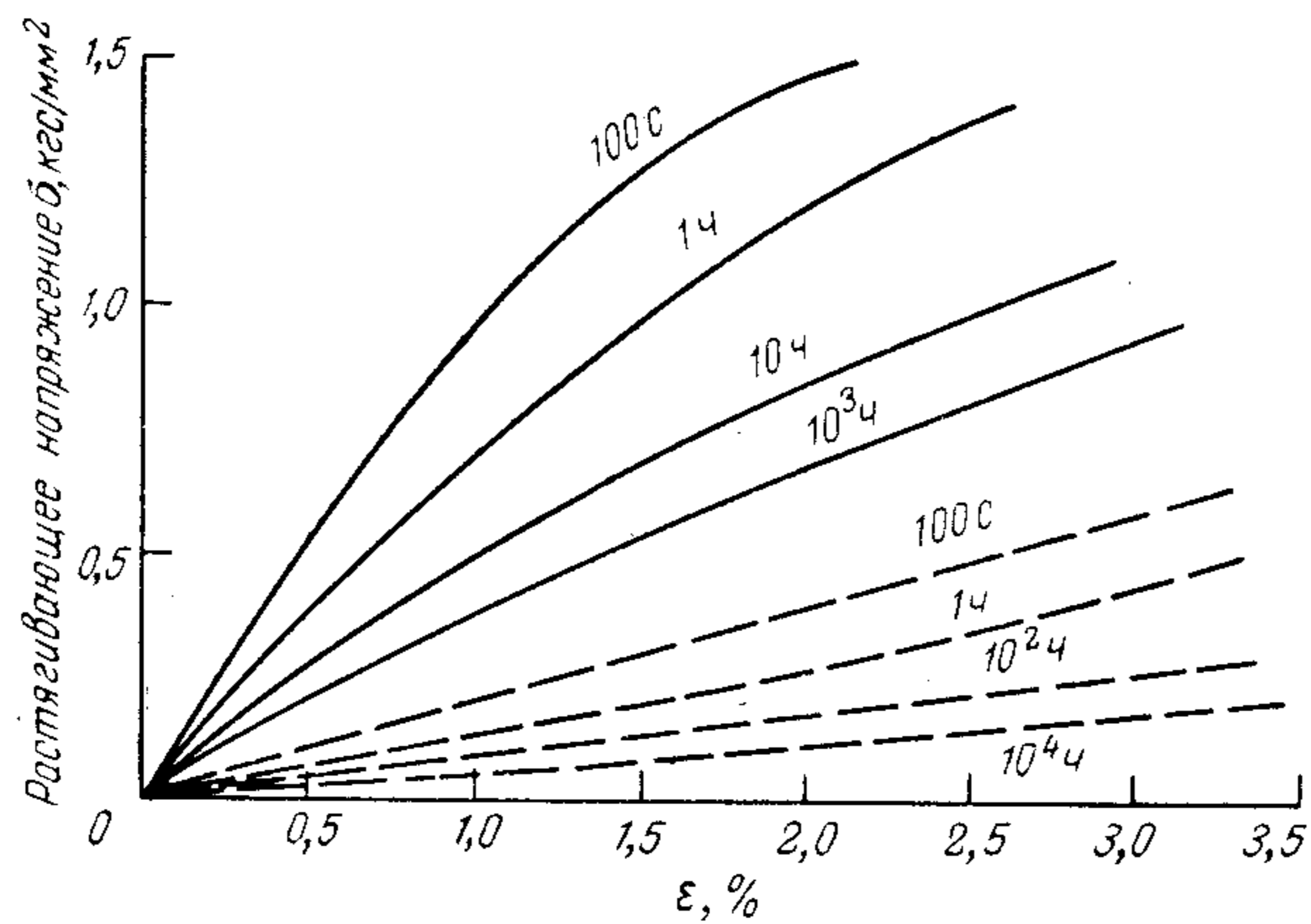


Рис. 1.32. Изохронные кривые σ - ϵ ПА-6,6 (—) и ПФ (---) при 20 °С [69].

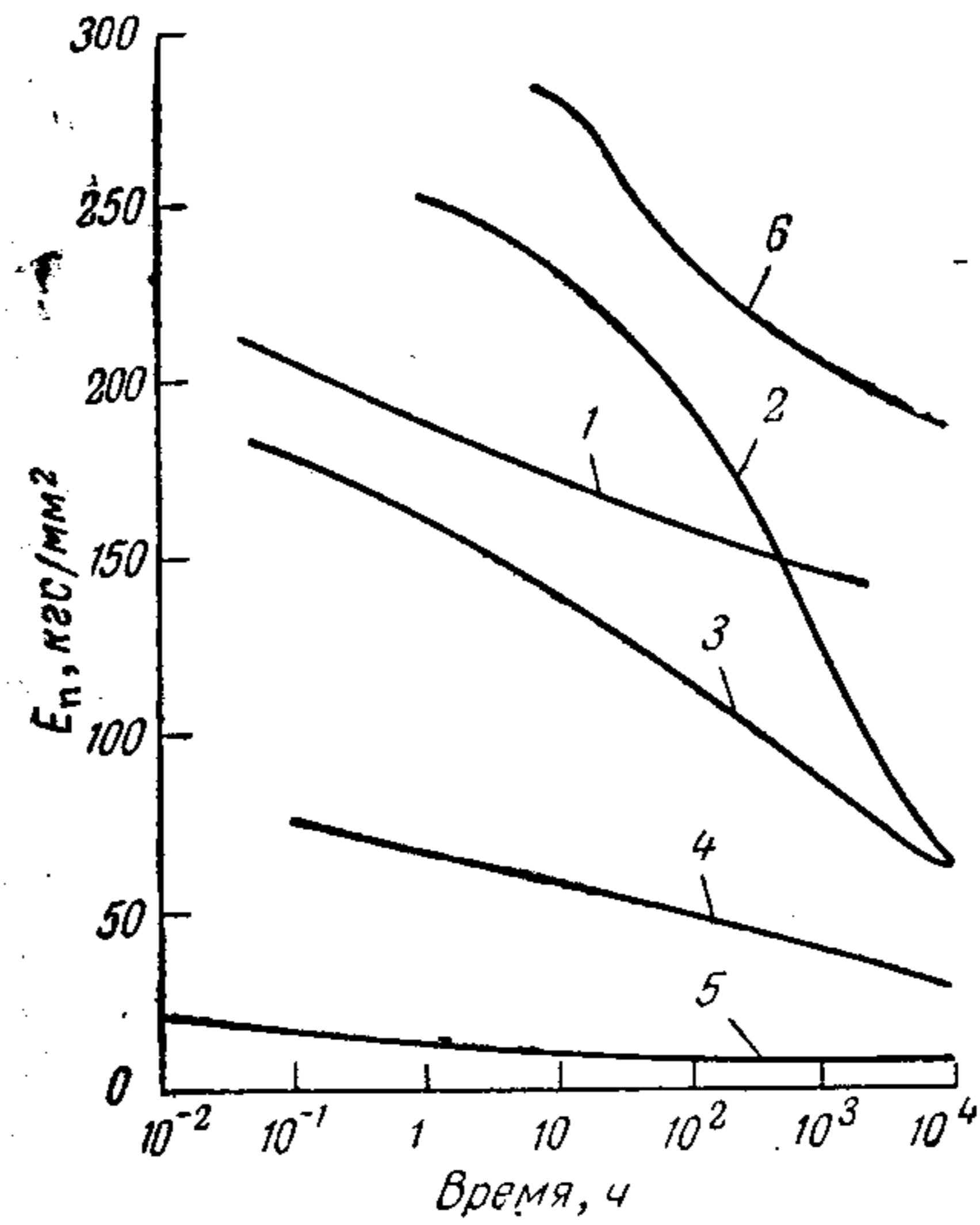
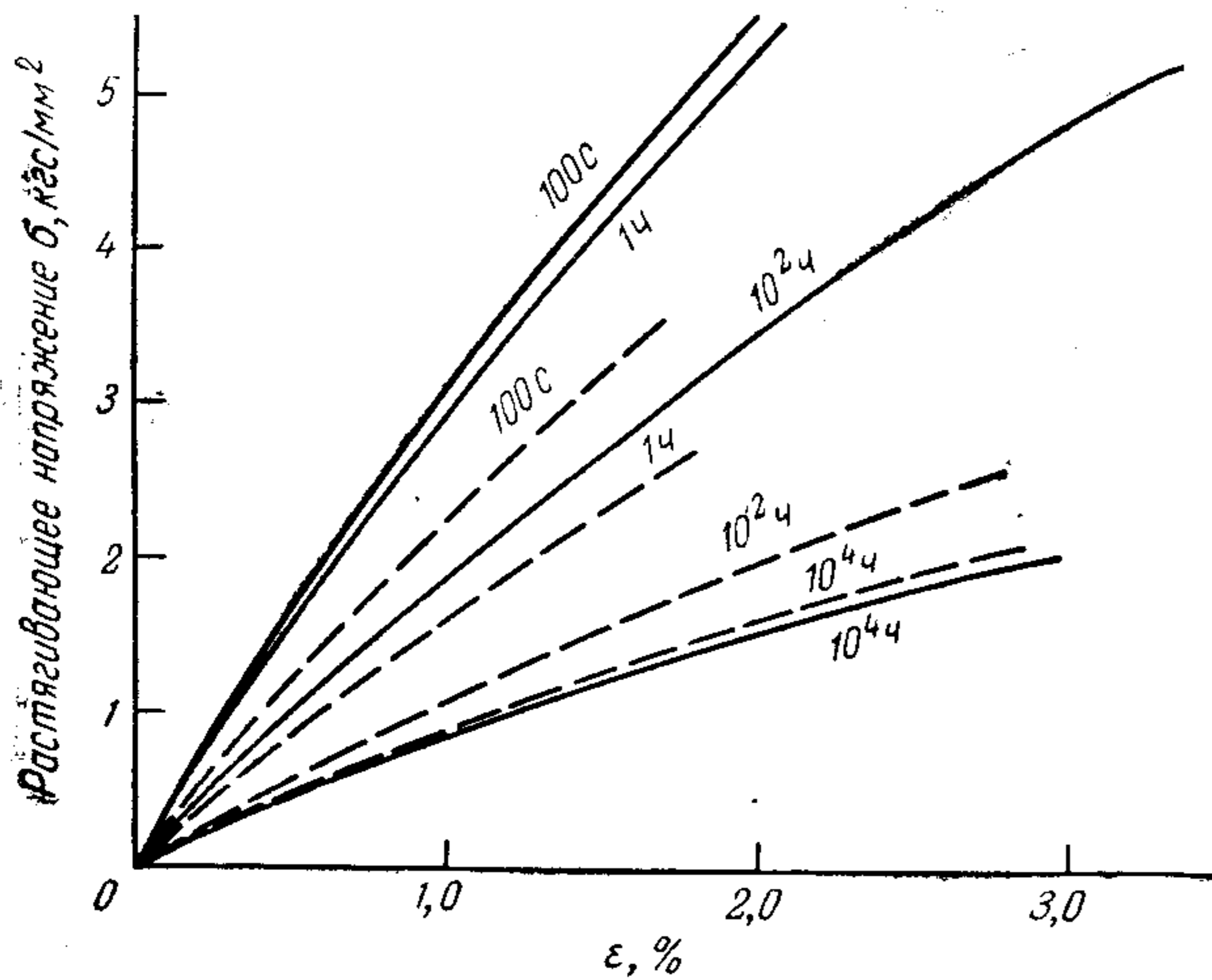


Рис. 1.33. Зависимость модуля ползучести E_p от продолжительности действия нагрузки при 20 °С [68—69]:

1 — ПММА; 2 — ПА-6,6; 3 — ПФ; 4 — ПП; 5 — ПЭ н. п.; 6 — ПСу.

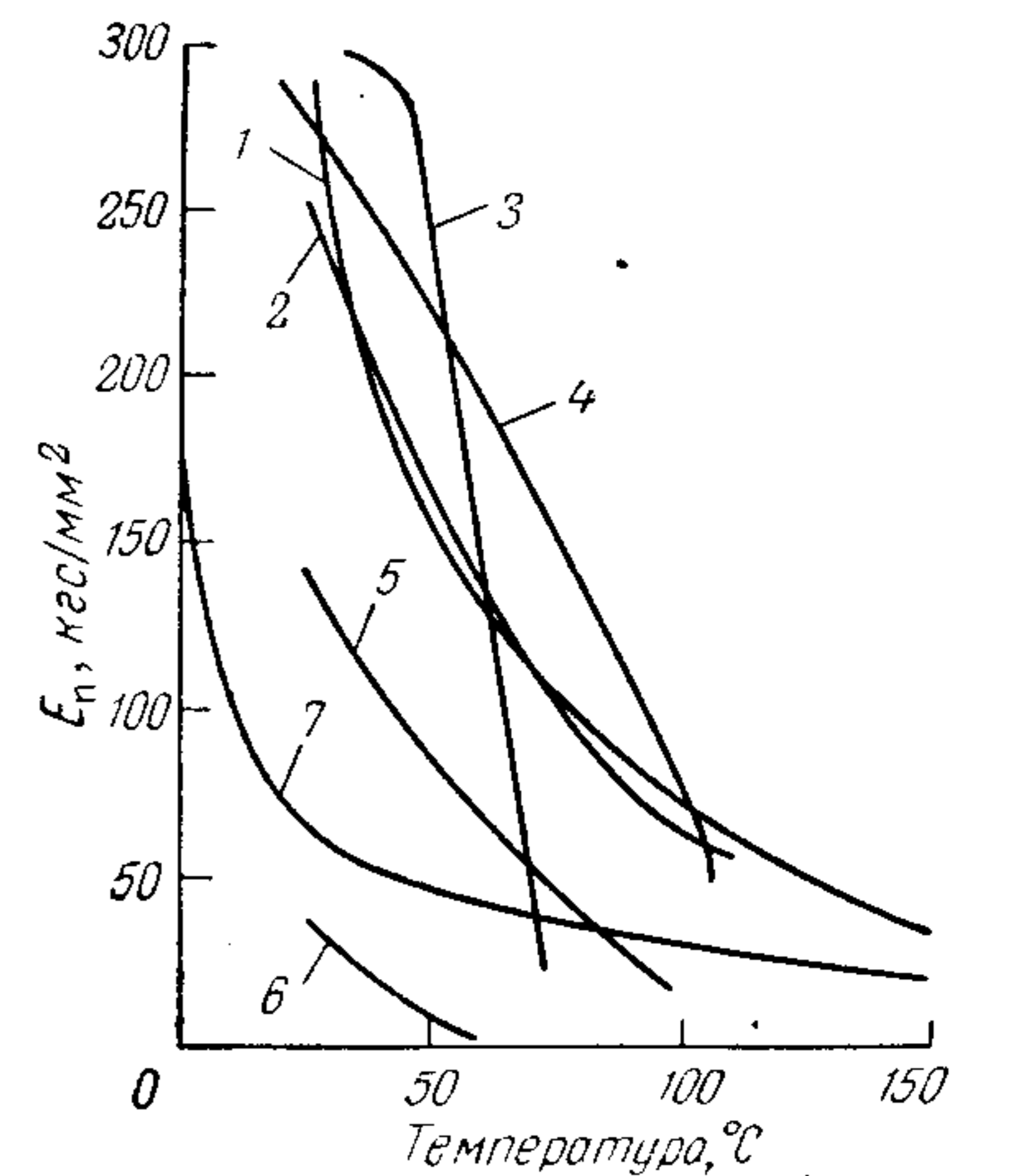


Рис. 1.34. Температурные зависимости модуля ползучести (продолжительность действия нагрузки 100 с, относительное удлинение $\epsilon = 0,2\%$) [69]:

1 — ПА-6,6; 2 — ПФ; 3 — ПВХ; 4 — ПММА; 5 — ПЭ в. п.; 6 — ПЭ н. п.; 7 — ПФЭ

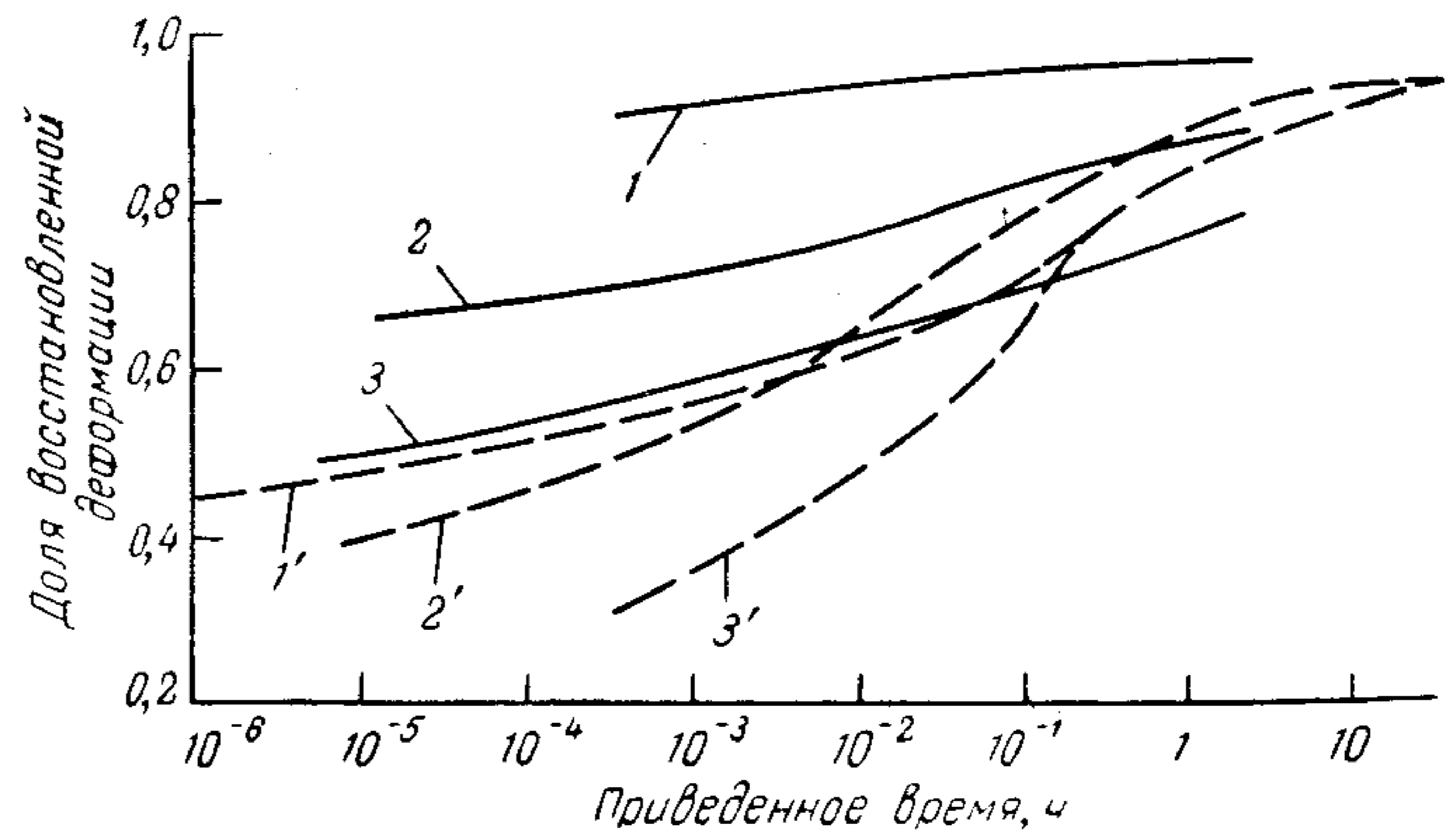


Рис. 1.35. Восстановление деформации после ползучести (растяжение) в ПВХ (—) и ПММА (---) [69]:

1 — $\epsilon = 0,7\%$; $t = 3$ ч; 2 — $\epsilon = 1,5\%$; $t = 160$ ч; 3 — $\epsilon = 2,3\%$; $t = 280$ ч; 1' — $\epsilon = 2,1\%$; $t = 168$ ч; 2' — $\epsilon = 3,0\%$; $t = 30$ ч; 3' — $\epsilon = 5,5\%$; $t = 7$ мин.

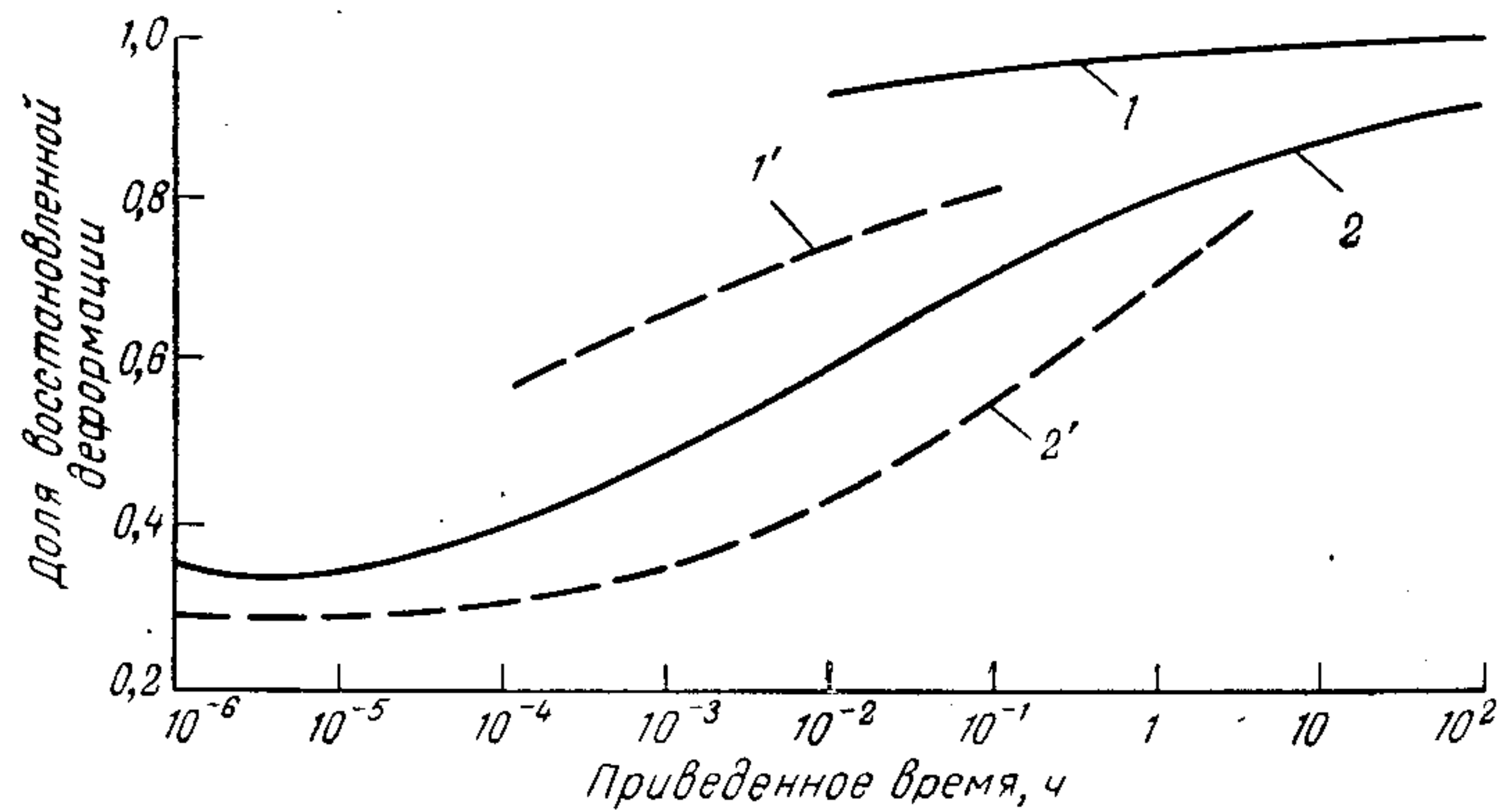


Рис. 1.36. Восстановление деформации после ползучести (растяжение): в ПФ (—) и ПА-6,6 (---) [69]: 1, 1' — малая деформация и кратковременная ползучесть; 2, 2' — высокая деформация и длительная ползучесть.

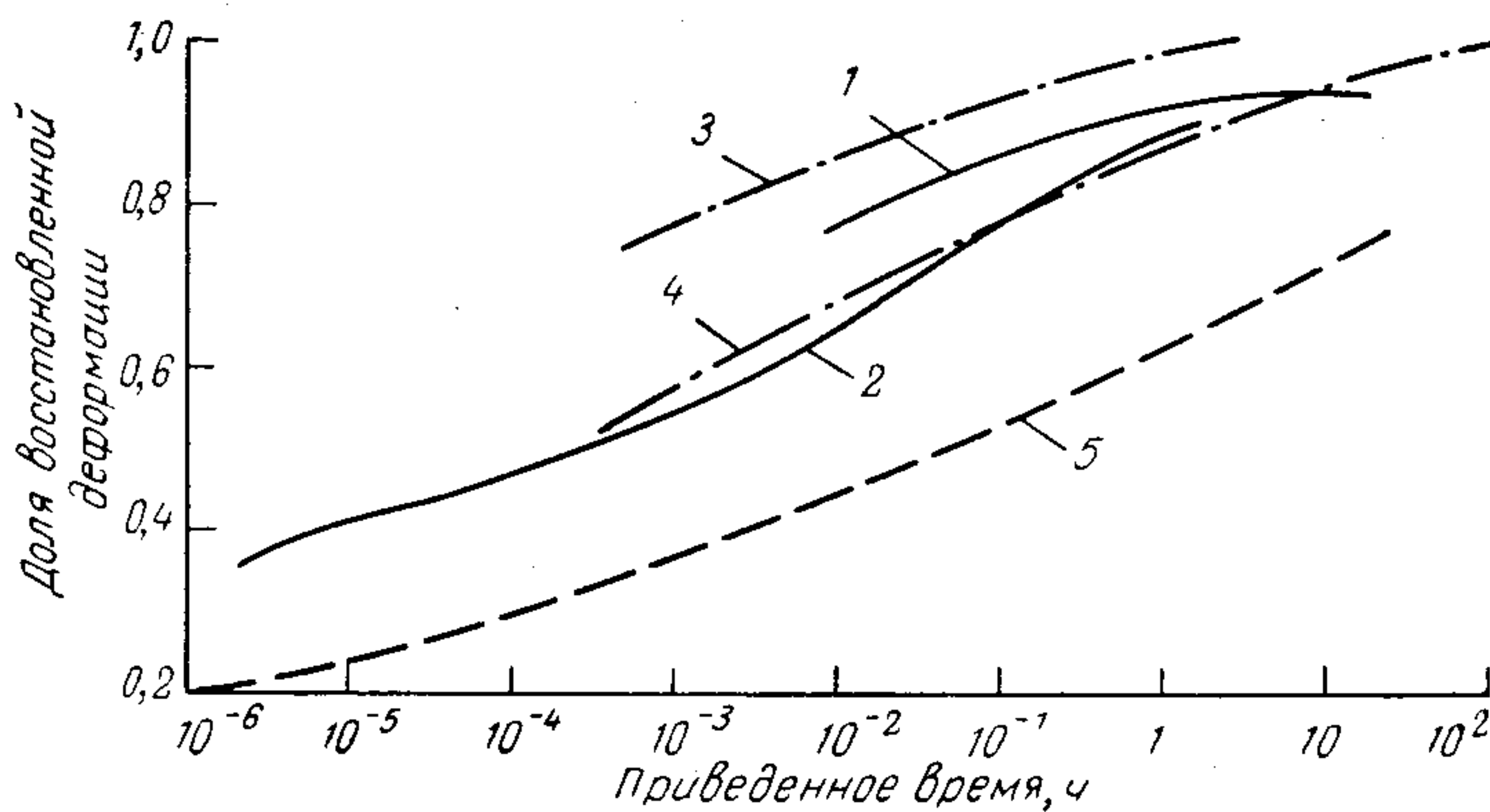


Рис. 1.37. Восстановление деформации после ползучести в ПЭ (—), ПП (---) (растяжение) и ПТФЭ (---) (сжатие) [69]: 1, 3 — $\epsilon = 5,6\%$, $t = 1$ ч; 2, 4 — $\epsilon = 2,9\%$, $t = 415$ ч; 5 — $\epsilon = 3\%$, $t = 680$ ч.

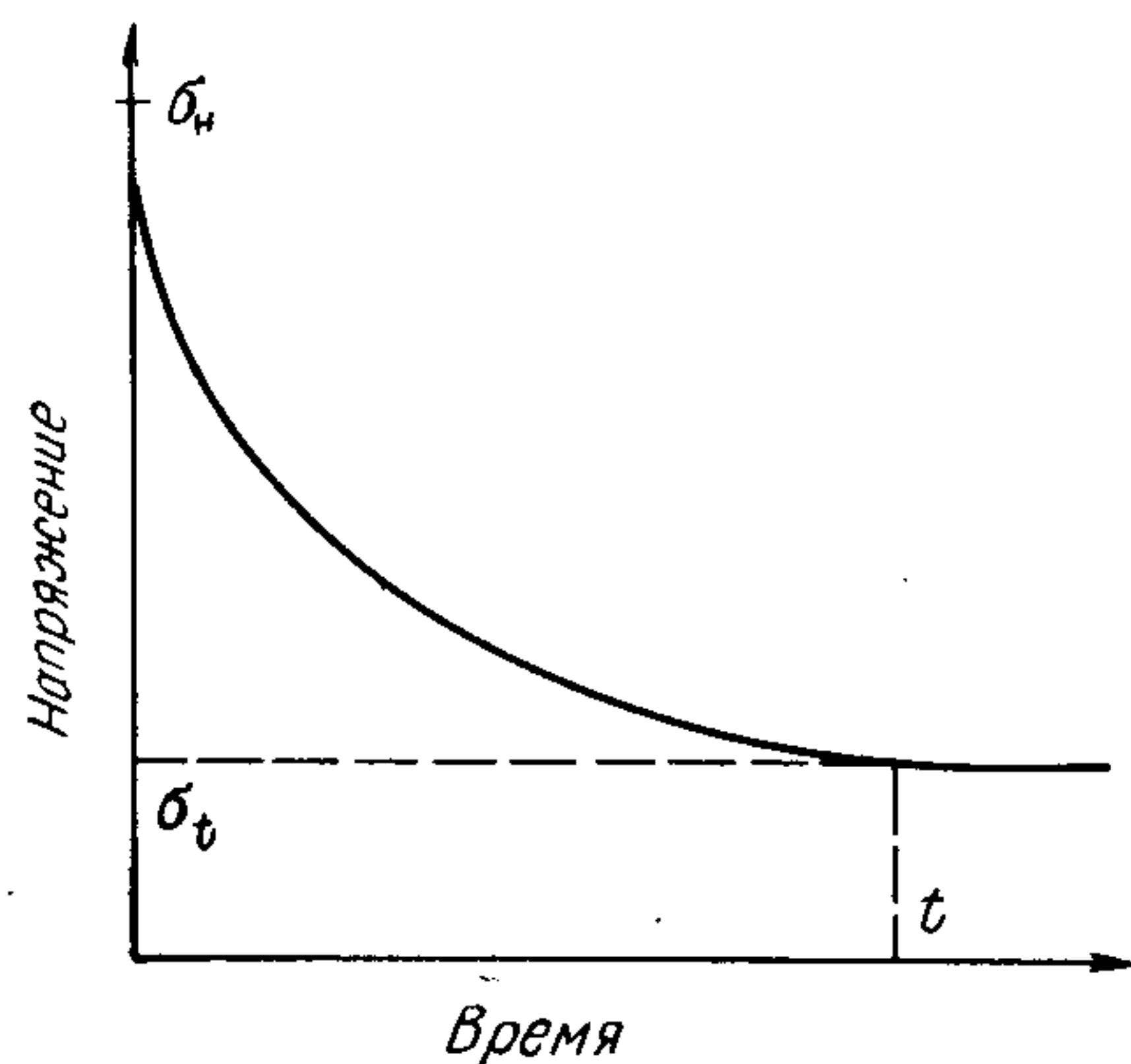


Рис. 1.38. Релаксация напряжений в термопластичных полимерах.

Ползучесть термопластичных полимеров и их способность релаксировать напряжения в интервале эксплуатации возрастают с увеличением температуры, поскольку время релаксации при этом резко уменьшается.

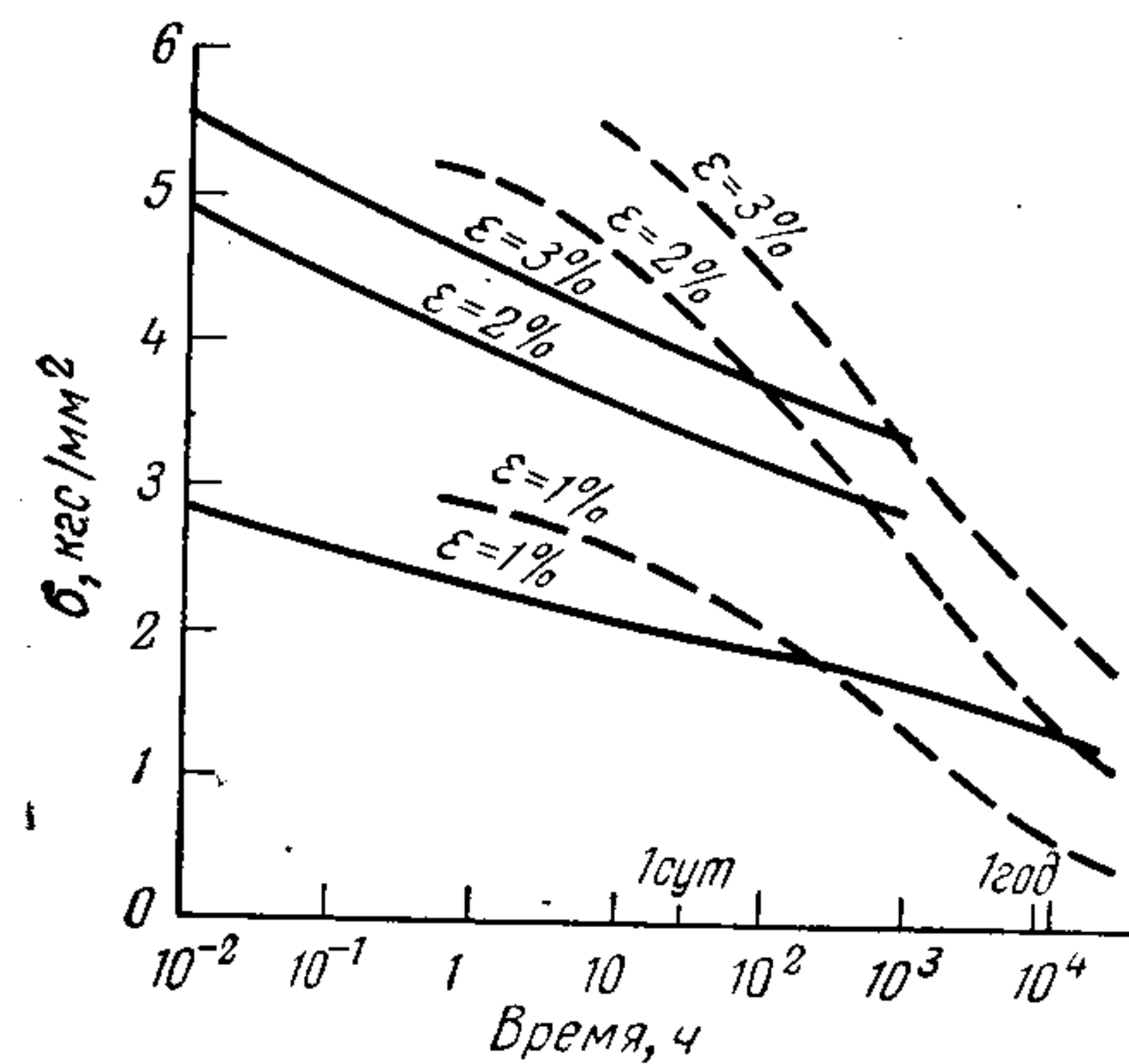


Рис. 1.39. Релаксация напряжений при 20 °С в ПММА (—) и ПВХ (---) [69].

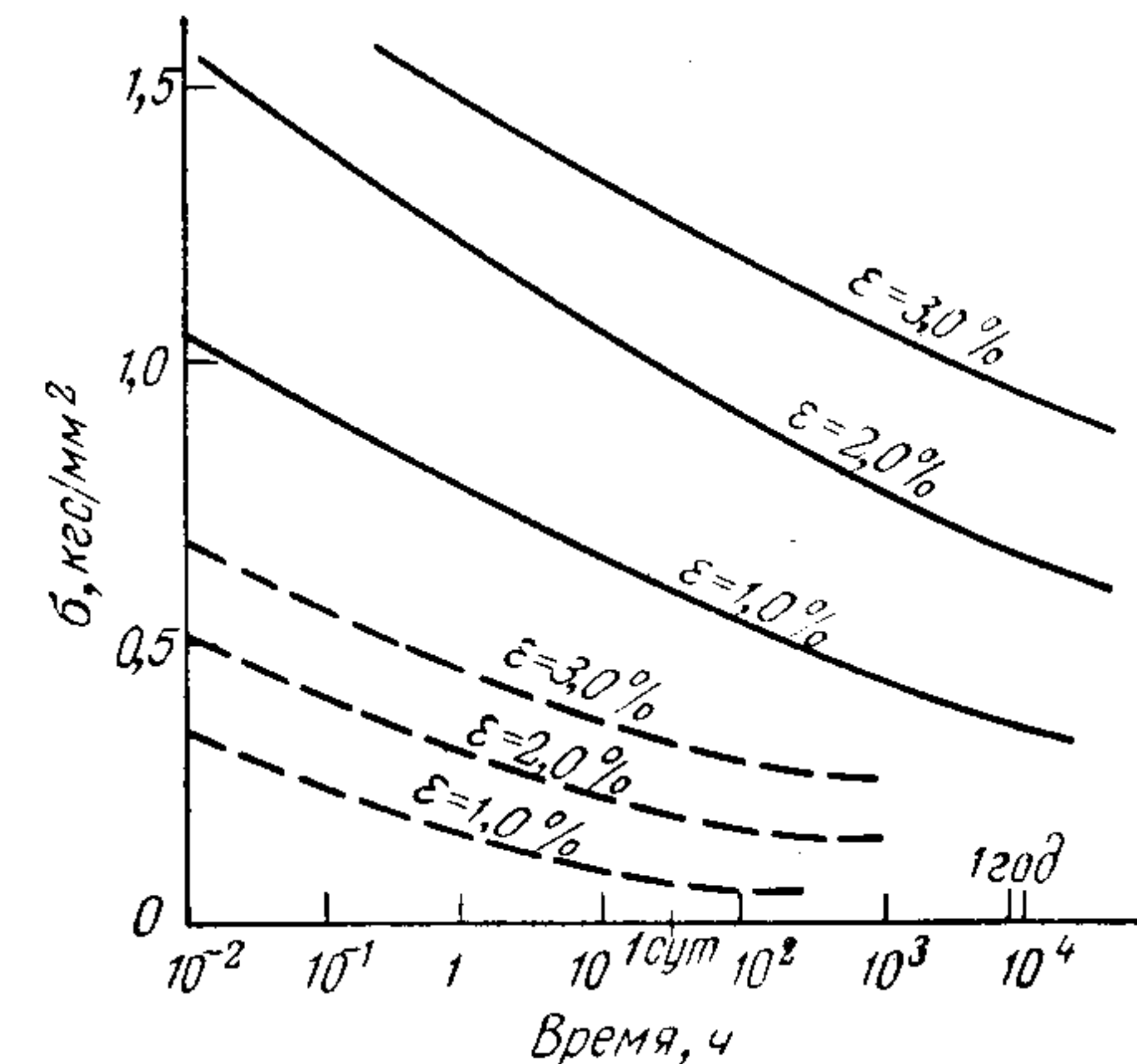


Рис. 1.40. Релаксация напряжений при 20 °С в ПП ($\gamma = 0,909$ г/см³) (—) и ПЭ ($\gamma = 0,922$ г/см³) (---) [69].

Долговечность термопластичных полимеров характеризует длительную работоспособность под нагрузкой и оценивается интервалом времени от начала нагружения до потери материалом работоспособности при заданной

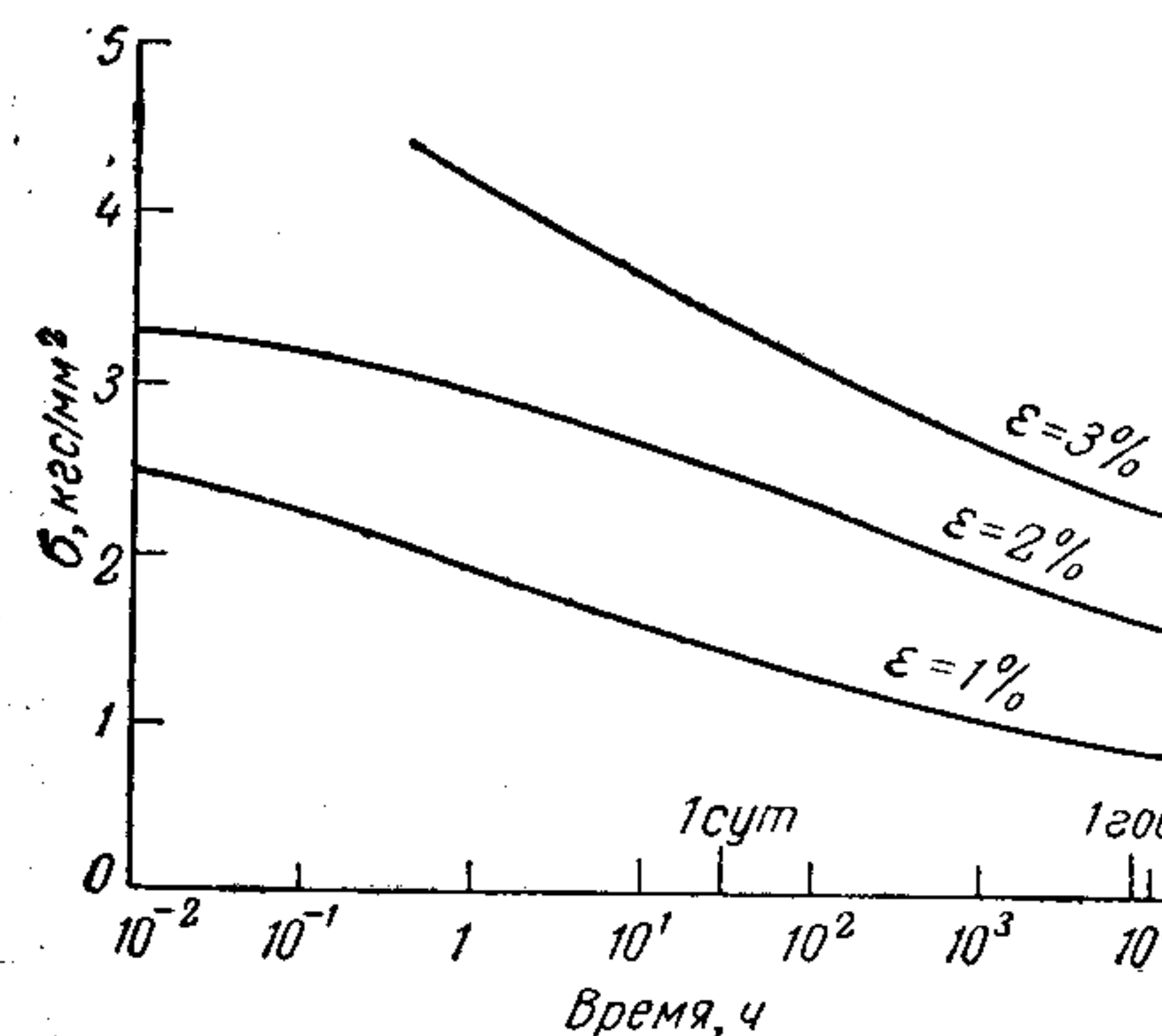


Рис. 1.41. Релаксация напряжений в полиформальдегиде при 20 °С [69].

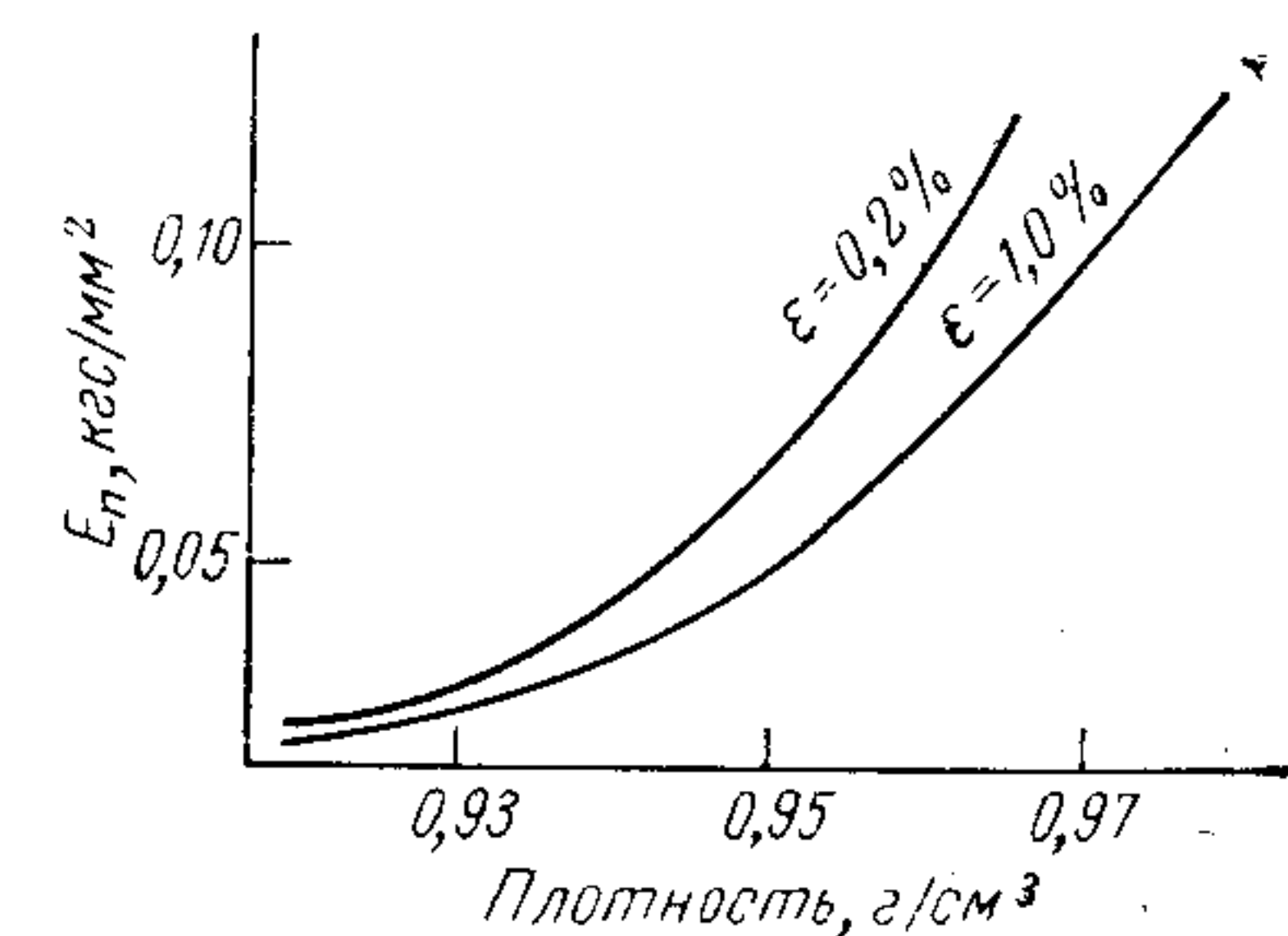


Рис. 1.42. Зависимость модуля ползучести полиэтилена от плотности при 20 °С [69].

статической нагрузке и температуре. Потеря работоспособности термопластичными полимерами в температурном интервале эксплуатации может быть обусловлена достижением допустимой деформации (деформационная долговечность) или разрушением материала (прочностная долговечность).

Деформационная долговечность при ползучести оценивается долговечностью формы (t_{ϕ}) [51, с. 403—410], которая обычно связана с началом III зоны на кривой ползучести (рис. I.28). Величина t_{ϕ} связана с напряжением и температурой таким же экспоненциальным уравнением, как и время релаксации [уравнение (25)]:

$$t_{\phi} = t_0 e^{\frac{E_0 - \gamma' \sigma}{RT}} \quad (26)$$

где t_0 — предэкспоненциальный множитель; E_0 — энергия активации процесса ползучести; γ' — коэффициент.

В табл. I.6 приведены параметры этого уравнения для аморфных термопластичных полимеров I группы. Для кристаллических термопластичных полимеров параметры этого уравнения, особенно U_0 и γ' , являются функцией прикладываемого напряжения и изменяются во времени при действии нагрузки.

Таблица I.6. Параметры уравнений (24) и (26) при растяжении аморфных полимеров в стеклообразном состоянии [71]

Полимер	E_0	E'_0	γ_p	γ'	t_0	t_0
	ккал/моль				с	
Полистирол	55	188	5,0	48	10^{-13}	10^{-2}
Полиметилметакрилат	57	150	2,6	20,2	10^{-13}	10^{-5}
Поликарбонат	—	315	—	31	—	—
Поливинилхлорид	32	185	—	14	10^{-13}	10^{-13}

Деформационная долговечность при определении релаксации напряжений оценивается интервалом времени t_p , в течение которого релаксирующее напряжение остается выше некоторого допустимого значения, или критическим напряжением $\sigma_{кр}$, которое способен выдержать материал в течение заданного промежутка времени при заданной температуре [51, с. 405]. Значение t_p аналогично по смыслу долговечности формы и также экспоненциально зависит от начального напряжения и температуры. Критическое напряжение — это фактически предел текучести при длительно действующем нагружении. Критическое напряжение для термопластичных полимеров в интервале их эксплуатации уменьшается практически пропорционально снижению температуры, как показано на рис. I.43 на примере полиметилметакрилата и поликарбоната.

Критическая температура, при которой t_{ϕ} или $\sigma_{кр}$ стремятся к нулю, характеризует длительную теплостойкость полимеров, которая в общем случае значительно ниже стандартной.

Потеря деформационной устойчивости конструкционными термопластичными полимерами при длительно нагружении обуславливается протеканием различных процессов, связанных с нарастанием

деформаций без потери сплошности материала, — развитием вынужденно-эластических деформаций, образованием «шейки», «трещин серебра» или пустот в материале [13, т. 7, с. 292]. На рис. I.44 (кривые 1—4) на примере поливинилхлорида при комнатной температуре показана зависимость напряжения, вызывающего соответственно начало образования «трещин серебра», достижение 3%-ной деформации, образование микропустот и образование «шейки» от длительности действия статической нагрузки.

Прочностная долговечность характеризуется интервалом времени от начала приложения нагрузки до разрушения при заданном

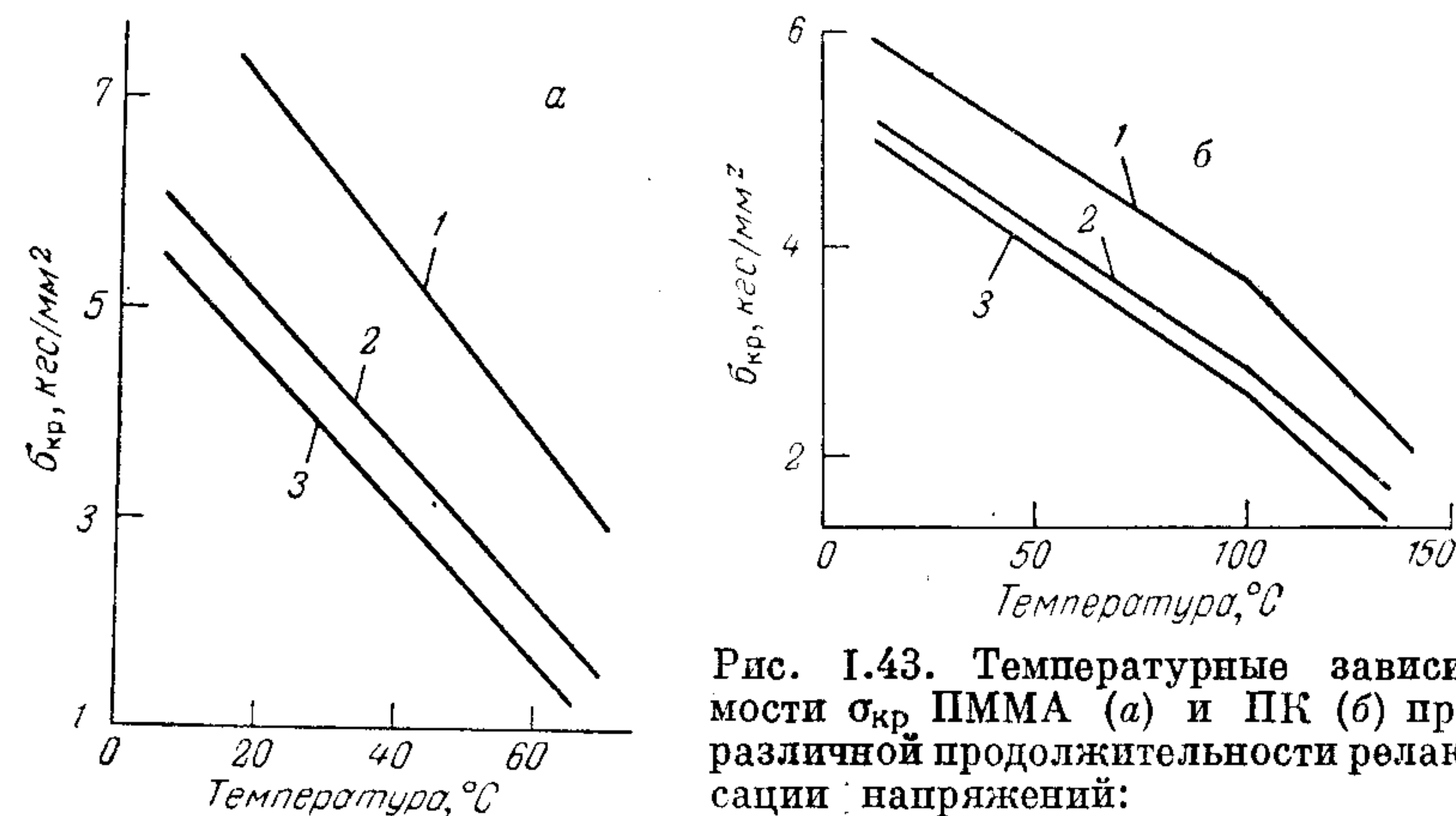


Рис. I.43. Температурные зависимости $\sigma_{кр}$ ПММА (а) и ПК (б) при различной продолжительности релаксации напряжений: 1 — 1 мин; 2 — 1 ч; 3 — ∞ [51, с. 419].

напряжению и температуре. Она связана с напряжением и температурой уравнением (24). Экспериментально найденные параметры этого уравнения для некоторых аморфных термопластов приведены в табл. I.6. Для кристаллических термопластов эти параметры являются функциями условий нагружения, что затрудняет применение уравнения для характеристики их прочностной долговечности.

Усталостная прочность. Значительно более сложны по сравнению с оценкой длительной статической прочности проблемы оценки длительной прочности термопластов при циклических нагрузках [67, с. 55; 72]. Многократное нагружение является одним из наиболее распространенных видов нагружения, характерных для работы различных изделий из термопластов, — зубьев шестерен, лопаток насосов, фрикционных узлов и т. п.

Показателями прочности при циклическом нагружении служат усталостная прочность σ_y , т. е. максимальное напряжение, при котором материал разрушается при заданном числе циклов нагружения; усталостная выносливость N_y — число циклов заданной нагрузки до разрушения; усталостная долговечность t_y — длительность эксплуатации до разрушения при заданной частоте нагружения.

В табл. I.7 приведены значения разрушающего напряжения термопластичных полимеров при стандартных кратковременных испытаниях и усталостной прочности при числе циклов нагружения $N = 10^7$. Эти данные показывают, что большинство термопластичных полимеров имеют чрезвычайно низкий коэффициент усталости K , характеризующий отношение усталостной прочности к разрушающему напряжению при кратковременном разрушении и являющийся критерием стойкости к усталости. Исключение составляет полиформальдегид.

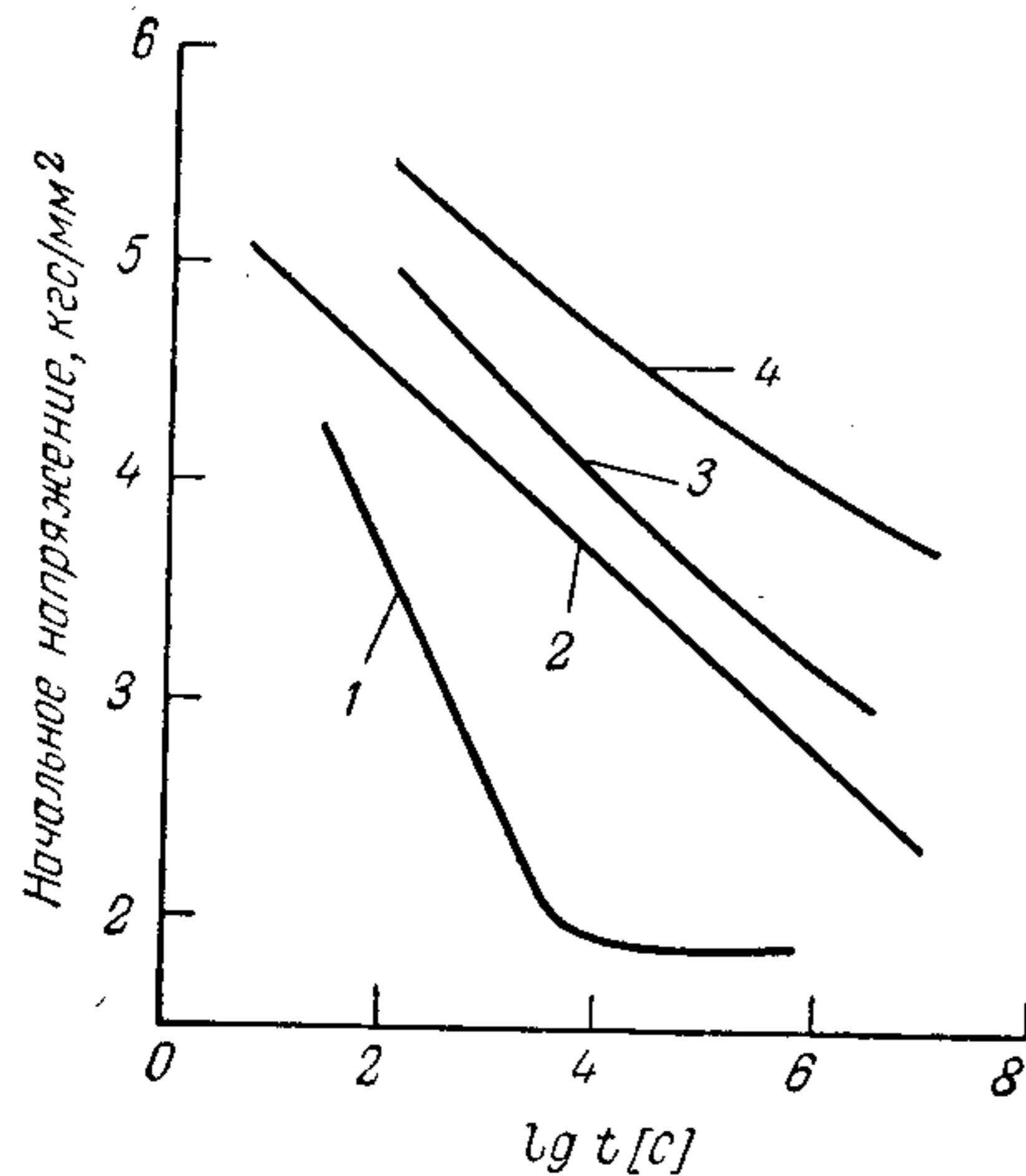


Рис. I.44. Зависимость напряжения, соответствующего появлению в ПВХ трещин «серебра» (1), 3%-ной деформации (2), микропустот (3) и «шейки» (4) от продолжительности действия статической нагрузки [13, т. 7, с. 292—361].

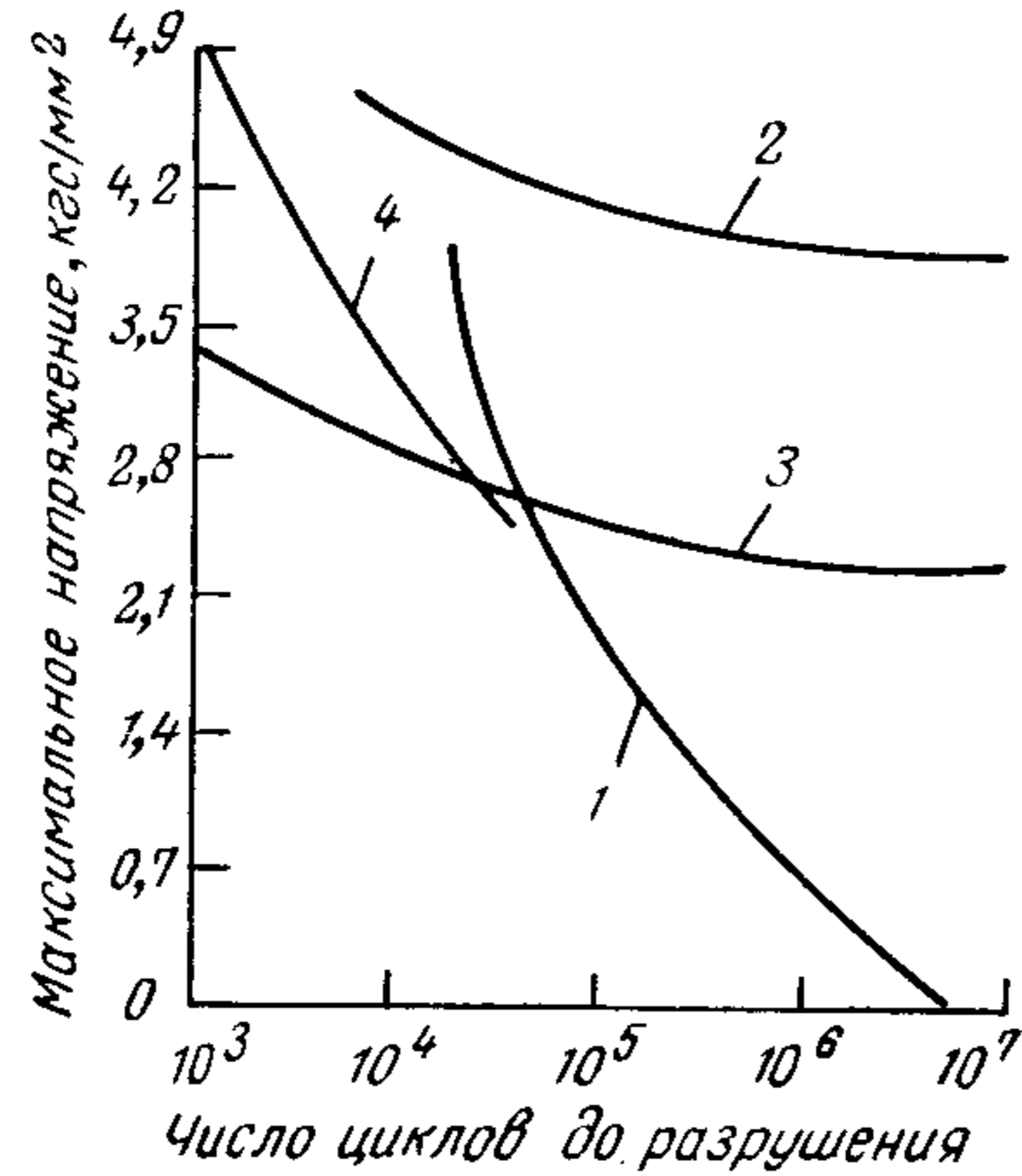


Рис. I.45. Усталостные кривые при растяжении [68]: 1 — ПК (1800 циклов/мин); 2 — ПФ (1800 циклов/мин); 3 — ПА-6 (1200 циклов/мин); 4 — ПС (3 000 циклов/мин).

На рис. I.45 приведены усталостные кривые для ряда термопластов в координатах $\sigma_y - \lg N$, которые свидетельствуют о практически линейном снижении усталостной прочности с увеличением числа циклов. Трудности теоретической или хотя бы обобщенной оценки усталостной прочности термопластичных полимеров обусловлены протеканием релаксационных процессов при их деформировании в течение каждого цикла нагружения. Решающее влияние на поведение полимера может оказывать разогрев материала вследствие механических потерь, особенно опасный для термопластичных полимеров из-за резко выраженной температурной зависимости скорости процессов их деформирования и разрушения. Количество тепла, способного выделиться в материале за единицу времени при циклическом нагружении, пропорционально нагрузке, деформации и показателю механических потерь. Например, при гармонической нагрузке

$$Q = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \varphi \quad (27)$$

где σ_0 , ε_0 — соответственно амплитуды напряжения и деформирования; φ — угол сдвига фаз между напряжением и деформацией, равный $90^\circ - \delta$ (δ — фактор механических потерь).

Таблица I.7. Соотношение кратковременной и усталостной прочности (число циклов 10^7) термопластичных полимеров при 20°C [67, с. 61]

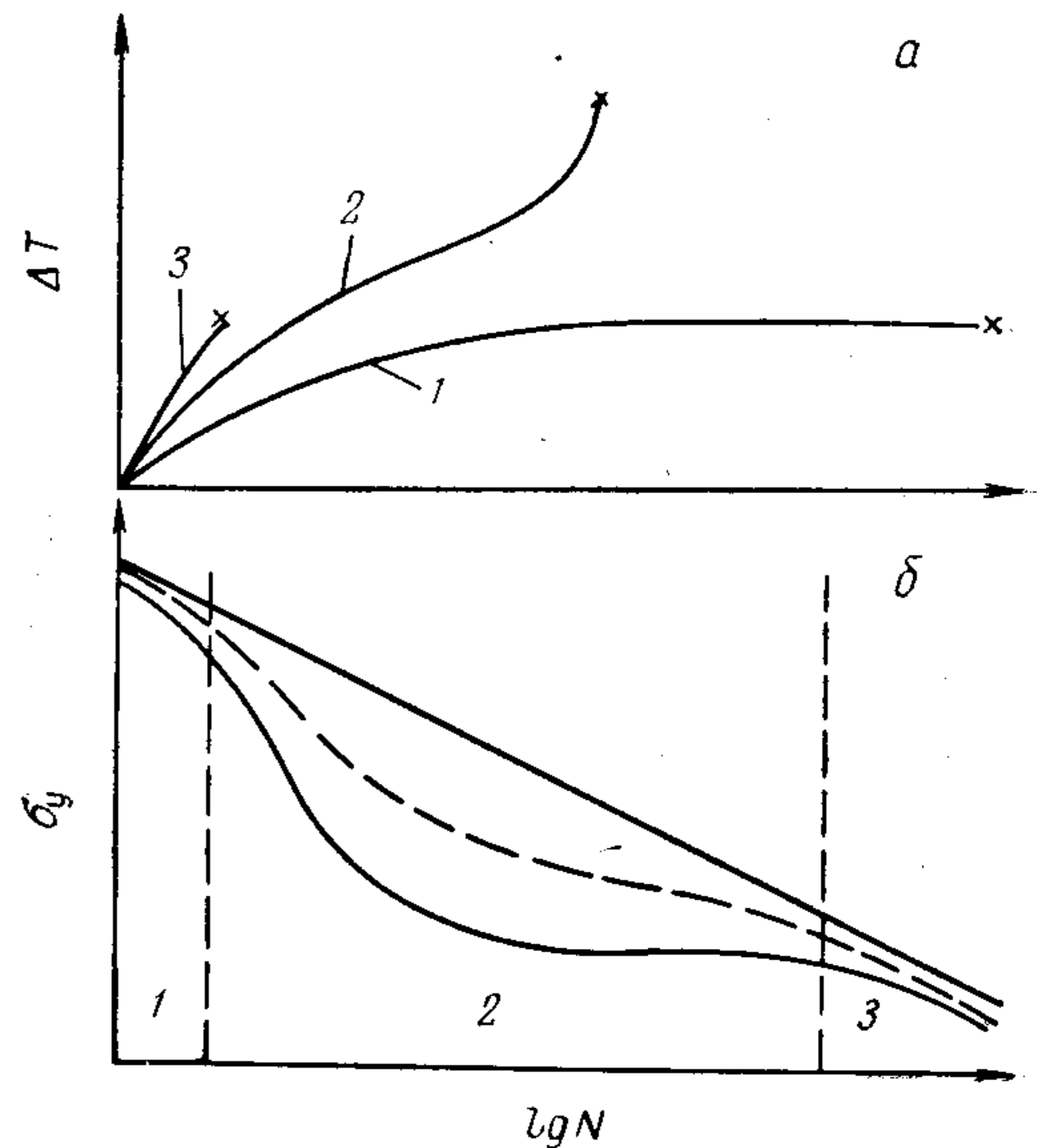
Полимер	Условия испытаний		Усталостная прочность, σ_y , кгс/мм ² *	Кратковременная прочность, σ_p , кгс/мм ²	Коэффициент усталости $K = (\sigma_y/\sigma_p) \cdot 100\%$
	способ испытания *	частота приложения нагрузки, цикл/мин			
Полистирол	1	6000	0,5	7	7,1
Полиметилметакрилат	1	3450	1,45	10	14,4
Поливинилхлорид	1	6000	0,79	11	7,1
Поликарбонат	1	1800	0,7	8	8,8
Полиамид 6	2	2840	0,65	9	7,2
Полиформальдегид	3	1800	3,5	7	50,0
Полиэтилен					
низкой плотности	1	6000	0,47	2,25	23,0
высокой плотности	1	600	0,32	4,8	6,6

* 1 — изгиб при кручении в двух опорах, 2 — изгиб при кручении консольно закрепленного образца, 3 — попеременное растяжение — сжатие.

Фактор механических потерь является функцией температуры, и его температурная зависимость представляет собой кривую с максимумами в области переходов (см. рис. I.2—I.5). Кроме того, δ является также функцией σ_0 и ε_0 . Если при этом еще учесть, что разогрев материала в реальных условиях нагружения определяется соотношением тепловыделения и теплоотдачи в окружающую среду, становится очевидным, сколь трудно контролировать влияние этого фактора на усталостную прочность полимеров.

Рис. I.46. Кинетика разогрева термопластов при циклических нагрузках (а) и соответствующие участки усталостных кривых (б) [72]:

1 — стационарный разогрев и механическое разрушение; 2 — самоускоряющийся разогрев и потеря жесткости; 3 — нестационарный разогрев и механическое разрушение.



На рис. I.46 схематически показана кинетика разогрева термопластичных полимеров и соответствующие усталостные кривые [72]. При циклическом нагружении возможны три режима разогрева — стационарный (кривая 1) и два нестационарных (кривые 2 и 3). Режим 1 соответствует высокой усталостной выносливости материала и редко встречается в случае термопластичных полимеров. Большинство термопластичных полимеров после достижения некоторого критического разогрева продолжают нагреваться с самоускорением до потери жесткости или прочности (режим 2). Нестационарный режим 3 соответствует малоциклового нагружению с напряжением, близким к разрушающему в статических условиях.

По способности к разогреву при циклическом нагружении важнейшие термопластичные полимеры делят на два типа: сильно разогревающиеся — полимеры II и III групп (полиамиды, полиформальдегид, полиолефины и др.) и слабо разогревающиеся — полимеры I группы (полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат, полисульфон).

При отсутствии разогрева или малом его значении решающее влияние на усталостную выносливость и долговечность оказывает величина нагрузки (деформации) и соотношение продолжительности однократного действия нагрузки (периода нагружения) и скорости протекания релаксационных процессов деформирования и разрушения полимера. Для расчета долговечности термопластичных полимеров при знакопеременных нагрузках часто используется критерий Бейли, модифицированный с учетом уравнения Журкова [51, 73]:

$$\int_0^{t_{np}} \frac{dt}{t_0 e^{\frac{E_0 - \gamma_p \sigma(t)}{RT}}} \quad (28)$$

где t_{np} — время до разрушения; $\sigma(t)$ — закон изменения напряжения.

ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Трение и сопровождающий его фрикционный износ являются сложными процессами, протекающими на поверхностях двух тел, контактирующих друг с другом под действием нормальной силы и перемещающихся друг относительно друга под действием тангенциальной силы [13, т. I, с. 7—75; 74, 75]. Эти процессы играют значительную роль при эксплуатации термопластичных полимеров, особенно в качестве подшипников, шестерен и т. п. Фрикционные свойства термопластов определяются не только природой полимера и условиями нагружения, но и многими другими, часто трудно контролируемые факторами — условиями контакта трущихся поверхностей (шероховатость, вид и количество смазки), кинетикой (время покоя, скорость движения) и кинематикой (скольжение, качение) трущихся тел, продолжительностью контакта, способом отвода продуктов износа, температурой в зоне контакта и способом

отвода тепла, условиями окружающей среды. Поэтому результаты испытаний фрикционных свойств имеют практическое значение только при точно указанном режиме испытаний.

Коэффициент трения. В табл. I.8 приведены значения коэффициентов сухого трения термопластов по различным контртелам. Наименьшим коэффициентом трения среди всех термопластов обладает политетрафторэтилен, за которым следуют полиформальдегид, полиамиды, полиолефины. Наибольший коэффициент трения характерен для термопластичных полимеров, эксплуатируемых ниже T_c .

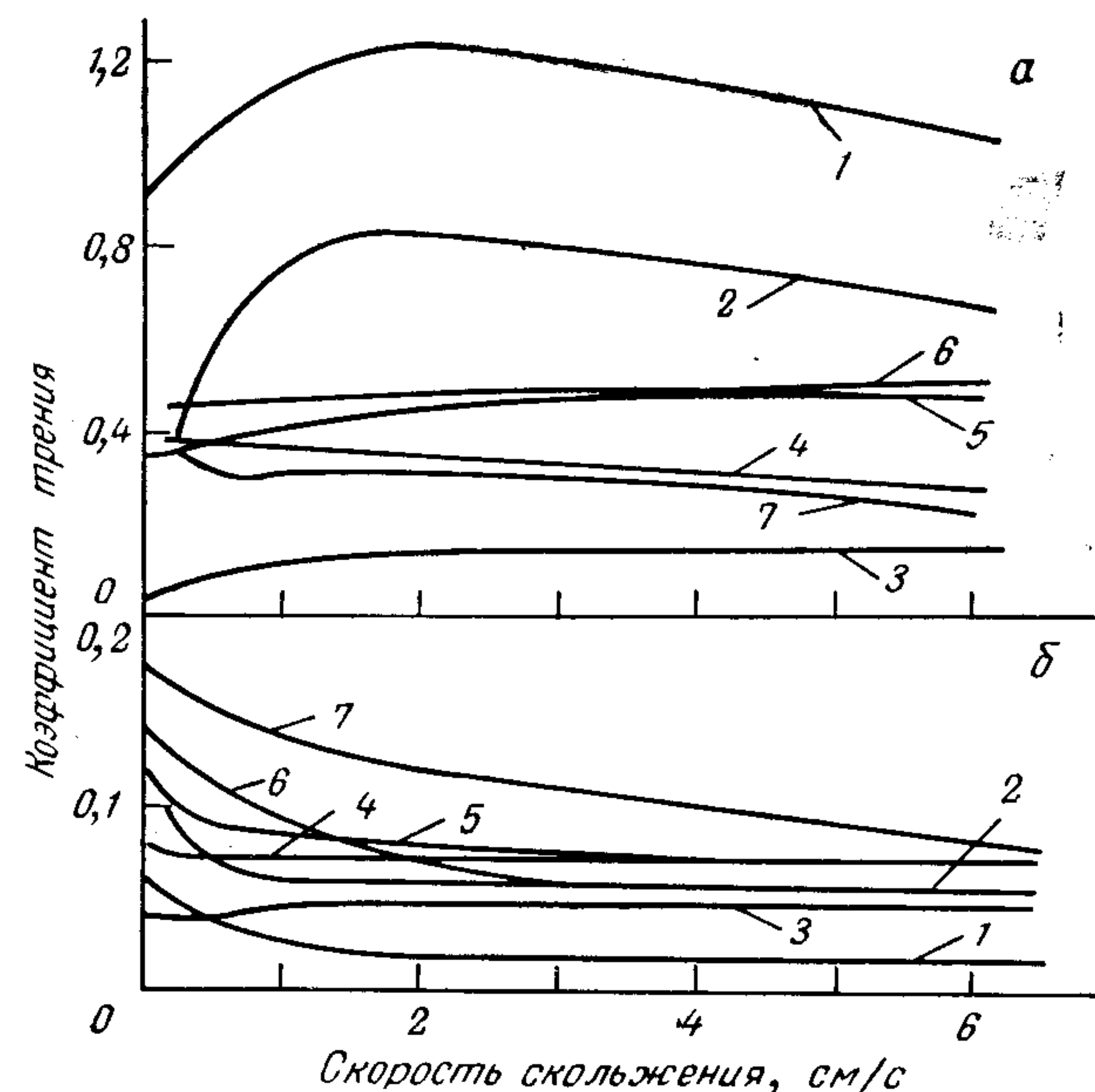


Рис. I.47. Зависимость коэффициента трения от вида смазки и скорости скольжения [67, с. 78]:

а — смазка дистиллированной водой; б — смазка маслом; 1 — ПЭ н. п.; 2 — ПЭ в. п.; 3 — ПТФЭ; 4 — ПА-6; 5 — ПС; 6 — ПВХ; 7 — ПММА.

особенно при трении полимера по полимеру. Большое влияние на коэффициент трения оказывает характер обработки поверхности трущегося тела и контртела (табл. I.9), а также тип смазки и скорость скольжения (рис. I.47). При этом трудно установить однозначные зависимости. Масло обычно снижает коэффициент трения, вода оказывает более сложное действие [67, с. 73]. Большое значение имеют условия теплоотвода и температура контактирующих поверхностей, поскольку с повышением температуры коэффициент трения термопластов обычно возрастает, и тем более резко, чем ниже T_c или $T_{пл}$ полимера. Коэффициент трения политетрафторэтилена практически не изменяется в области температур от 20 до 200 °С.

Износостойкость характеризует устойчивость материала к разрушению поверхностного слоя. Помимо фрикционного (адгезионного)

Таблица 1.8. Коэффициенты сухого трения термопластичных полимеров [67, с. 75; 75]

Полимер	Коэффициент трения		
	полимера по полимеру	полимера по стали	стали по полимеру
Полистирол	0,40—0,50	0,40—0,50	0,40—0,50
Полиметилметакрилат	0,40—0,60	0,50	0,45—0,50
Поливинилхлорид	0,40—0,45	0,35—0,40	0,40—0,45
Полисульфон	0,67	0,40	—
Полифениленоксид	0,35	—	—
Полиамид 6	0,30—0,40	0,07—0,10	—
Полиформальдегид	—	0,10—0,30	—
Политетрафторэтилен	0,04	0,04	0,1
Полиэтилен			
низкой плотности	0,25	0,25	1,0
высокой плотности	0,25	0,25	0,70

Таблица 1.9. Влияние характера обработки поверхности на коэффициент трения полиэтилена по контртелу [67, с. 87]

Контртело	Контртело неподвижно		Контртело подвижно		
	полированная поверхность контртела	механически обработанная поверхность ПЭ	полированная поверхность контртела	механически обработанная поверхность контртела	проглавленная поверхность контртела
Полиэтилен	0,45	0,45	0,45	0,46	—
Полиметилметакрилат	0,64	0,57	0,34	0,41	—
Поливинилхлорид	0,38	0,41	0,39	0,36	—
Алюминий	0,24	—	0,21	0,32	0,43
Олово катаное	0,39	—	—	—	—
Сталь	—	—	0,18	0,20	0,30
Латунь	—	—	0,23	0,23	0,23

износа различают также эрозионный или абразивный износ, как результат воздействия дисперсных твердых или жидких частиц на поверхность материала [67, с. 81]. Большое значение при этом имеет поверхностная усталость, аналогичная объемной усталости при многократных циклических нагрузках. При действии на материал агрессивных сред возможен также коррозионный износ. Для оценки износостойкости термопластичных полимеров используются стандартные методы. Наиболее часто используется метод истирания по поверхности контртела с острыми выступами, например по абразивной шкурке (ГОСТ 11012—69), скорость движения по шкурке

30 см/с [66]. При этом происходит микрорезание материала и износ прямо пропорционален удельному давлению на материал. Часто износостойкость оценивают эффектом истирания по поверхности с тупыми выступами — по металлической сетке. Износ при этом обусловлен главным образом усталостными явлениями и связан с удельным давлением на материал степенной функцией [76]. В обоих случаях износ оценивается уменьшением линейных размеров или объема, приходящихся на единицу пути трения.

Эрозионный износ оценивается уменьшением объема при действии на материал дисперсного абразива с различным углом падения на испытываемую поверхность.

В табл. 1.10 приведены данные об износе ряда полимеров: при трении по абразивной шкурке и металлической сетке по стандартным методикам и при действии дисперсного абразива. Износостойкость термопластов коррелирует с поверхностной твердостью, ударной вязкостью и усталостной прочностью. Наиболее высокой износостойкостью обладают полиамиды. Данные об износе, полученные по стандартным методикам, обычно служат только для сравнительной оценки материалов. Во всех иных случаях необходимо оценивать износостойкость в условиях, полностью соответствующих условиям эксплуатации.

Таблица 1.10. Износостойкость полимеров [67, с. 87; 76]

Полимер	Трение по наждачному корундовому полотну* k_1	Трение по металлической сетке**		В контакте с дисперсным абразивом — окисью алюминия (дисперсность № 16), мм ³
		k_2	α	
Полистирол	620	$1,5 \cdot 10^6$	1,2	—
Полиметилметакрилат	—	—	—	334
Поливинилхлорид	262	$4,9 \cdot 10^4$	1,6	1074
Полиамид 6	100	1,0	1,5	221—260
Политетрафторэтилен	550	$1,7 \cdot 10^4$	1,2	342,5
Полиэтилен низкой плотности	242	$2,7 \cdot 10^4$	2,1	1018,0

* $I = k_1 P$ (I — износ, P — нагрузка)

** $I = k_2 P^\alpha$

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Плотность и теплофизические свойства

В табл. 1.11 приведены данные, характеризующие плотность и теплофизические свойства важнейших термопластичных полимеров при нормальной температуре [2—19; 67—69].

Низкая плотность, близкая к единице (исключение составляют только политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен) и высокий коэффициент линейного расширения α являются важными особенностями термопластов. Плотность и α термопластичных полимеров

Таблица I.11. Плотность и теплофизические свойства термопластичных полимеров при 20 °С

Группа	Полимер	Плотность, г/см ³	Термический коэффициент линейного расширения (1/°С) · 10 ⁴	Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·°С)	Удельная теплоемкость ккал/(г·°С)
I	Полистирол	1,05—1,08	80—90	0,12	0,32
	Полиметилметакрилат	1,10—1,20	6,9—7,7	0,16—0,18	0,34—0,31
	Поливинилхлорид	1,35—1,43	6,0—9,0	0,15—0,17	0,24—0,63
	Полифениленоксид	1,06	3,0—3,4	0,14	—
	Полисульфон	1,24—1,25	5,6	0,106	0,24
	Поликарбонат	1,20—1,22	6,0—7,0	0,16	0,28
	Полиарилат Д	1,20	—	0,17	0,28
	Фенилон	1,33—1,36	—	—	0,27
II	Полиметилпентен	0,830	1,2	0,12	0,46
	Политрифторхлорэтилен	2,09—2,16	6,9	0,21	0,22
	Полиамид 6	1,13—1,14	8,2—9,7	0,14—0,19	0,40
	Полиамид 6,6	1,14	9,9	0,20	0,30—0,50
	Пентапласт	1,40	2,7—7,9	0,19	0,31
III	Полиэтилен	—	—	—	—
	низкой плотности	0,918—0,935	22—50	0,28	0,50—0,68
	высокой плотности	0,945—0,955	40	0,28	0,55
	Полипропилен	0,90—0,91	11,0—14,0	0,11	0,46
	Полибутен-1	0,912	—	0,14	0,49
	Политетрафторэтилен	2,10—2,30	8,0—25,0	0,21	0,25
Полиформальдегид	1,40—1,42	7,9—8,1	0,20	0,35	

в температурном интервале их эксплуатации зависят от степени кристалличности и физического состояния аморфной фазы. Ниже T_c значение α всех термопластичных полимеров колеблется в интервале $3 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ и не зависит от температуры. При переходе через T_c аморфной фазы α изменяется на величину примерно равную $0,113/T_c$. Следовательно, в температурном интервале $T_{пл} > T > T_c$ α кристаллических полимеров уменьшается с увеличением степени кристалличности. Для полимеров III группы в этом интервале плотность связана со степенью кристалличности $\alpha_{кр}$ эмпирическим уравнением [77]

$$\rho = \rho_{ам} (1 + 0,15\alpha_{кр}) \quad (29)$$

где $\rho_{ам}$ — плотность аморфного вещества, например, для ПФ, равная $1,13 \text{ г/см}^3$, для ПТФЭ — $2,0 \text{ г/см}^3$, ПЭ — $0,855 - 0,887 \text{ г/см}^3$ и для ПП — $0,840 \text{ г/см}^3$.

Для всех термопластичных полимеров характерна низкая теплопроводность — коэффициенты теплопроводности лежат в интервале $0,1 - 0,3 \text{ ккал/(м·ч·}^\circ\text{C)}$ и высокая теплоемкость [78] — удельная теплоемкость колеблется от $0,24$ до $0,68 \text{ кал/(г·}^\circ\text{C)}$ (табл. I.11).

Электрические свойства

Термопластичные полимеры относятся к числу электроизоляционных материалов (диэлектриков). Их электрические свойства [40, 79] определяются полярностью звеньев и в значительно меньшей степени физической структурой и физическим состоянием. Среди основных термопластичных полимеров неполярными являются полиолефины, политетрафторэтилен и полистирол, полярными — все гетероцепные полимеры и карбоцепные с полярными звеньями — полиакрилаты, поливинилхлорид и политрифторхлорэтилен. Полярные термопластичные полимеры в свою очередь можно условно подразделить на слабополярные (полифениленоксид, полисульфон, поликарбонат, полиарилат, пентапласт, политрифторхлорэтилен) и сильнополярные (полиамиды, полиформальдегид, поливинилхлорид, полиметилметакрилат). Важнейшими показателями электрических свойств полимеров являются электрическое сопротивление, электрическая прочность и диэлектрические свойства.

Электрическое сопротивление. Удельное объемное электрическое сопротивление неполярных полимеров составляет $10^{16} - 10^{20}$, полярных — $10^{11} - 10^{16} \text{ Ом·см}$. Показатели электрического сопротивления, приведенные в табл. I.12 на стр. 64, определены в стандартных условиях. Изменение условий испытаний — длительности приложения электрического поля, температуры, влажности среды, возможность прорастания плесени и т. п. может заметно изменить электрическое сопротивление полимеров, особенно поверхностное. Наибольшее влияние оказывает изменение температуры и влажности: с их увеличением электрическое сопротивление полимеров резко снижается. Например, при относительной влажности 10% поверхностное сопротивление полистирола и полиэтилена уменьшается в 100 раз по сравнению с поверхностным сопротивлением в сухой атмосфере. Электрическое сопротивление полярных полимеров еще более чувствительно к влажности, так как их влагоемкость значительно больше.

Электрическая прочность характеризует устойчивость материала к электрическому пробое — катастрофическому падению сопротивления, обычно сопровождающемуся физическим разрушением материала. Электрический пробой — чрезвычайно сложное явление, протекающее вследствие прорыва электронов, возникновения разряда (дуги), разогрева и деструкции полимера и т. п.

Электрическую прочность оценивают пробивным напряжением, приходящимся на единицу толщины материала. Электрическая прочность термопластичных полимеров зависит от многих факторов — геометрической формы изделия или образца, особенно его толщины, продолжительности испытаний, параметров окружающей среды и частоты электрического поля — и в решающей степени определяется электрическим сопротивлением материала, теплофизическими и диэлектрическими показателями и термостойкостью. Показатели электрической прочности полимеров, определенные в стандартных

условиях (см. табл. I.12), являются условными и могут быть использованы только для сопоставления материалов.

Разновидностью электрического пробоя является медленный пробой, при котором на поверхности термопласта образуются токопроводящие каналы (треки) вследствие карбонизации при возникновении местных разрядов. Ниже приведен ряд термопластичных полимеров по возрастанию устойчивости к образованию треков; устойчивость оценена средним значением напряженности (в кВ/мм), при которой на поверхности образуются треки [75, с. 91]:

Полистирол	0,049	Полипропилен	0,073
Полиэтилен	0,054	Полиметилметакрилат	0,118
Полиформальдегид	0,068	Политетрафторэтилен	0,137

Диэлектрические свойства характеризуют поведение изоляционных материалов в переменном электрическом поле и связаны с их емкостным сопротивлением и рассеянием электрической энергии в виде тепла. Диэлектрические свойства термопластичных полимеров определяются их способностью к поляризации и соотношением скорости протекания процессов поляризации и частоты изменения электрического поля. Мерой поляризации служит комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ^* , состоящая из действительной части относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и мнимой компоненты — коэффициента диэлектрических потерь ϵ'' , характеризующего способность к необратимому рассеянию энергии при поляризации. Относительная диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь связаны между собой соотношением $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$, где $\operatorname{tg} \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь. Эту величину чаще всего используют для оценки диэлектрических потерь в полимерах. В термопластичных неполярных полимерах при отсутствии полярных примесей наблюдается только поляризация, связанная с деформацией электронного облака в электрическом поле. Продолжительность этого процесса очень мала (10^{-13} — 10^{-14} с) и практически не зависит от температуры. Поэтому ϵ' неполярных полимеров в диапазоне частот ниже 10^{12} Гц практически не зависит от температуры и частоты переменного поля и близка к n^2 (где n — оптический коэффициент преломления). При частотах порядка 10^{12} — 10^{14} Гц, так называемых сверхвысоких частотах, в неполярных полимерах могут развиваться резонансные потери, что резко изменяет их поведение в электрическом поле.

В табл. I.12 приведены стандартные показатели диэлектрических свойств термопластичных полимеров при 20 °С и частоте 50 Гц. Относительная диэлектрическая проницаемость неполярных термопластичных полимеров (полистирола, политетрафторэтилена и полиолефинов) составляет 2,0—2,7 и мало зависит от температуры и частоты. Тангенс угла диэлектрических потерь этих полимеров теоретически должен стремиться к нулю при любых температуре и частоте.

Очевидно наличием следов низкомолекулярных примесей или продуктов окисления объясняется довольно большое значение $\operatorname{tg} \delta$ неполярных термопластов — до $2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ при 20 °С (см. табл. I.12) и его резкое изменение с изменением температуры материала и частоты поля (рис. I.48).

В полярных полимерах наблюдается не только деформационная, но и ориентационная поляризация, причем основной вклад вносит ориентационная поляризация, связанная с ориентацией постоянных диполей в электрическом поле. Скорость ориентационной поляризации определяется подвижностью диполей, следовательно, этот механизм поляризации носит релаксационный характер. Наличие ориен-

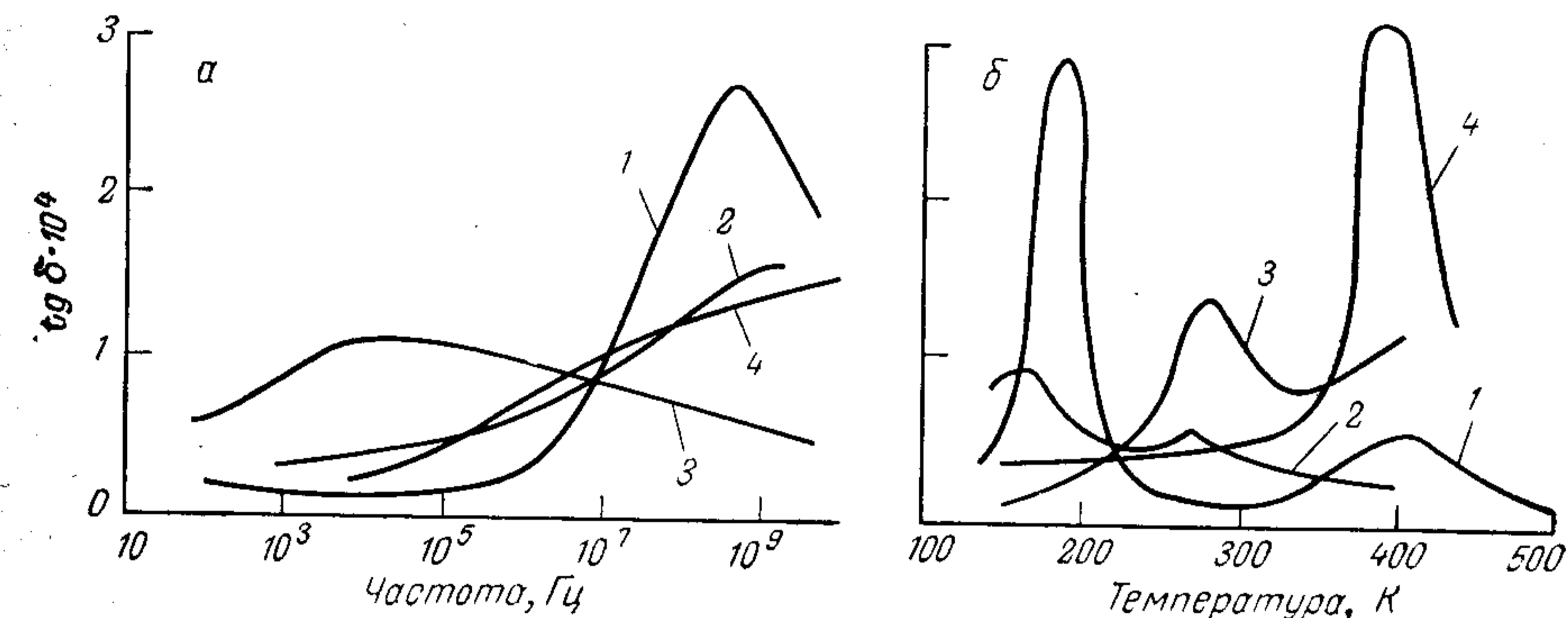


Рис. I.48. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты (а) и температуры (б) неполярных термопластичных полимеров [40, 79]:

1 — ПТФЭ; 2 — ПЭ; 3 — ПП (180 Гц); 4 — ПС (1000 Гц).

тационной поляризации наряду с деформационной повышает значения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ полярных полимеров (см. табл. I.12), а релаксационный характер ориентационной поляризации придает этим показателям резко выраженную зависимость от температуры (физического состояния полимера) и частоты поля (рис. I.49, I.50).

Влияние температуры и частоты на относительную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь полярных полимеров зависит от соотношения скорости ориентационной поляризации и частоты электрического поля. При релаксационных переходах, в результате которых в общую ориентационную поляризацию включаются дополнительные диполи, относительная диэлектрическая проницаемость возрастает скачкообразно, а $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум (рис. I.51).

Наличие в макромолекуле диполей с различным временем релаксации проявляется в нескольких дипольно-релаксационных температурных переходах [40]. Представленные на рис. I.51 схематические, а на рис. I.49 и I.50 экспериментальные температурно-частотные

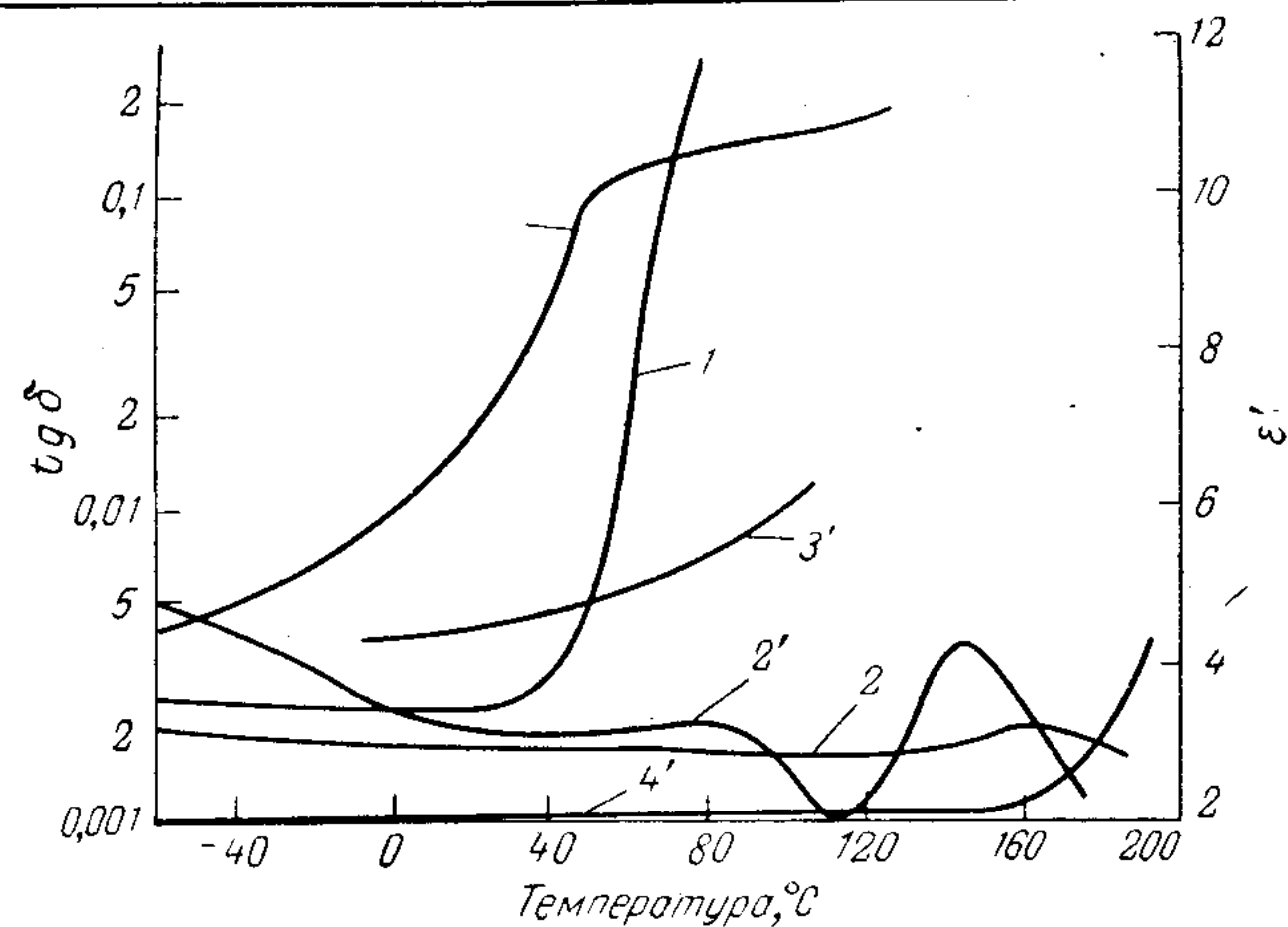


Рис. 1.49. Температурная зависимость диэлектрических свойств полярных термопластичных полимеров [40, 79]:
1, 1' — ПА-6; 2, 2' — ПК; 3' — ПФ; 4' — ПСу (1, 2 — ϵ' , 1'—4' — $\text{tg } \delta$).

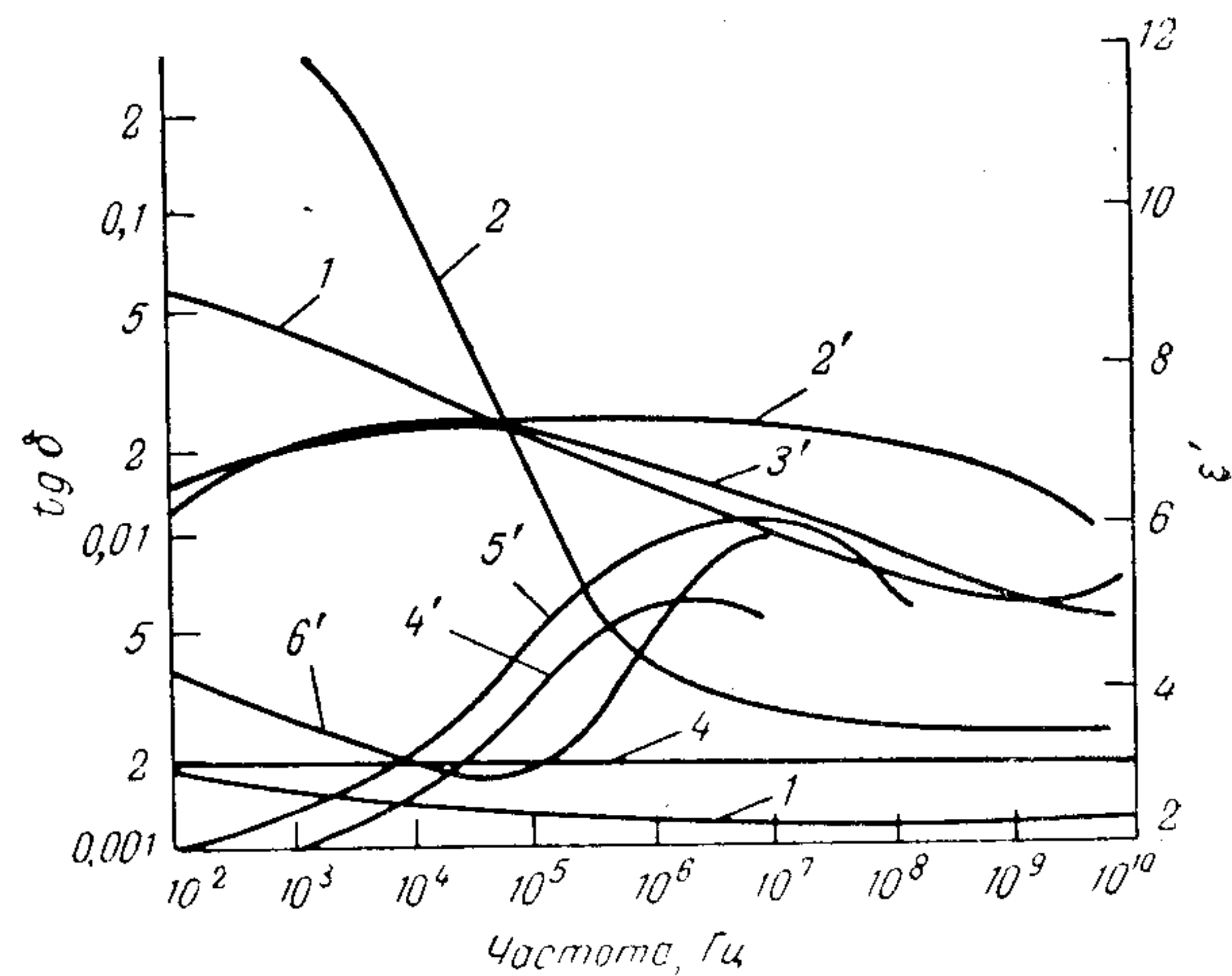


Рис. 1.50. Частотная зависимость диэлектрических свойств полярных термопластичных полимеров [79]:
1, 1' — ПММА; 2, 2' — ПА-6,6; 3' — ПВХ; 4, 4' — ПСу; 5' — ПК; 6' — ПФ (1, 2, 4 — ϵ' , 1'—6' — $\text{tg } \delta$).

зависимости ϵ' и $\text{tg } \delta$ полярных полимеров показывают, что эти зависимости могут коррелировать с динамическим модулем упругости и показателями механических потерь (см. рис. 1.2—1.5). Однако следует помнить о принципиальном различии в действии механического и электрического полей на полимер, а следовательно, о различии тех структурных элементов макромолекул, которые обуславливают появление температурных переходов. В интервале

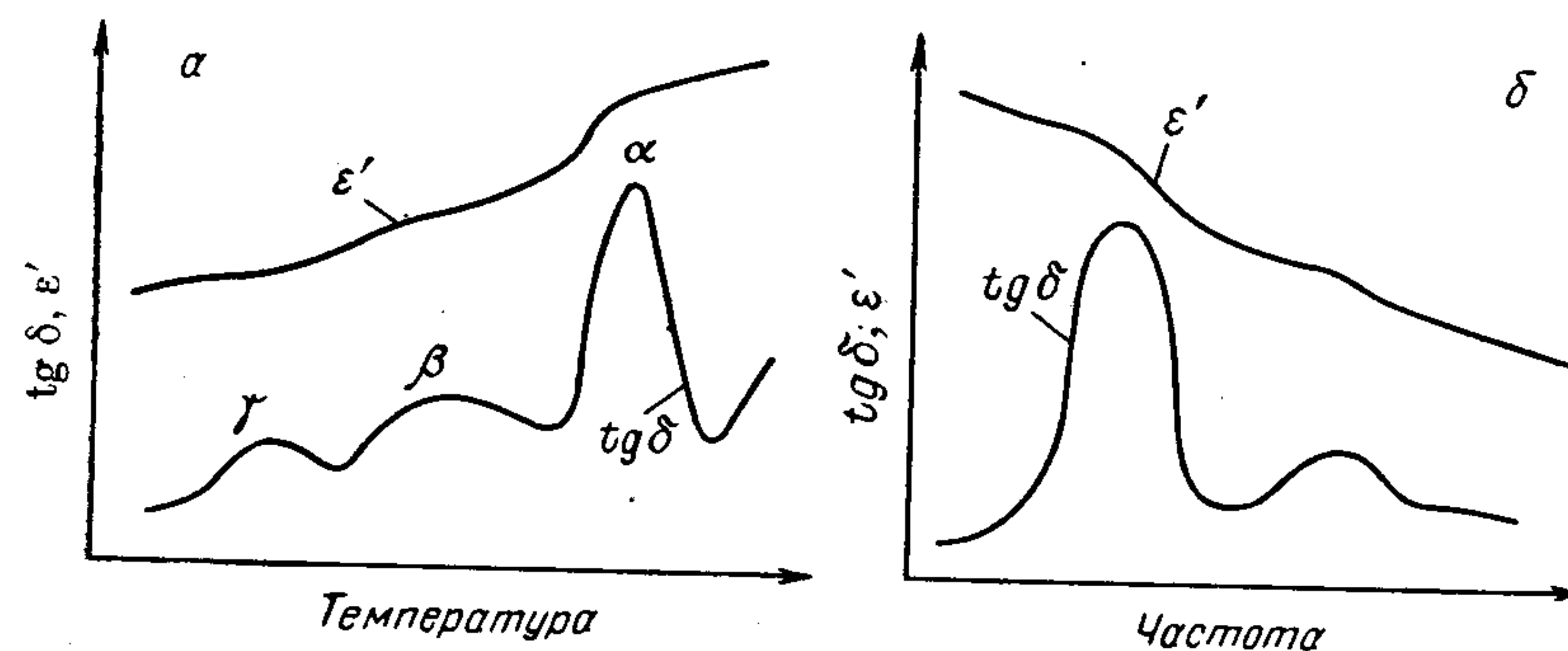


Рис. 1.51. Температурно-частотная зависимость диэлектрических свойств полярных термопластичных полимеров.

обычных температур и частот в наибольшей степени изменяются значения ϵ' и $\text{tg } \delta$ сильно полярных термопластичных полимеров — алифатических полиамидов и полярных карбоцепных полимеров.

Оптические свойства [80]

Аморфные термопластичные полимеры в стеклообразном состоянии при отсутствии остаточных напряжений, анизотропии структуры и посторонних примесей, оставшихся после синтеза (эмульгаторов, остатков катализаторов и т. п.), являются оптически гомогенными материалами с достаточно высокой светопрозрачностью и высоким коэффициентом преломления [80] (см. табл. 1.12). Особое место среди них занимают полиметилметакрилат и другие полиакрилаты, получаемые полимеризацией в блоке и широко используемые в качестве органических стекол, а в последнее время — поликарбонаты. Большинство термопластичных, особенно кристаллических полимеров, привитых и блок-сополимеров и их смесей, являются многофазными системами с различными коэффициентами преломления фаз. Увеличить их прозрачность можно двумя путями: уменьшением размера частиц одной из фаз, например кристаллической, ниже длины волны видимого света или сближением коэффициентов преломления фаз (см. гл. IV).

Таблица 1.12. Электрические и оптические свойства термопластичных полимеров при 20 °С [2—19, 67—69]

Полимеры	Электрические свойства				Оптические свойства	
	удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	электрическая прочность, кВ/мм	диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	коэффициент преломления	светопрозрачность, %
Неполярные						
полиэтилен	1017—1019	28—36	2,1—2,4	$2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$	1,5	—
полипропилен	1016—1017	28—40	2,0—2,2	$2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$	1,49—1,50	—
полибутен-1	1017	25—34	2,20	$3 \cdot 10^{-4}$	1,49	—
полиметилпентен	1016	26—38	2,12	$2 \cdot 10^{-4}$	1,50	—
политетрафторэтилен	1017—1020	25—27	2,0	$2 \cdot 10^{-4}$	1,39—1,43	—
полистирол	1017	20—25	2,5—2,7	$2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-4}$	1,58—1,60	0—93
Слабополярные						
полифениленоксид	1017	17—18	2,5—2,6	$3 \cdot 10^{-4}$ — $9 \cdot 10^{-4}$	1,60	—
полисульфон	1016	19	3,14	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—
поликарбонат	1016	16—35	3,17	$3 \cdot 10^{-4}$ — $9 \cdot 10^{-4}$	—	—
полиарилат	1015—1016	—	3,17	$1,8 \cdot 10^{-2}$	—	—
политрифторхлорэтилен	1018	13—15	2,6—3,0	$2 \cdot 10^{-3}$	1,43	80—92
пентапласт	1018	13—15	2,6—3,0	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—
Сильнополярные						
поливинилхлорид	1015—1017	45	3,24	$2 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^{-2}$	1,54—1,56	0—87
полиметилметакрилат	1014—1015	16—20	3,5—4,5	$5 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^{-2}$	1,49	90—92
полиамид 6	1013—1015	16—19	4,5—11,5	$3 \cdot 10^{-2}$ — $7 \cdot 10^{-2}$	1,54	—
полиамид 6,6	1013	15—16	4,1—7,6	$3 \cdot 10^{-2}$ — $9 \cdot 10^{-2}$	1,53	—
полиформальдегид	1013—1014	20—23	3,3—3,7	$1 \cdot 10^{-2}$ — $4,5 \cdot 10^{-3}$	—	—

СТОЙКОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Изделия из термопластичных полимеров и термопластов на их основе в условиях хранения и эксплуатации наряду с механическим нагружением подвергаются многообразному действию среды — окружающих веществ, тепла и излучений [81—83].

Действие окружающей среды — воздуха, влаги, специальных или агрессивных сред: газообразных (озона, двуокиси азота и серы и т. п.) или жидких (масел, гидромоторных жидкостей, смазок, топлив, концентрированных кислот и щелочей, окислительно-восстановительных сред, поверхностно-активных веществ (ПАВ), растворов солей и др.) может осуществляться по поверхности или в объеме полимера.

При поверхностном контакте окружающей среды с полимером, подвергающемся также действию внешних сил или остаточных напряжений, в нем часто происходит поверхностное растрескивание, облегчающее статическое и динамическое усталостное разрушение. В зависимости от характера воздействия различают поверхностное растрескивание под действием ПАВ [84], коррозионное растрескивание под действием агрессивных сред [83], растрескивание под действием растворителей или их паров, окислительное растрескивание и т. п. [13, т. 7, с. 261—291].

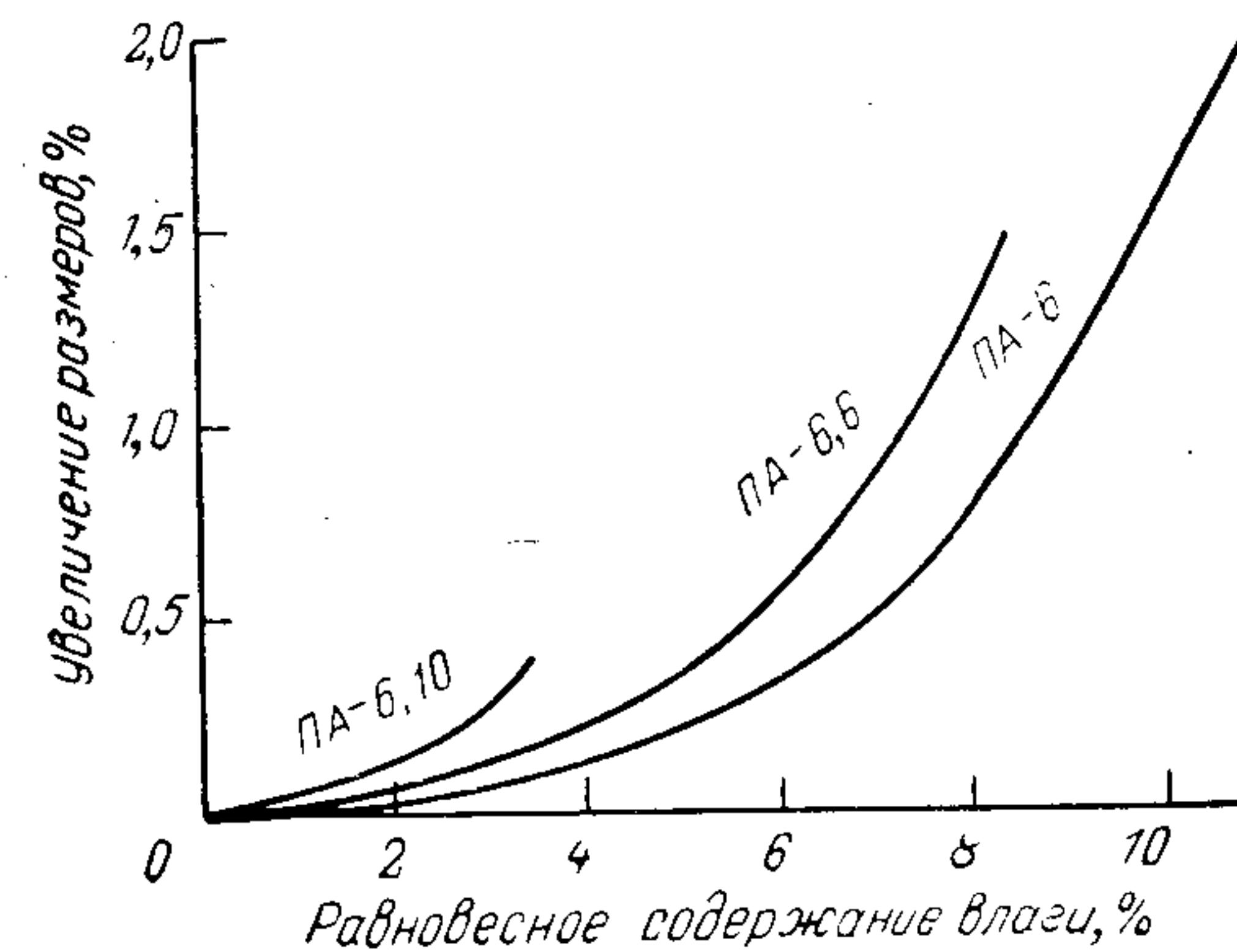


Рис. 1.52. Изменение линейных размеров полиамидов в зависимости от равновесного содержания влаги [85].

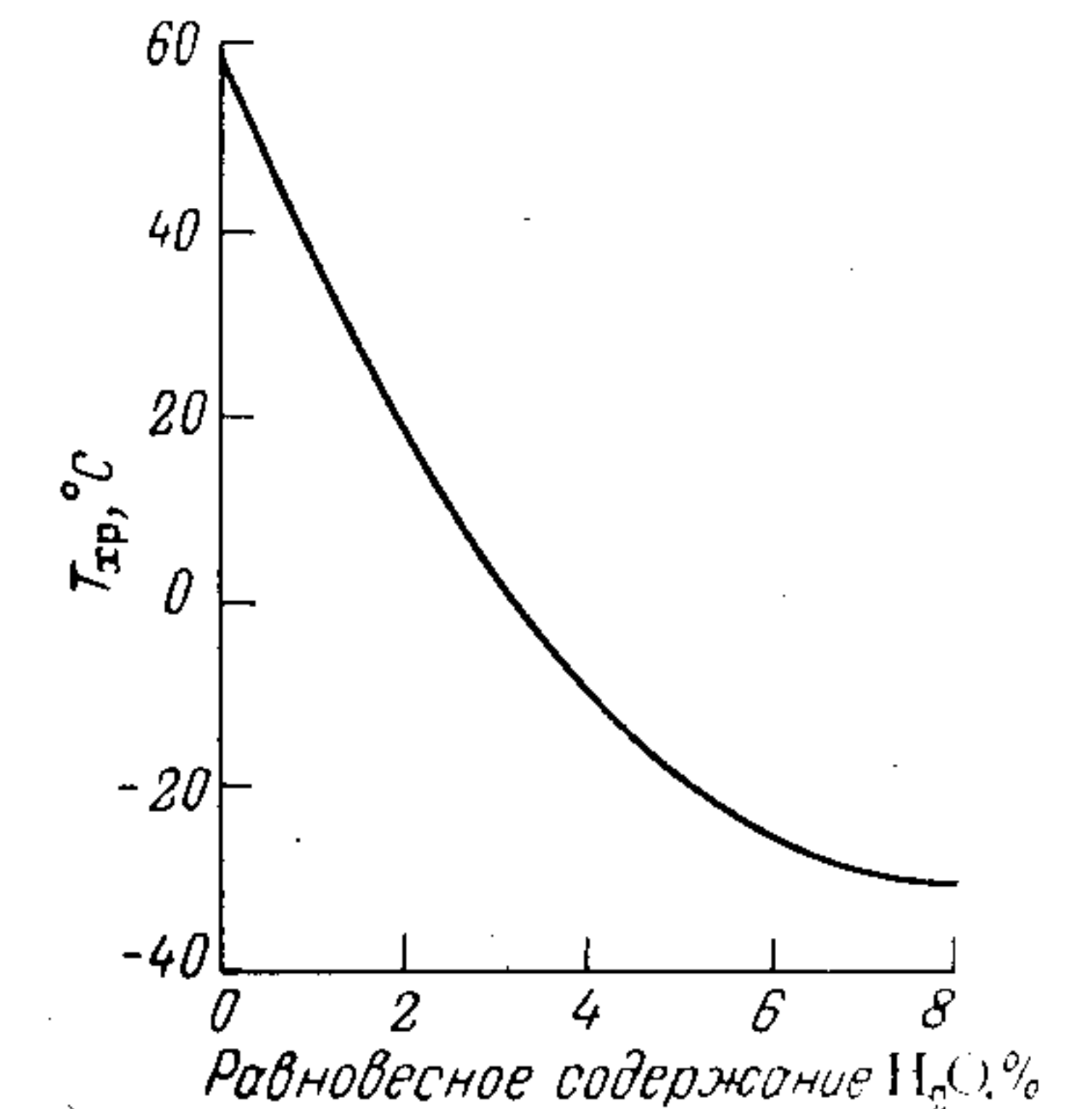


Рис. 1.53. Зависимость температуры хрупкости ПА-6,6 ($T_{хр}$ — температура, при которой ударная вязкость равна $5 \text{ кгс} \cdot \text{см} / \text{см}^2$) от равновесного содержания влаги [85].

При действии веществ, находящихся в окружающей среде, на термопластичные полимеры всегда возможна их объемная сорбция. Если сорбция не сопровождается химическими реакциями или растрескиванием, сорбируемые вещества оказывают пластифицирующее действие, которое проявляется в снижении жесткости и теплостойкости, а также увеличивают объем полимера в результате набухания.

В обычных условиях эксплуатации большое влияние на поведение термопластичных полимеров оказывают влага и кислород воздуха. Сорбция влаги (влагопоглощение), особенно сильнополярными полимерами (полиэфирами, полиамидами), может резко изменять их объем и физико-механические свойства. На рис. 1.52 и 1.53 показано влияние сорбированной влаги на размеры алифатических полиамидов и T_c аморфной фазы [85].

Скорость переноса кислорода в термопластичных полимерах оказывает важное влияние на скорость окислительных процессов [82].

В табл. 1.13 собраны данные, характеризующие способность термопластичных полимеров поглощать влагу и скорость переноса влаги и кислорода в них.

Таблица I.14. Стойкость термопластичных полимеров к действию агрессивных сред и органических растворителей [82, с. 272]

Полимер	Кислоты			Щелочи		Углеводороды			Спирты	Кетоны	Эфиры
	слабые	сильные	окислители	слабые	сильные	алифатические	ароматические	галогидсодержащие			
Полистирол	ос	с-ос	ус-н	ос	ос	ус	ос	р	ос	н-р	р
Полиметилметакрилат	ос	ус	р	ос	ус	с	р	р	ос	р	р
Поливинилхлорид	с-ос	с-ос	ус	с-ос	с-ос	с-ос	ус	ус	ос	н-р	н-р
Поликарбонат	ос	с	ус	ус	ус-н	ус	н	н	ус	р	р
Полифениленоксид	ос	с	ус	с-ос	ос	ус	р	р	н	н	р
Полисульфон	ос	с	ус	с-ос	с-ос	ус	р	р	ус	н	р
Полиамид	н	р	р	ос	ос	ос	с	с-ос	с	с	с
Политетрафторэтилен	ос	ос	ос	ос	ос	ос	ос	ос	ос	ос	ос
Полипропилен	ос	ос	ус-н	ос	ус	ус	ус	ус	с	с	с
Полиэтилен	ос	ос	ус	ос	ос	ос	ус	ус	с	с	с

Условные обозначения: ос — отсутствие каких-либо изменений внешнего вида или физико-механических свойств; ус — весьма заметные изменения внешнего вида (окраски, размеров, массы) и умеренные изменения физико-механических свойств; н — значительные изменения внешнего вида и физико-механических свойств; р — размягчение, слабое растворение или разрушение.

Таблица I.13. Водопоглощение и скорость переноса влаги и кислорода в термопластичных полимерах [82, с. 264—271]

Полимер	Водопоглощение (образцы толщиной 3,18 мм, 24 ч в воде при 20 °С), %	Скорость переноса влаги (относительная влажность 90—95%), г·мм/(м ² ·сут)	Коэффициент проницаемости кислорода × 10 ¹⁰ см ³ ·мм/(см ² ·с×х см рт. ст.)
Полистирол	0,03—0,3	3,39 (39) *	15,0 (25) *
Полиметилметакрилат	0,2—0,4	13,96 (40)	1,2 (30)
Поливинилхлорид	0,03—0,3	0,812 (38)	1,2 (30)
Поликарбонат	0,15—0,35	0,787 (20)	0,30 (25)
Полисульфон	0,22—0,58	—	—
Полифениленоксид	0,06—0,1	—	—
Поликапроамид	1,6—3,3	3,20 (38)	3,8
Полиформальдегид	0,25—0,8	—	22,0 (25)
Политетрафторэтилен	0	0,127 (40)	—
Полипропилен	0,005—0,03	0,221 (38)	—
Полиэтилен			
низкой плотности	0,01—0,015	0,711 (39)	55,0 (30)
высокой плотности	0,01	0,102 (37)	—
Полиамид 6,6	1,6—3,0	5,72 (39)	3,8
Политрифторхлорэтилен	0,01	0,127 (40)	0,92—5,6

* В скобках указана температура испытаний (в °С).

Особую опасность при эксплуатации термопластичных полимеров представляют агрессивные среды, вызывающие не только набухание, но и химические реакции в полимере. Химическое взаимодействие полимеров с агрессивными средами, приводящие к изменению молекулярной структуры полимеров, определяются их химической природой и аналогичны реакциям их низкомолекулярных аналогов. Сравнительная оценка устойчивости термопластичных полимеров к агрессивным средам и органическим растворителям приведена в табл. I.14 и I.15.

Таблица I.15. Качественная оценка (по 10-балльной системе) стойкости полимеров к действию агрессивных сред и растворителей [13, т. 3, с. 665]

Полимер	Баллы для различных сред					Общая сумма баллов
	кислоты	щелочи	окислители	растворы солей	органические растворители	
Политетрафторэтилен	10	10	10	10	10	50
Поливинилхлорид	10	10	8	10	5	43
Полиэтилен	10	10	7	10	5	42
Полипропилен	10	10	7	10	5	42
Полистирол	10	10	3	10	3	36
Полиметилметакрилат	9	7	3	10	4	33
Алифатические полиамиды	3	7	1	10	7	28

Действие излучений (ультрафиолетового, рентгеновского и др.) на термопластичные полимеры проявляется главным образом в иницировании окислительно-деструктивных процессов, протекающих по радикальному механизму [86—88]. Энергия излучения вызывает разрыв основной цепи или отрыв боковых групп с образованием свободных радикалов, реакции которых приводят к деградации полимера или к поперечному соединению макромолекул. Под влиянием радиационного облучения полистирол, поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен, полиамид, поликарбонат, полиформальдегид и полисульфон превращаются в сетчатые полимеры, а политетрафторэтилен и полиметилметакрилат претерпевают деградацию.

Деструктивные процессы, протекающие в термопластах в процессе их длительной эксплуатации в атмосферных условиях, главным образом термоокислительные процессы и процессы окислительной деструкции, инициируемой светом (фотоокисление), получили общее название старение [15, т. 2, с. 66; 89; 90]. Стойкость к старению оценивают по изменению физико-механических свойств термопластов при длительном воздействии окружающей среды, аналогичном реальным условиям эксплуатации.

Повысить стойкость термопластичных полимеров к старению, т. е. к термо- и фотодеструкции, можно, удаляя из полимера побочные продукты синтеза, особенно остатки катализаторов или инициаторов и продуктов их разрушения, а также вводя в полимер или (что более эффективно) в макромолекулу стабилизаторы или соответственно стабилизирующие звенья, препятствующие иницированию или развитию процессов старения (см. также стр. 76).

Многообразные процессы, протекающие в термопластичных полимерах под действием окружающей среды и инициируемые теплом и излучениями, особенно в сочетании с механическими нагрузками, часто в решающей степени определяют их эксплуатационные свойства. Сложность этих процессов затрудняет установление простой связи между условиями воздействия на материал и его устойчивостью в определенных условиях. Поэтому в настоящее время только результаты, полученные в реальных условиях эксплуатации изделий, можно считать вполне надежными. Сведения, имеющиеся в литературе [81—83], чаще всего основаны на результатах ускоренных испытаний. Их можно использовать только как ориентировочные для сравнительной оценки устойчивости полимеров к определенной комбинации условий эксплуатации.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Изделия из термопластичных полимеров и материалов на их основе формируют преимущественно литьем под давлением и экструзией или сочетают эти способы с пневмо- и вакуум-формованием или штамповкой [85, 91, 92]. В процессе получения расплава, его гомогенизации и при заполнении формы полимер подвергается интенсив-

ному воздействию высокой температуры и сдвиговых напряжений при контакте с кислородом воздуха и металлической поверхностью формирующего оборудования. Низкая теплопроводность и высокая теплоемкость затрудняют равномерное распределение температурного поля в расплаве полимера. Следовательно, возможность и условия формования термопластов в изделия определяются их реологическими свойствами и стойкостью к термоокислительной деструкции при повышенной температуре.

Реологические свойства расплавов полимеров

Вязкое течение расплавов полимеров [93, 94] не подчиняется закону Ньютона — прямой пропорциональности между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$. Часто зависимость τ от $\dot{\gamma}$ описывают степенной формулой

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (30)$$

где k и n — константы, зависящие от природы полимера, молекулярного веса и температуры.

На рис. I.54 в логарифмических координатах схематически показана зависимость τ от $\dot{\gamma}$ для термопластичного полимера с различным молекулярным весом и различной полидисперсностью. Увеличение молекулярного веса сопровождается незначительным уменьшением n и резким возрастанием k . С увеличением полидисперсности увеличиваются и n , и k .

Для количественной характеристики сопротивления полимеров вязкому течению пользуются так называемой эффективной вязкостью $\eta_{эф}$ — отношением τ к $\dot{\gamma}$. На рис. I.55 и I.56 приведены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига для ряда термопластичных полимеров. С увеличением скорости сдвига $\eta_{эф}$ заметно уменьшается. Наибольшее влияние на $\eta_{эф}$ термопластичных полимеров в условиях формования оказывает температура и молекулярный вес полимера. В интервале $T_c < T < T_c + 100^\circ\text{C}$ зависимость эффективной вязкости аморфных полимеров от температуры описывается с помощью уравнения типа (20) и (21), а именно:

$$\lg \frac{\eta_T T_0}{\eta_{T_0} T} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2(T - T_0)} \quad (31)$$

где η_T — эффективная вязкость при температуре T ; η_{T_0} — эффективная вязкость при стандартной температуре T_0 .

Значения констант C_1 и C_2 зависят от выбора T_0 ; при $T_0 = T_c$ можно «в среднем» считать, что $C_1 = 17,44$, $C_2 = 51,6$; при $T = T_c + 50^\circ\text{C}$ $C_1 = 8,86$, $C_2 = 101,6$.

Для аморфных термопластичных полимеров при $T > T_c + 100^\circ\text{C}$ ($T > T_{тек}$) и для кристаллических при $T > T_{пл}$ температурная

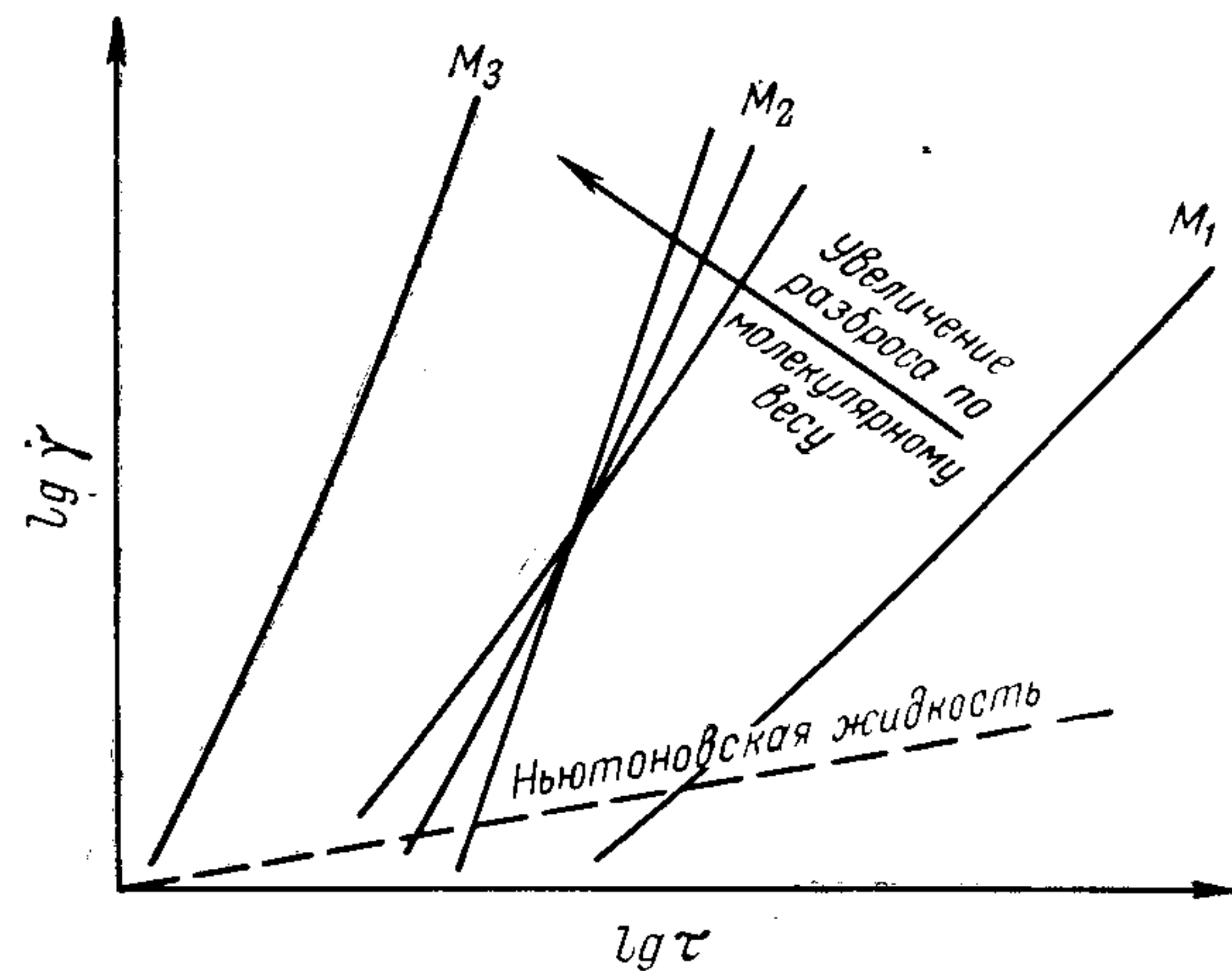


Рис. 1.54. Влияние молекулярного веса и молекулярно-весевого распределения на кривые течения термопластичных полимеров ($M_1 > M_2 > M_3$).

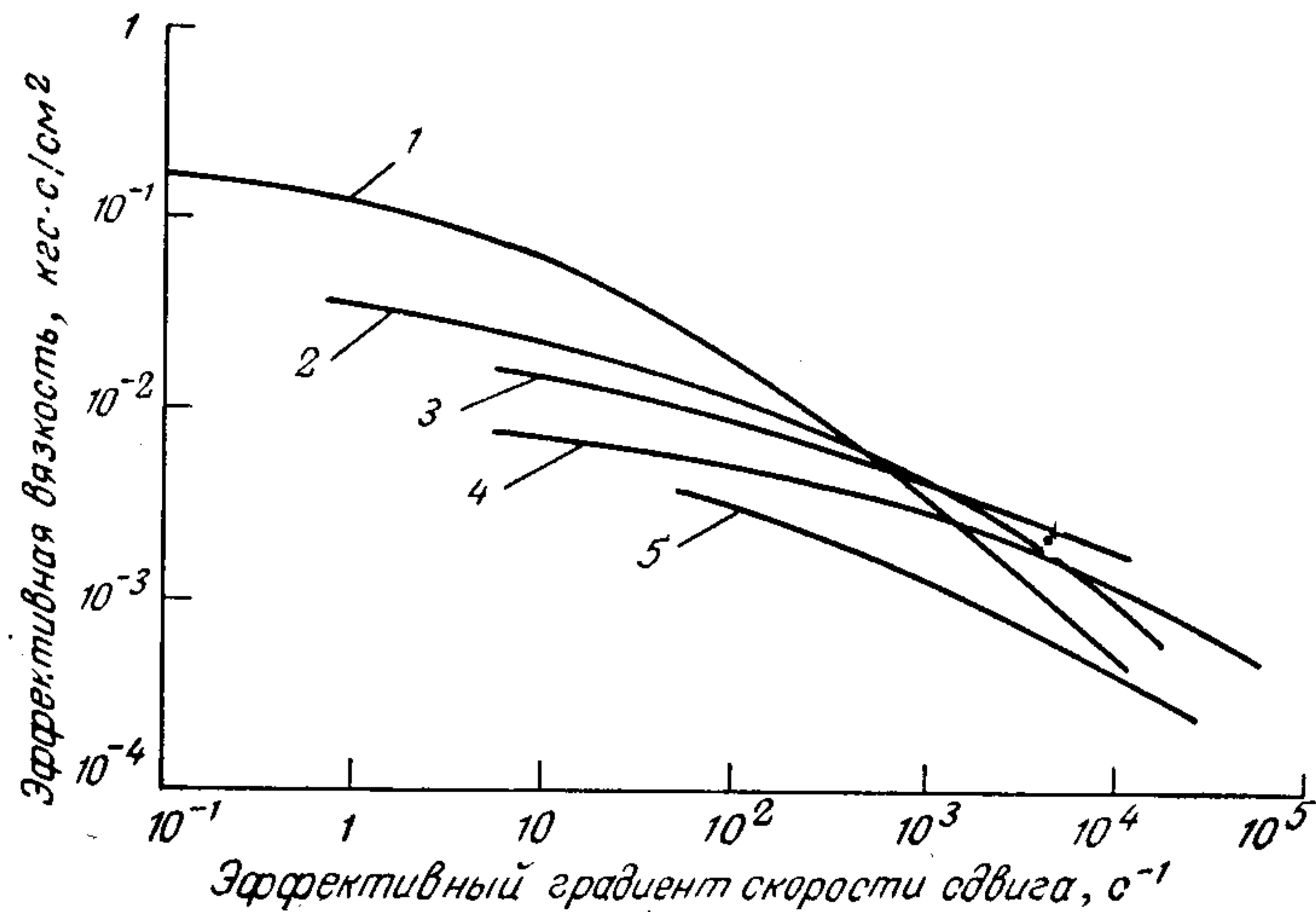


Рис. 1.55. Кривые течения [91]:
1 — ПММА (200 °С); 2 — ПА-6 (280 °С); 3 — ПЭ н. п. (190 °С); 4 — ПА-6 (232 °С); 5 — ПЭ н. п. (190 °С).

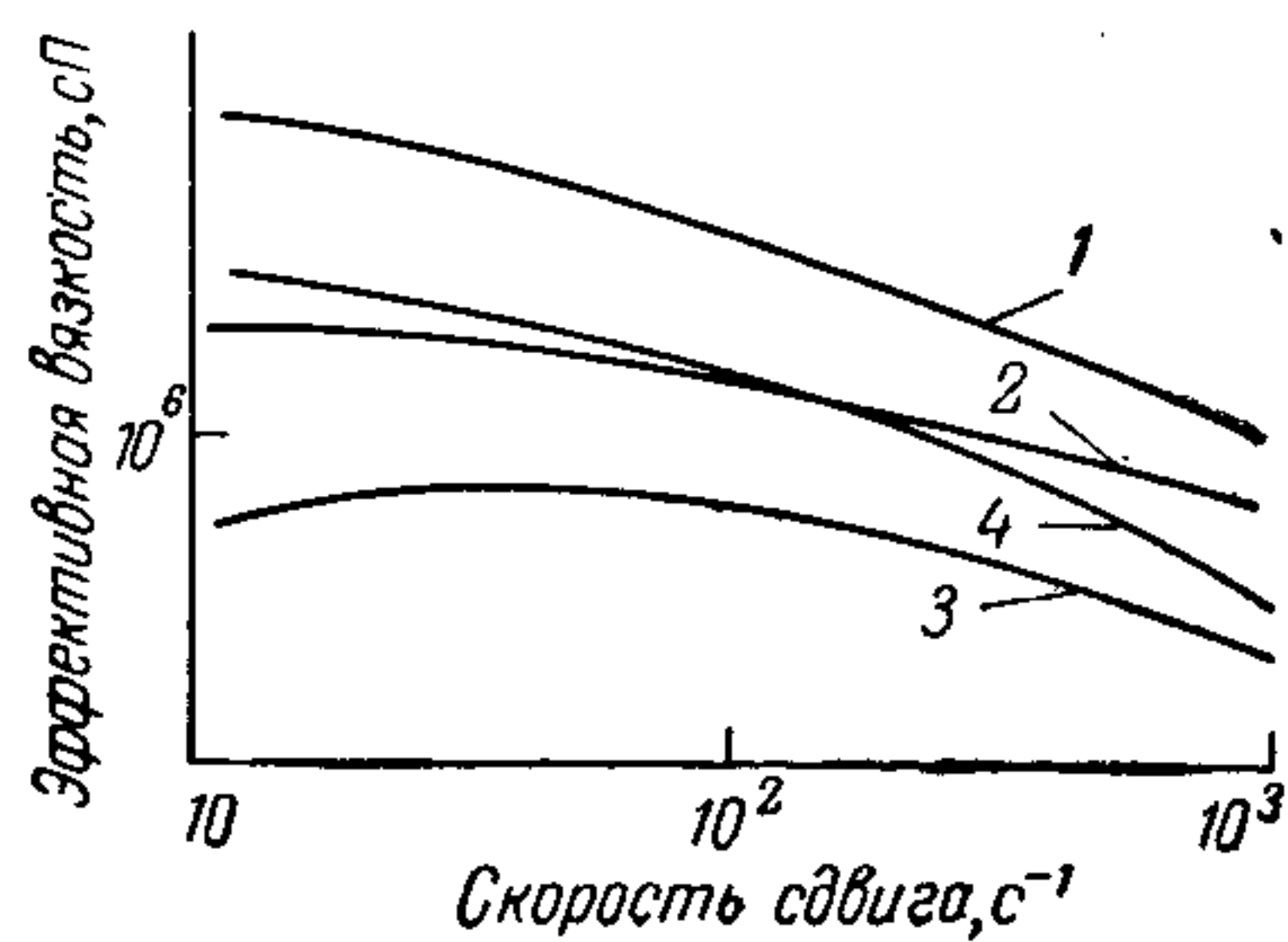


Рис. 1.56. Кривые течения [16, с. 98]:
1 — ПСу экструзионный (350 °С); 2 — ПСу литьевой (350 °С); 3 — ПК (325 °С); 4 — ПФО (338 °С).

зависимость $\eta_{эф}$ хорошо описывается экспоненциальным уравнением, выведенным на основании активационной теории течения

$$\eta = A_0 e^{-\Delta E_T / RT} \quad (32)$$

где A_0 — предэкспоненциальный множитель; ΔE_T — энергия активации течения.

Значения энергии активации течения (в ккал/моль), найденные экспериментально для ряда полимеров, приведены ниже [66, с. 577]:

Полистирол	22—23
Поливинилхлорид	35
Полипропилен	11
Полиэтилен	
низкой плотности	12
высокой плотности	7
Поликарбонат	36*
Полисульфон	40*

* Рассчитано по данным [16, с. 98].

Энергия активации течения уменьшается с увеличением гибкости макромолекул, а температурная зависимость вязкости проявляется менее резко. Большое влияние на эффективную вязкость оказывает средний молекулярный вес и молекулярно-весевого распределение. В области низких молекулярных весов наблюдается прямая пропорциональность между эффективной вязкостью и средним значением молекулярного веса. После достижения критического значения молекулярного веса зависимость становится степенной с показателем степени 3,4. Значение критического молекулярного веса зависит от природы полимера. Например, для полистирола оно близко к 38 000, а для полиэтилена — к 4000 [94, с. 173].

Текучесть полимеров экспериментально оценивают с помощью вискозиметров различных конструкций, главным образом капиллярных и ротационных. Стандартизован метод оценки текучности по показателю текучности расплава (ГОСТ 11645—73) [14, с. 844]. За показатель текучности расплава принята масса материала (в г), выдавливаемая через стандартный капилляр вискозиметра при заданной температуре и перепаде давления при длительности течения 10 мин. По показателю текучности расплава можно оценить эффективную вязкость расплава термопласта (в Π) в условиях испытания:

$$\eta_{эф} \approx 5 \cdot 10^4 (G\rho / I_p). \quad (33)$$

где G — нагрузка на поршень, кгс; ρ — плотность расплава, г/см³; I_p — показатель текучности расплава, г/10 мин.

Показатель текучности расплава, определяемый при одной нагрузке, характеризует одну точку на кривой течения полимера в области относительно низких напряжений сдвига. В процессах формования термопластичные полимеры обычно подвергаются действию более высоких напряжений сдвига.

Вязкоупругость термопластичных полимеров в условиях переработки проявляется в виде разнообразных эффектов, обусловленных возникновением нормальных напряжений при сдвиге [93]. Эти эффекты заключаются в разбухании струи, выходящей из отверстия (Барус-эффект) в подъеме расплава по вертикально вращающемуся валу или в возникновении распорного давления на плоскопараллельные вращающиеся пластины, между которыми находится полимер (эффект Вайсенберга). Кроме того, при высоких скоростях сдвига возможно разрушение поверхности струи, выходящей из отверстия, или наступление турбулентности потока, проявляющейся в виде нарушений установившегося течения (пульсации потока) и профиля скоростей, а также в различных искажениях формы струи, выходящей из отверстия. При повышении температуры и снижении молекулярного веса полимера эти эффекты уменьшаются.

Термостойкость расплавов полимеров

Термостойкость характеризует устойчивость полимеров к необратимым изменениям молекулярной структуры при повышенных температурах [95—98]. Скорость термической деструкции связана с температурой уравнением Аррениуса:

$$k = A_0 e^{-\Delta E_d / RT} \quad (34)$$

где k — константа скорости термодеструкции; A_0 — предэкспоненциальный множитель; ΔE_d — энергия активации процесса деструкции.

Скорость и механизм деструкции в значительной степени зависят от воздействия окружающей среды. Деструкция, вызванная только действием тепла, наблюдается в вакууме или в инертной среде. Сочетание теплового воздействия с действием окислительной среды, например воздуха, создает особенно жесткие условия и приводит к термоокислительной деструкции.

Термическая и термоокислительная деструкции обычно протекают по радикальному механизму — как цепные процессы (деполимеризация) или подчиняясь закону случая. Особенно опасен процесс деполимеризации, так как он протекает с самоускорением. Среди термопластичных полимеров по цепному механизму деполимеризуются полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, полиформальдегид и частично полистирол.

В других термопластичных полимерах, в том числе во всех полимерах поликонденсационного типа, процессы деструкции подчиняются закону случая и могут сопровождаться разрывом макромолекул (деградацией) с уменьшением среднего молекулярного веса вплоть до образования легколетучих продуктов. Процессы деструкции могут сопровождаться рекомбинацией образовавшихся макрорадикалов, приводящей к образованию сетчатых, а в ряде случаев — графитоподобных структур.

Многообразие и сложность процессов, протекающих в термопластичных полимерах при повышенных температурах, затрудняет

выбор единого показателя термостойкости и его оценки. За показатель термостойкости может быть принята энергия активации процесса деструкции. Однако эта величина не является константой полимера, а отражает всю совокупность процессов, протекающих в данном полимере.

С достаточной объективностью термостойкость термопластичных полимеров может характеризоваться потерей массы, измеряемой по методу термогравиметрического анализа (ТГА) в динамических или изотермических условиях. Динамическим ТГА контролируют изменение массы в заданной среде при постоянной скорости подъема температуры (обычно 3—4 °С/мин). Результаты представляют в координатах потеря массы (или остаток) — температура (рис. 1.57). Термостойкость при этом оценивается так называемой температурой разложения, т. е. температурой, при которой начинаются потери в массе (T_0), или температурой достижения заданной потери массы (10% — T_{10} , чаще 50% — T_{50} , т. е. «температурой полураспада»).

Изотермическим гравиметрическим анализом определяют равновесные потери массы в заданной среде при некоторой температуре или потери за определенный промежуток времени. За показатель термостойкости обычно принимают равновесные потери при 300 (G_{300}) или 400 °С (G_{400}). Термостойкость некоторых термопластов в среде азота при нормальном давлении характеризует данные, приведенные в табл. 1.16.

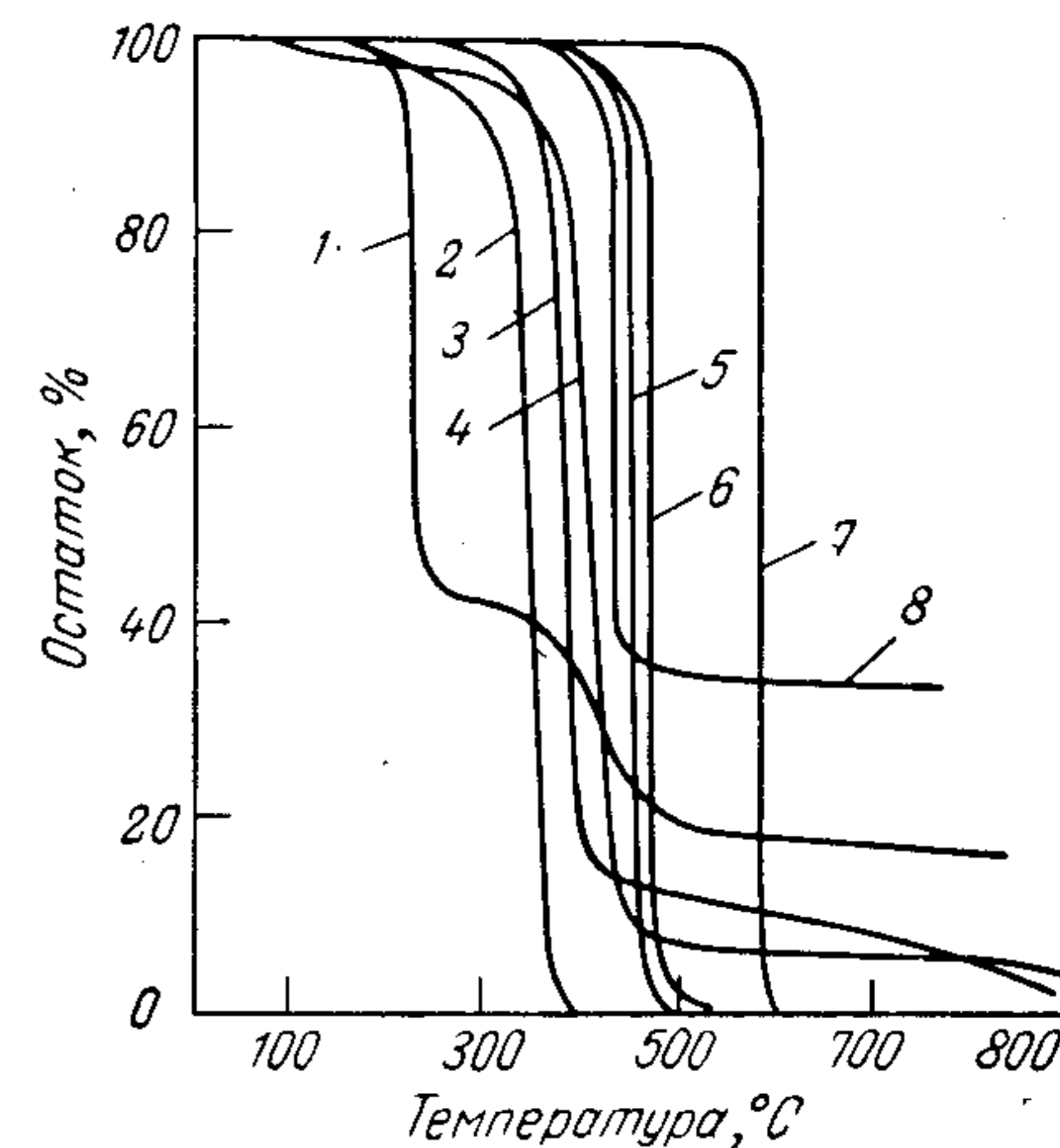


Рис. 1.57. Термогравиметрические кривые [16, с. 67; 97]:
1 — ПВХ; 2 — ПММА; 3 — ПС; 4 — ПА-6,6; 5 — ПЭ; 6 — ПП; 7 — ПТФЭ; 8 — ПФО.

Таблица 1.16. Показатели термостойкости полимеров [95, с. 40]

Полимер	Энергия активации деструкции, ккал/моль	Температура разложения, °С			Равновесные потери массы, %	
		T_0	T_{10}	T_{50}	G_{300}	G_{400}
Полистирол	55—58 (318—348)*	310	340	365	0	100
Полиметилметакрилат	52 (296—311)	280	—	327—345	100	100
Политетрафторэтилен	80,5 (423—513)	400	450	500—510	0	10
Полипропилен	58,5 (336—366)	300	340	380—390	0	3
Полиэтилен	63 (360—390)	320	375	405	0	40
Поливинилхлорид	—	170	210	270	55	58

* В скобках указан температурный интервал (в °С) определения.

На показатели термостойкости значительное влияние оказывают скорость подъема температуры в динамическом ТГА или длительность выдержки при заданной температуре при изотермическом ТГА и природы среды, в которой находился образец. Термодеструкция в окислительных средах может сопровождаться возрастанием массы образца. Следовательно, данные о термостойкости, полученные методами ТГА в условиях, отличных от реальных, не всегда могут быть использованы для прогнозирования поведения термопластов в условиях переработки.

Термостойкость, оцениваемая температурой, при которой термическая деструкция, сопровождающаяся выделением летучих веществ, протекает с заметной скоростью, определяет предельно допустимую температуру нагревания термопластичного полимера. В табл. I.17 приведены нижние и верхние температурные пределы формования и примерные температурные интервалы, в которых обычно производится формование изделий из наиболее распространенных термопластичных полимеров. Чем шире интервал между температурой начала термодеструкции полимера (начала заметной потери массы) T_0 и нижним пределом формования, тем больше выбор способов и условий формования. Конкретный выбор температурных условий формования производится в каждом случае с учетом формуемого материала, оборудования, конфигурации изделия и т. д.

Таблица I.17. Температурные интервалы переработки термопластичных полимеров

Полимер	Минимальная температура формования, °C	Температура начала деструкции T_0 , °C	Интервал формования, °C
Полистирол	90—110	310	220—200
Полиметилметакрилат	100—115	280	180—165
Поливинилхлорид	70—90	170	100—80
Поликарбонат	275	330	55
Полифениленоксид	267	320	53
Полисульфон	190	420	230
Поликапроамид	225	360	135
Политетрафторэтилен	327	400	73
Полипропилен	170	300	130
Полиэтилен	120—130	320	200—190

Применение термостабилизаторов, которые вводят в термопластичные полимеры, особенно таких, как поливинилхлорид, полиформальдегид, полифениленоксид, полиамиды и другие, дает возможность значительно повысить термостойкость полимеров и, следовательно, расширить температурный интервал переработки.

МОДИФИКАТОРЫ КОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Модификаторы вводят в термопластичные полимеры для придания им некоторых специфических свойств, например повышения стойкости к воздействию окружающей среды, текучести, устойчивости к возгоранию, уменьшения способности накапливать статическое электричество и т. п., без существенного ухудшения основных конструкционных свойств. К модификаторам относятся пластификаторы, антипластификаторы, стабилизаторы, антипирены, антистатики, красители, зародыши кристаллизации, смазки и др. Модификаторы вводят в полимер на стадии его синтеза или гранулирования.

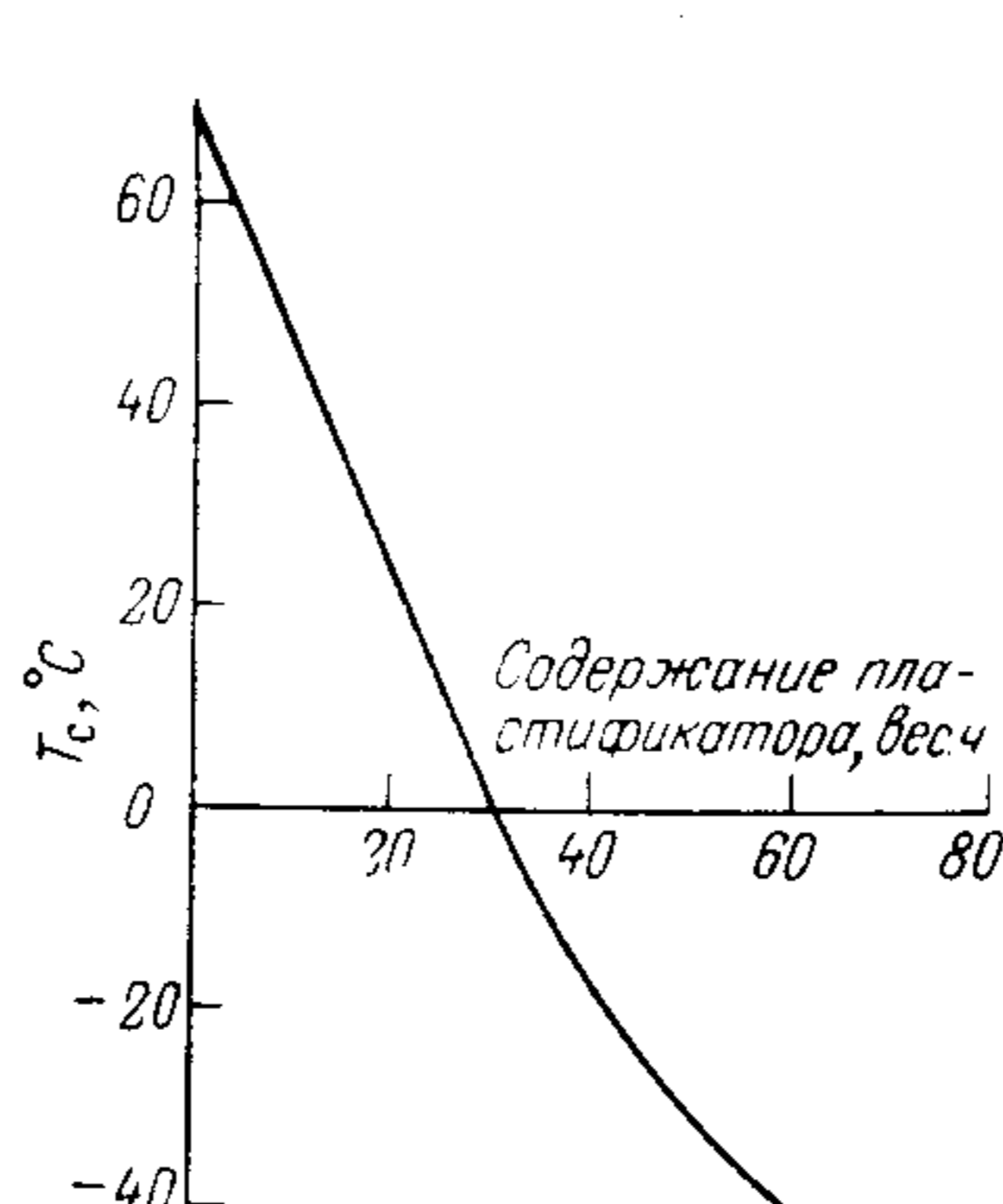


Рис. I.58. Влияние количества пластификатора (дибутилфталата) на T_g ПВХ [85].

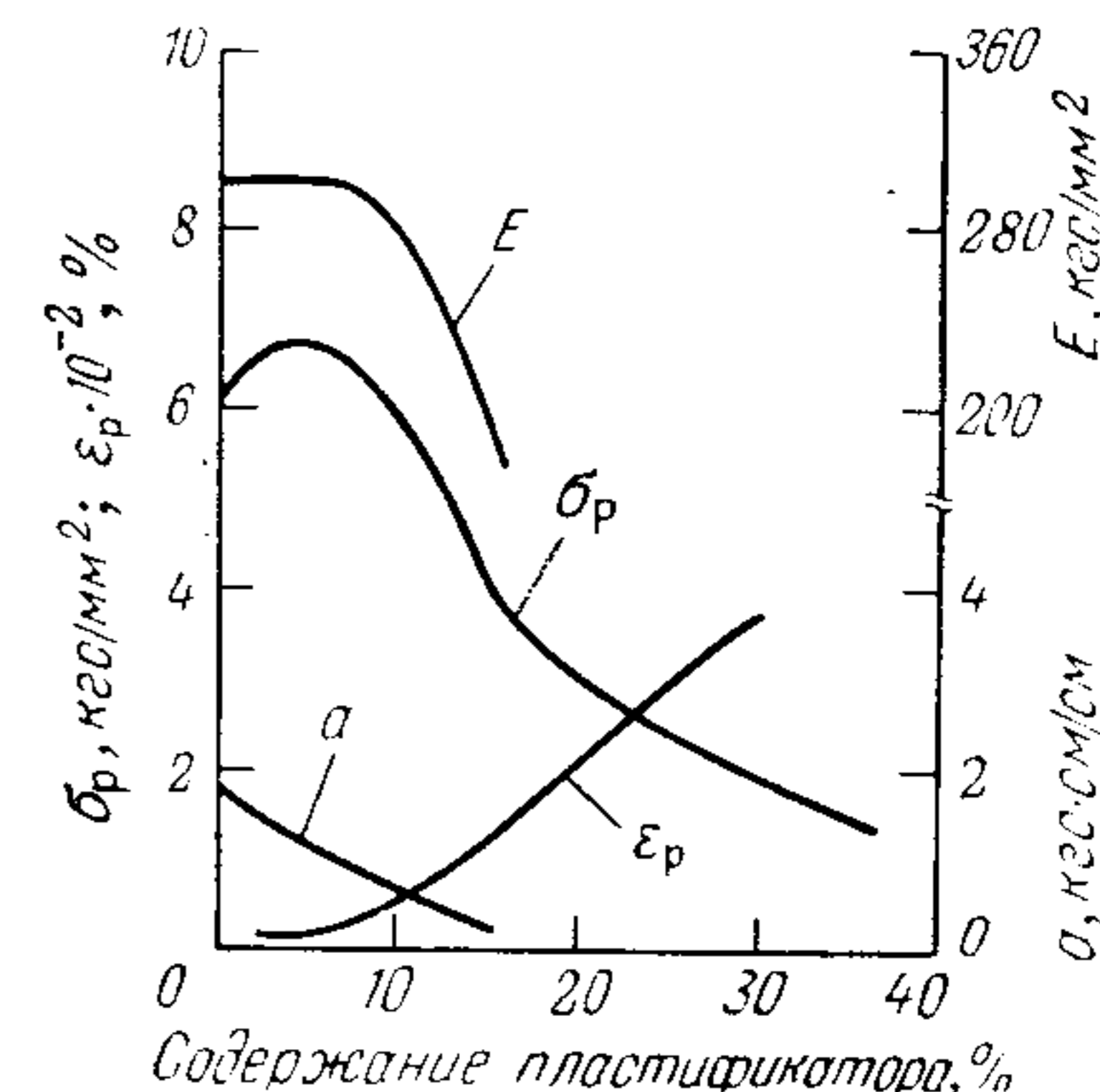


Рис. I.59. Влияние пластификатора (диоктилфталата) на механические свойства поливинилхлорида [13, т. 10, с. 228—250].

Промышленные марки термопластичных полимеров практически всегда содержат определенное количество модификаторов, важнейшими из которых являются пластификаторы и стабилизаторы.

Пластификаторы [15, т. 2, с. 344; 99—101] вводят в термопластичные полимеры для понижения температуры текучести и снижения вязкости расплава для того, чтобы можно было формовать изделия при более низких температурах и давлениях, предотвращая термоокислительную или механохимическую деструкцию полимера. Пластификаторы представляют собой низковязкие вещества с высокой температурой кипения и низкой температурой замерзания (температурой стеклования или плавления), полностью растворимые в аморфной фазе термопластичных полимеров. Эффект пластификации заключается в увеличении свободного объема аморфного полимера, благодаря чему снижаются температуры релаксационных переходов. С увеличением концентрации пластификатора этот эффект пропорционально возрастает (рис. I.58).

В большинстве случаев в качестве пластификаторов термопластичных полимеров применяют низкомолекулярные сложные эфиры многоосновных кислот (фталевой, себаценовой, адипиновой и др.). Чаще всего пластифицируют аморфные и кристаллические полимеры I группы, эксплуатируемые ниже T_c , — поливинилхлорид, полиметилметакрилат, поликарбонат, полисульфон, полифениленоксид. Для термопластичных полимеров II и III групп пластификаторы обычно не применяются. Основной недостаток пластифицирования конструкционных термопластичных полимеров заключается в понижении жесткости, и особенно теплостойкости, по сравнению с непластифицированными полимерами. Это обстоятельство заставляет с большой осторожностью использовать пластификаторы для облегчения формуемости изделий, предназначенных для работы под нагрузкой, или вводить их в очень малых дозах. При введении до 5 вес. % пластификаторов в стеклообразный полимер иногда достигается увеличение его жесткости и статической прочности, что объясняется созданием благоприятных условий для более плотной упаковки макромолекул при застекловывании [34] (рис. I.59).

Стабилизаторы препятствуют иницированию и протеканию деструктивных процессов в полимерах, обусловленных действием тепла, механических нагрузок, света и других видов излучений, кислорода воздуха, микроорганизмов и т. п. в процессе формования изделий или их эксплуатации.

По назначению стабилизаторы термопластичных полимеров подразделяются на два основных типа: термостабилизаторы для предотвращения термической и термоокислительной деструкции и светостабилизаторы, ингибирующие процессы фотолиза или фотоокисления. В табл. I.18 и I.19 приведены некоторые сведения о термо- и светостабилизаторах термопластичных полимеров.

Механизм защитного действия стабилизаторов определяется химической структурой звеньев макромолекул полимера и процессами, протекающими при его деструкции. Так, стабилизаторы полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), предупреждающие окислительную деструкцию, можно разделить на 5 групп в соответствии с механизмом их действия [13, т. 4, с. 647]:

1) первичные антиоксиданты, связывающие свободные радикалы (замещенные фенолы и алкилариламины);

2) вторичные антиоксиданты, разрушающие и инактивирующие перекисные и гидроперекисные группы (серосодержащие соединения — сульфиды, дисульфиды, меркаптаны);

3) ингибиторы образования окрашенных веществ, реагирующие с окисленными остатками первичных антиоксидантов с разрушением хиноидных структур (третичные фосфиты или фосфонаты);

4) хелатные соединения, инактивирующие следы металлов из остатков катализаторов, резко ускоряющих деструктивные процессы;

5) поглотители УФ-лучей или других видов излучений, подавляющие образование свободных радикалов, например сажа и т. п.

Таблица I.18. Термостабилизаторы термопластичных полимеров [13, т. 4, с. 647; 15, т. 2, с. 411]

Полимер	Термостабилизатор	Количество термостабилизатора, г на 100 г полимера
Полиэтилен	Алкилфенолы и их производные	0,05—2,0
	Ароматические амины	0,05—2,2
Полипропилен	Производные тиоэфиров+сажа (1:3)	0,5—2,0
	Алкилфенолы в сочетании с серосодержащими соединениями (дилаурилтиодипропионат)	0,1—0,5
Поливинилхлорид	Тиокарбаматы	0,25—1,0
	Акцепторы хлористого водорода	1,0—2,5
Полиамиды	Замещенные фенолы и бисфенолы	0,2—1,0
	Органические фосфиты	0,2—1,0
Полиформальдегид	Замещенные фенолы	0,1—2,0
	Ароматические амины	0,1—2,0
Поликарбонат	Органические фосфиты	0,1—2,0
	Акцепторы формальдегида—полиамиды; карбамид; бисфенолы	0,5—1,5
	Органические эфиры фосфорной и пирокатехинфосфорной кислот	0,2—1,5

При одновременном использовании нескольких стабилизаторов, действующих по различным механизмам, может наблюдаться синергический (взаимоусиливающий) или антагонистический (взаимоослабляющий) эффекты. Например, синергический эффект при

Таблица I.19. Светостабилизаторы термопластичных полимеров [13, т. 4, с. 647; 15, т. 2, с. 411]

Полимер	Светостабилизатор	Количество светостабилизатора, г на 100 г полимера
Полиэтилен	Сажа мелкодисперсная с низким рН	2,0—2,5
	Замещенные бензофеноны	0,1—1,0
Полипропилен	Имидазоны; производные салициловой кислоты	0,1—1,0
	Алкилфенолы+дилаурилтиодипропионат	0,01—0,2
Поливинилхлорид	Замещенные бензофеноны	0,01—0,2
	Органические фосфиты	0,05—2,0
Полиамиды	Замещенный акрилонитрил	0,05—2,0
	Динатрийфосфат	2—4
	Замещенные фенолы	0,1—2,0
	Ароматические амины	0,1—2,0
	Органические фосфиты	0,1—2,0
	Бензоаты	0,1—2,0

стабилизации полиолефинов наблюдается при сочетании фенолов и тиоэфиров, а антагонистический — при сочетании сажи с серо-содержащими соединениями.

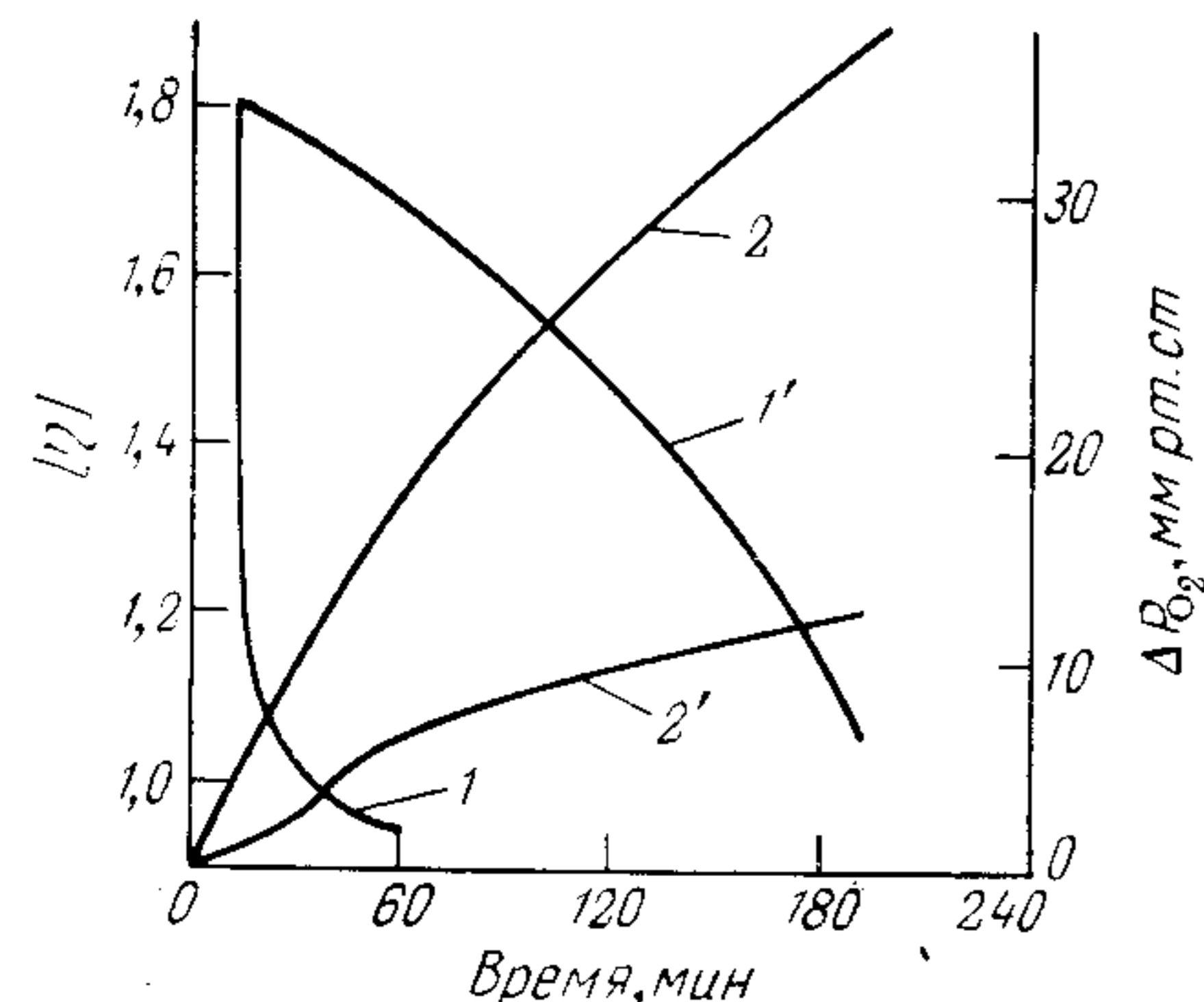


Рис. 1.60. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ (1, 1') и поглощения O_2 (2, 2') при термоокислительной деструкции полиамида 6 ($P_{O_2} = 200$ мм рт. ст., $T = 200^\circ C$) [15, т. 2, с. 424]:

1, 2 — без стабилизатора; 1', 2' — стабилизатор фенилфталимин.

Особое место среди термопластичных полимеров по низкой стойкости к деструктивным процессам занимают поливинилхлорид [102] и полиформальдегид [11]. Особенность поливинилхлорида по сравнению с другими карбоцепными полимерами заключается в легкости отщепления хлористого водорода. Поэтому наряду с обычными стабилизаторами, препятствующими окислительной деструкции, в поливинилхлорид вводят стабилизаторы-акцепторы, поглощающие и нейтрализующие хлористый водород, а также вещества, нейтрализующие или инактивирующие продукты, образующиеся при поглощении и нейтрализации хлористого водорода,

которые способны инициировать образование радикалов в процессе окислительной деструкции. В табл. 1.20 показано, насколько возра-

Таблица 1.20. Эффективность термостабилизаторов поливинилхлорида [15, т. 2, с. 417]

Стабилизатор	Количество стабилизатора, г на 100 г полимера	Температура начала деструкции, $^\circ C$	Продолжительность индукционного периода до начала выделения HCl при $175^\circ C$, мин	
			в токе воздуха	в токе азота
Без стабилизатора	—	155	6	10
2,4-Диоксиацетофенон	0,38	148	9	9
Гидрохинон	0,27	153	10	12
Стеарат свинца	2,0	190	37	47
Синергические смеси				
стеарат свинца+2,4-диоксиацетофенон	2,0	240	40	51
стеарат свинца+гидрохинон	0,38	240	40	51
	2,0	220	47	55
	0,27	220	47	55
Стеарат кальция	1,5	181	17	18
Синергические смеси				
стеарат кальция+2,4-диоксиацетофенон	1,5	186	21	12
	0,38	186	21	12
стеарат кальция+гидрохинон	1,5	186	22	23
	0,27	186	22	23

стает эффект термостабилизации поливинилхлорида при введении смеси стабилизаторов по сравнению с действием этих же стабилизаторов в отдельности.

Термодеструкция полиформальдегида сопровождается не только окислительными процессами, но и отщеплением формальдегида. Поэтому для стабилизации в полиформальдегид чаще всего вводят смесь акцепторов формальдегида (карбамид, низкомолекулярные полиамиды) и антиоксидантов (производных фенолов и ароматических аминов).

Полиамиды защищают от окислительной деструкции, происходящей преимущественно в процессе формования изделий из расплава. Наиболее активными из антиоксидантов полиамидов являются ароматические амины (рис. 1.60).

В термопластичные полимеры, формование которых проводится при высоких температурах (поликарбонат, полифениленоксид, полисульфон, полиарилаты), также добавляют термостабилизаторы, из которых особенно эффективны эфиры фосфористой и пирокатехинфосфористой кислот. Стабилизаторы вводят в небольших количествах (0,5—1,5 вес. %), и их влияние на физико-механические свойства полимеров ничтожно мало.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М., «Химия», 1971. 615 с.
2. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. Изд. 2-е. М., «Химия», 1966. 768 с.
3. Кристаллические полиолефины. Под ред. Р. Н. Раффа и К. В. Дока. В 2-х т. Пер. с англ. Т. 1. Под ред. Б. Э. Давыдова. Т. 2. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Химия», 1970. 360 + 470 с.
4. Андреас А., Требе К. Химия и технология пропилена. Пер. с нем. Под ред. З. Н. Полякова. М., «Химия», 1973. 367 с.
5. Дебский В. Полиметилметакрилат. Сокр. пер. с польск. Д. М. Филипенко. М., «Химия», 1972. 151 с.
6. Получение и свойства поливинилхлорида. Под ред. Е. Н. Зильбермана. М., «Химия», 1968. 432 с.
7. Lee W., Rutherford R. Fluoropolymers. Shawbury, 1973. 113 p.
8. Лазар М., Радо Р., Климан М. Фторопласты. Пер. со словацк. Под ред. С. А. Яманова. М., «Энергия», 1965. 304 с.
9. Kohar M. Nylon Plastics. E. I. du Pont, 1973. 704 p.
10. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетерополимеры. М., Изд-во АН СССР, 1960. 257 с.
11. Ениколопан Н. С., Вольфсон С. Н. Химия и технология полиформальдегида. М., «Химия», 1968. 278 с.
12. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. Пер. с англ. Под ред. Г. С. Колесникова. М., «Химия», 1967. 232 с.
13. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, resins, rubbers, fibers. V. 1—15. Ed. by board H. Mark e. a. New York, Interscience Publ., 1966—1970.
14. Энциклопедия полимеров. Т. 1, 2. М., «Советская энциклопедия», 1972—1974.
15. Справочник по пластическим массам. Т. 1,2 Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. Изд. 2-е. М., «Химия», 1975.
16. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. Пер. с англ. Я. С. Выгодского. М., «Химия», 1972. 280 с.

17. Юдкин Б. И. и др., Пласт. массы, 1973, № 2, с. 41—45.
18. Рейтбурд Г. С., Пласт. массы, 1973, № 4, с. 37—38.
19. Rose J., «Polymer», 1974, v. 15, p. 456—465.
20. Holden G., J. Polymer Sci., 1969, C, v. 26, p. 37—57.
21. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. 231 с.
22. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Пер. с англ. Под ред. С. Я. Френкеля. М.—Л., «Химия», 1968. 551 с.
23. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. Пер. с англ. Под ред. С. Я. Френкеля. М., «Химия», 1966. 335 с.
24. Френкель С. Я. В кн.: Физический энциклопедический словарь. Т. 5. М., «Советская энциклопедия», 1965, с. 93—102.
25. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. Пер. с англ. Под ред. Н. Ф. Бакеева. М., «Мир», 1968. 200 с.
26. Андрианова Г. П. Физико-химия полиолефинов. М., «Химия», 1974. 239 с.
27. Джейл Ф. Х. В кн.: Разрушение твердых полимеров. Пер. с англ. Под ред. В. Е. Гуля. М., «Химия», 1971, с. 17—38.
28. Аржанов С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, с. 1154—1160.
29. Yeh G., J. Macromol. Sci., Physics, 1972, B, v. 6 (3), p. 451—478.
30. Boyer R., Rubb. Chem. Technol. 1963, v. 36, p. 1303—1421.
31. Бойер Р. Ф. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 1968, с. 11—13.
32. Boyer R., Polymer Eng. a. Sci., 1968, v. 8, p. 161—185.
33. Зеленев Ю. В. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Под ред. Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева. М., «Химия», 1972, с. 25—33.
34. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1973. 295 с.
35. Tobolsky A. In: Polymer Science and Technology. Ed. by A. Tobolsky, H. Mark, New-York, 1972, p. 207—209.
36. Kovacs A. J., Fortschr. Hochpolymer Forsch., 1964, v. 3, p. 394—507.
37. Вудворт А., Соьер Дж. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 475 с.
38. О'Рейли Д., Караш Ф. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 1968, с. 60—85.
39. Турли С., Кесккула Г. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 1968, с. 86—107.
40. Электрические свойства полимеров. Под ред. Б. И. Сажина. М.—Л., «Химия», 1970. 376 с.
41. Слоним И. Я., Любимов А. И. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., «Химия», 1966. 336 с.
42. Бубен Н. Я., Гольданский В. И., ДАН СССР, 1965, т. 162, с. 370—378; Высокомол. соед., 1967, А, т. 9, с. 2275—2982.
43. Гоффман Дж., Вильямс Г., Пассаглия Е. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 1968, с. 193—271.
44. Roe J., Vaer E., Intern. J. Polymer. Materials, 1972, v. 1, p. 111—124.
45. Glaser R., Schmidt E., «Kunststoffe», 1972, Bd. 62, S. 610—615.
46. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г. Л. Слонимского и Г. М. Бартенева. М., «Химия», 1964. 322 с.
47. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., Издательство, 1963. 396 с.
48. Роузен Б. В кн.: Разрушение твердых полимеров. Пер. с англ. Под ред. В. Е. Гуля. М., «Химия», 1971, с. 39—88.
49. Хилтон Г. В кн.: Основы конструирования изделий из пластмасс. Пер. с англ. Под ред. В. А. Белого. М., «Машиностроение», 1970, с. 117—174.
50. Кристиансен Р. Введение в теорию вязкоупругости. Пер. с англ. Под ред. Т. С. Шапиро. М., «Мир», 1974. 338 с.
51. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., «Химия», 1973. 448 с.
52. Огибалов П. Н. и др. Конструкционные полимеры. Т. 1. Изд-во МГУ, 1972. 322 с.
53. Аскадский А. А. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М., «Химия», 1970, с. 139—172.
54. Griffith A., Phil. Trans. Roy. Soc., 1921, A, v. 221, p. 63—181.
55. Berry J., J. Polymer Sci., 1961, v. 54, p. 313—321.
56. Берри Д. В кн.: Разрушение твердых полимеров. Пер. с англ. Под ред. В. Е. Гуля. М., «Химия», 1971, с. 125—187.
57. Grootman L., McGarry F., J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 9, p. 589—609.
58. Бессонов М. Б., Кувшинский Е. В., ФТТ, 1961, т. 3, с. 1314—1320; 1961, т. 4, с. 1957—1965.
59. Kambour R., Appl. Polymer Symp., 1968, № 7, p. 215—235.
60. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 441—450; 1962, т. 4, с. 1703—1912.
61. Журков С. Н., Вестн. АН СССР, 1957, № 1, с. 78—88; 1968, № 3, с. 46—52.
62. Регель В. Р. и др., «Механика полимеров», 1967, № 1, с. 80—83; 1969, № 3, с. 70—74, 250—254, 442—447.
63. Лазуркин Ю. С. Докторская диссертация. Институт физических проблем АН СССР, 1954.
64. Turley S., Appl. Polymer Symp., 1968, № 7, p. 237—252.
65. Vincent P., «Polymer», 1974, v. 15, p. 111—116.
66. Государственные стандарты СССР, М., Изд-во стандартов.
67. Хуго И., Кабелка И., Кожени И. и др. Конструкционные пластмассы. Пер. с чешск. Под ред. Ю. Ф. Безрукова. М., «Машиностроение», 1969. 336 с.
68. Modern Plastics Encyclopedia. New York, Plast. Catalogue Corp., 1973—1974, v. 50, № 10A. 562 p.
69. Engineering Properties of Thermoplastics. Ed. by R. Ogorkiewicz. London — New York, 1970. 387 p.
70. Dunn C., Turner S., «Polymer», 1974, v. 15, p. 451—455.
71. Ратнер С. Б. и др., Пласт. массы, 1973, № 3, с. 38—45.
72. Ратнер С. Б. и др., Пласт. массы, 1973, № 4, с. 74—80.
73. Гольденблат И. И., Копнов В. А. Критерии прочности и пластичности конструкционных материалов. М., «Машиностроение», 1968. 323 с.
74. Белый В. А. и др. Трение полимеров. М., «Наука», 1972. 201 с.
75. Бартнев Г. М., Лаврентьев В. В. Трение и износ. М.—Л., «Химия», 1972. 240 с.
76. Боуэрс Р., Цисман В. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Мир», 1967, с. 308—330.
77. Van Krevelen D., Hoflyzes P., J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 5, p. 880—891; Properties of Polymer Elsevier Publ., Amsterdam, 1972, 427 p.
78. Вундерлих Б., Бауер Г. Теплоемкость линейных полимеров. Пер. с англ. Под ред. Ю. К. Годовского. М., «Мир», 1972. 215 с.
79. Метс К. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1967, с. 41—175.
80. Барто В. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1967, с. 176—192.
81. Долежел Б. Коррозия пластических материалов и резин. М., «Химия», 1964. 367 с.
82. Роджерс С. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1967, с. 193—273.

83. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., «Химия», 1972. 229 с.
84. Говард Д. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1967, с. 334—378.
85. Thermoplastics-Effects of Processing. Ed. by R. Ogorkiewicz. London, 1969. 415 p.
86. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. Пер. с англ. Под ред. Ю. С. Лазуркина. М., Издательство, 1959. 295 с.
87. Ньянков Г. Н. и др. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев, «Техника», 1969. 229 с.
88. Радиационная химия полимеров. Под ред. В. А. Каргина. М., «Наука», 1970. 454 с.
89. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров. Пер. с нем. Под ред. В. М. Коварской. М.—Л., «Химия», 1972. 543 с.
90. Старение и стабилизация полимеров. Под ред. А. С. Кузьмичского. М., «Химия», 1966. 467 с.
91. Бернхардт В. Переработка термопластичных полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1965. 747 с.
92. Мак-Келви Д. Переработка полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1966. 442 с.
93. Северс Э. Т. Реология полимеров. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Химия», 1966. 197 с.
94. Мидман С. Течение полимеров. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 1971. 259 с.
95. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969. 367 с.
96. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Праведникова. М., «Химия», 1971. 294 с.
97. Элерс Г. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1967, с. 7—40.
98. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. Под ред. С. Р. Рафикова. М., «Мир», 1967. 415 с.
99. Тиниус К. Пластификаторы. Пер. с нем. Под ред. Е. Б. Тростянской. М., «Химия», 1964. 1128 с.
100. Воскресенская В. А., Усп. хим., 1971, т. 40, с. 142—181.
101. Jackson W., Caldwell J., Adv. Chem. Ser., 1965, v. 48, p. 185—196.
102. Минскер К. С., Федосеева Г. Г. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., «Химия», 1972. 420 с.

ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ТЕРМОПЛАСТОВ

В. М. ВИНОГРАДОВ

В процессе формования в изделиях из термопластов накапливаются остаточные напряжения, которые могут в значительной степени изменить их эксплуатационные характеристики. Наибольшими напряжениями характеризуются изделия из термопластов I и II группы. В термопластах III группы напряжения успевают снизиться благодаря тому, что аморфная фаза находится в эластическом состоянии. Появление остаточных напряжений является следствием возникновения в изделии в процессе формования, сборки или эксплуатации неравномерного силового поля. Возникновение неравномерного силового поля обусловлено действием внешних сил, градиента температуры, градиента концентрации низкомолекулярных веществ, градиента скорости полимеризации или кристаллизации, градиента электрического потенциала, градиента пористости, градиента термодинамических свойств и т. п.

Чаще всего остаточные напряжения появляются в изделии в том случае, когда в наиболее нагруженной области его возникают пластические или эластические деформации, в то время как остальные области деформируются упруго. Необратимость (при нормальной температуре) деформаций, развившихся в наиболее напряженном участке материала, препятствует релаксации упругой деформации после прекращения действия нагрузки. Значительный вклад в суммарную напряженность изделия вносят термические остаточные напряжения. Резкая смена температуры, контакт материала с армирующими элементами или оформляющей поверхностью технологической оснастки — вот основные причины, приводящие к возникновению этих напряжений. Деформирование неравномерно охлаждающихся или нагреваемых материалов также приводит к появлению остаточных напряжений в изделии. Кроме того, в термопластах всегда появляются и ориентационные напряжения.

Характер распределения и уровень остаточных напряжений в готовом изделии определяется особенностями его формования и теми физико-химическими процессами, которые происходят в материале в процессе формования. Ниже будут рассмотрены наиболее типичные случаи возникновения остаточных напряжений в термопластах при различных способах переработки их в изделия.

ЛИТЬЕ И СПЕКАНИЕ

Изделия из термопластов с высокой температурой перехода в вязкотекучее состояние или деструктурирующихся до перехода в размягченное состояние формируют заливкой в формы мономера или форполимера (раствор полимера в мономере) с последующей полимеризацией мономера; заполнением формы пастой (порошок полимера суспендированный в мономере или высококипящей жидкости) с последующей полимеризацией или удалением жидкости и спеканием оставшегося порошка полимера; и спрессовыванием порошка полимера в заготовки с последующим спеканием.

Литье

Примером формования изделий литьем форполимера может служить изготовление листов из полиметилметакрилата (органического стекла) [1, т. 1, с. 205; 2, с. 10; 3, с. 98]. В виде паст готовят суспензии полиакрилонитрила в акрилонитриле, поливинилхлорида и полистирола в метилметакрилате, полиметилметакрилата в стироле, политетрафторэтилена в высококипящих жидкостях.

В процессе литья форполимеров или паст, содержащих мономер, остаточные напряжения возникают в результате изменения размеров материала, вызванного полимеризацией мономера (усадочные напряжения), градиента концентрации мономера, не вошедшего в реакцию (диффузионные напряжения), разности коэффициентов термического расширения полимера и пузырьков газа, оставшихся в материале или (в случае паст) различной степени набухания по объему частиц полимера в мономере или инертной жидкости.

Преимущество литья паст по сравнению с литьем форполимеров заключается в том, что при одинаковой вязкости массы концентрация жидкой фазы в пастах может составлять всего 7—15%, в то время как в форполимерах она достигает 80—90%. Поэтому полимеризация форполимеров в формах сопровождается значительно большей усадкой, более интенсивным выделением тепла и большим газовыделением по сравнению с полимеризацией паст, в которых жидкой фазой служит мономер.

Поскольку для приготовления паст выбирается такой полимер, который хотя бы незначительно набухает, то вязкость паст со временем несколько возрастает. На начальной стадии набухания частиц полимера в мономере сопровождается возникновением в них значительных диффузионных напряжений, которые исчезают как только исчезает градиент концентрации мономера по объему частиц. В связи с этим полимеризацию мономера в пастах следует проводить после окончания процесса набухания («созревания») массы. Только в этом случае материал приобретает однородность и в нем не будет остаточных напряжений, вызванных микронеоднородностью. В противном случае в материале возникают взаимоуравновешенные микронапряжения, приводящие к микронеоднородности. Ненабухшее ядро

частиц находится в условиях всестороннего сжатия, набухший слой и полимер, образовавшийся вокруг частицы, испытывают напряжения растяжения [4, с. 214—224]. Возможно поэтому изделия, полученные из полимер-мономерных паст, менее прозрачны и менее прочны по сравнению с изделиями, изготовленными литьем форполимеров из ПММА в растворе метилметакрилата и ПММА, суспендированного в метилметакрилатах:

	ПММА в растворе MMA	ПММА, суспендированный в MMA
Разрушающее напряжение, кгс/мм ²		
при растяжении	6—8	4,5—5
» сжатии	10—12	8
» изгибе	8—12	5—7
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	12—18	5,5—8,5

Литье форполимеров и полимер-мономерных паст сопровождается возникновением значительных усадочных напряжений, особенно больших в случае форполимеров.

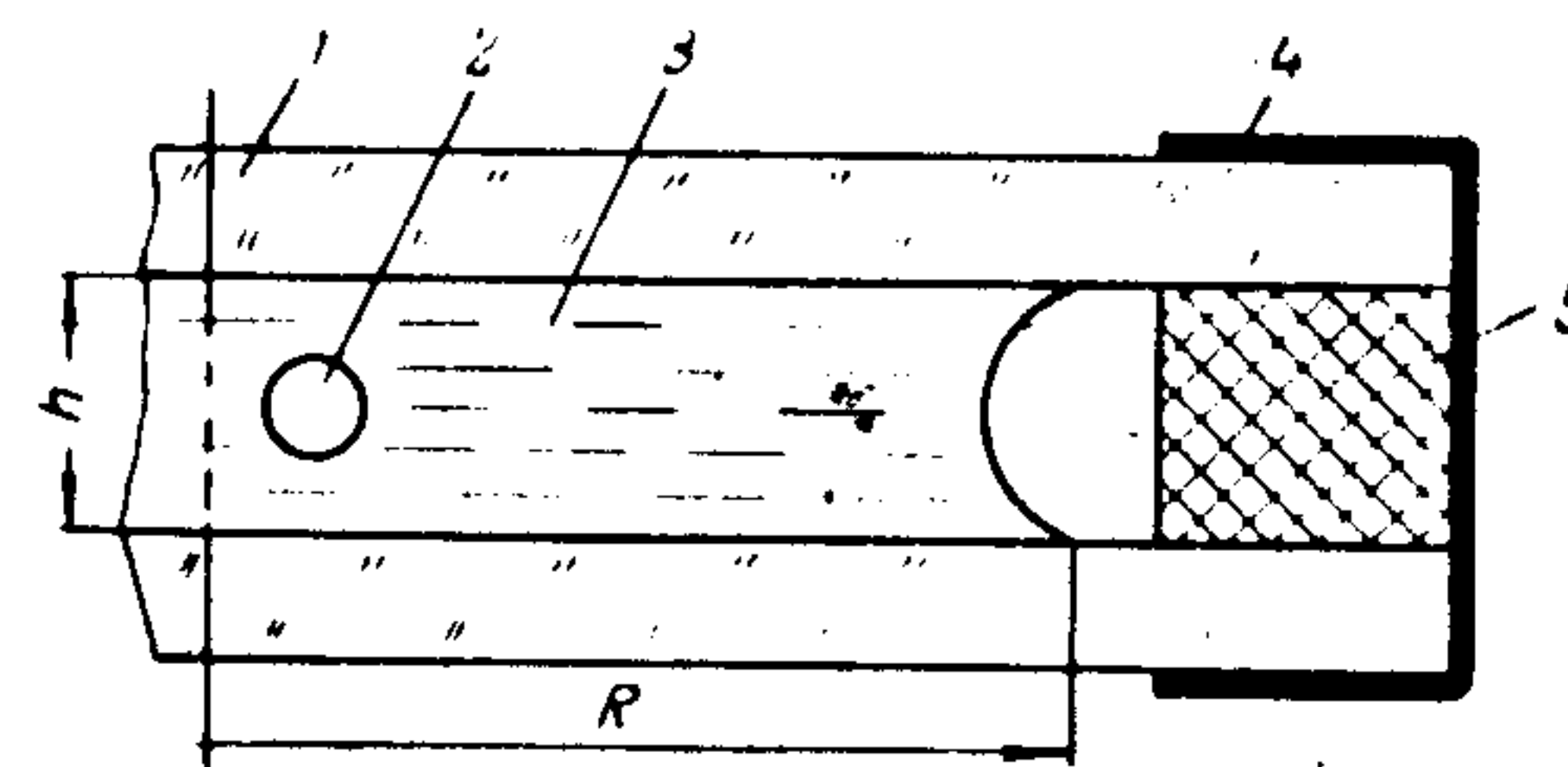


Рис. II.1. Форма для изготовления листов литьем:
1 — стенки формы; 2 — полость разрыва компаунда; 3 — форполимер или паста; 4 — герметизирующий слой; 5 — прокладка.

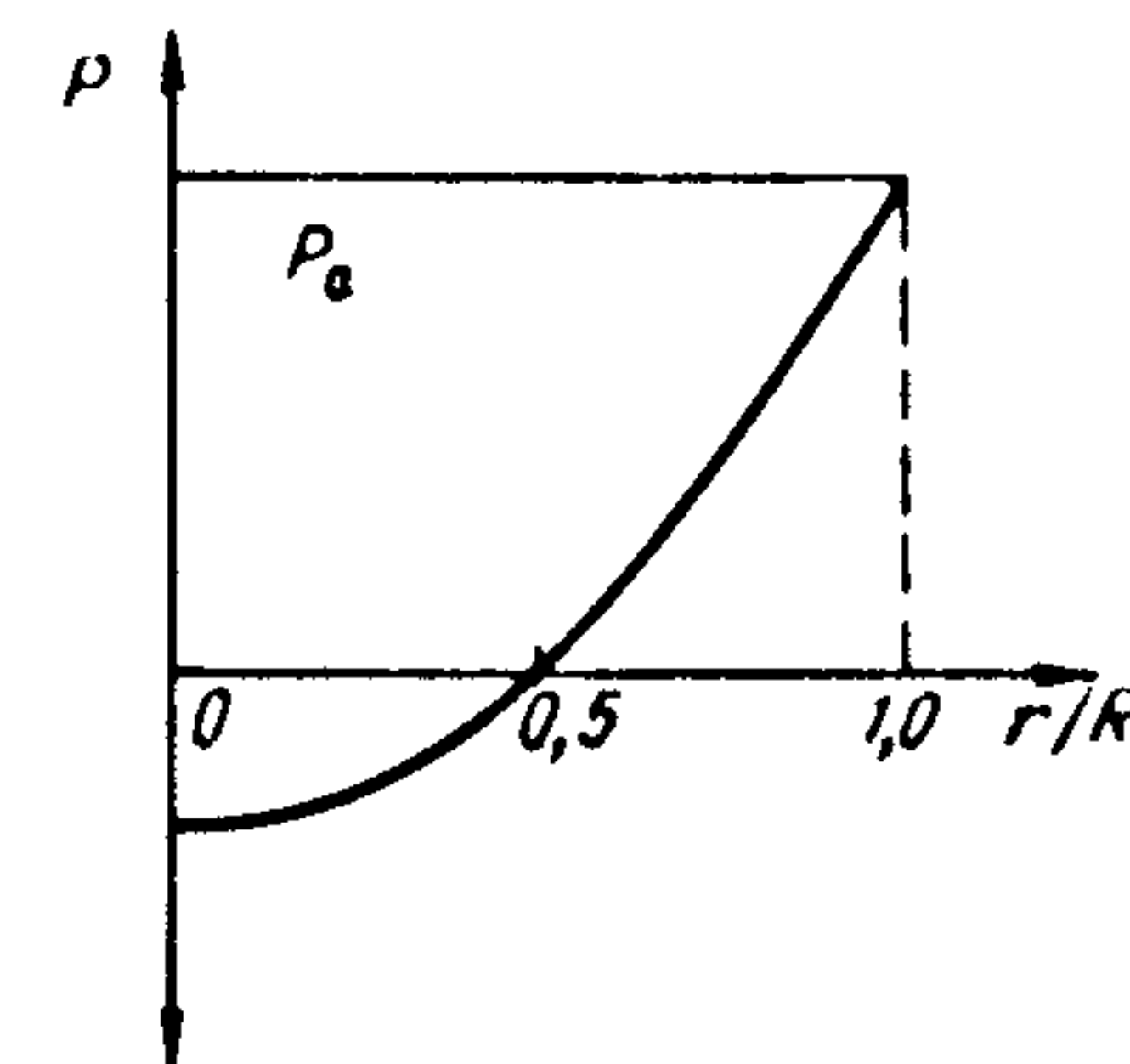


Рис. II.2. Распределение давления в объеме полимеризующейся массы.

На рис. II.1 представлен фрагмент формы, применяемой для изготовления листов из форполимера или полимер-мономерной пасты. Толщина изделия h определяется прокладкой 5, форму герметизирует по периметру слой 4. Если полимеризация проводится при постоянной температуре, то изменение линейных размеров изделия будет происходить со скоростью v , причем $v = f(\tau) = v_{\tau}$. После окончания полимеризации толщина пластины должна была бы уменьшиться до h_0 , если бы этому не препятствовала прокладка.

Если учитывать только усадку в направлении перпендикулярном стенке формы, то давление P , действующее в изделии, в первом приближении можно оценить уравнением Стефана [5, 10—12]:

$$P = 0,75 \eta_{\tau} R^2 v_{\tau} \frac{h + h_{\tau}}{h_{\tau}^2 h^2} \quad (1)$$

где η — вязкость компаунда; R — наружный радиус изделия; v — скорость линейной усадки; h — толщина диска; индекс τ поставлен при текущих изменяющихся величинах.

Бэнкс и Милл [5, с. 10—12] на основании уравнения (1) вывели следующее соотношение:

$$P - P_a = \frac{3v\eta(R^2 - r^2)}{h^3} \quad (2)$$

где P_a — давление окружающей среды.

Приведенное соотношение показывает, что давление в формуемом изделии со свободной боковой поверхностью величина переменная, убывающая по параболическому закону от P_a до минимального значения в центре заготовки (рис. 11.2). Слои материала в центре заготовки находятся в условиях всестороннего растяжения. Эти напряжения могут привести к разрыву (кавитации) материала с образованием в центральных слоях изделия внутренней полости (см. рис. 11.1).

Опасность нарушения монолитности изделия появляется на глубоких стадиях полимеризации, когда вязкость материала резко возрастает и релаксация напряжений замедляется. На начальных стадиях, пока вязкость формуемого материала еще невелика и низка скорость полимеризации, напряжения в материале имеют локальный характер и исчезают вследствие высокой скорости их релаксации.

В реальных условиях литья напряжения в материале могут быть значительно больше рассчитываемых по уравнению (2), так как размеры формуемого изделия изменяются не только по высоте, но и по радиусу. При наличии боковой свободной поверхности усадочные напряжения, возникающие в центре пластины, могут релаксировать, а напряжения в месте контакта материала со стенками формы сохраняются, так как их релаксация затруднена. После окончания полимеризации усадочные напряжения в пластине, находящейся еще в форме, имеют параболический характер распределения (рис. 11.3, а). Если пластину извлечь из формы, то эти напряжения перераспределяются, превращаясь в остаточные напряжения. Поверхностные слои полученной пластины оказываются растянутыми, внутренние — сжатыми (рис. 11.3, б). Такое распределение напряжений способствует образованию на поверхности изделия трещин. Если усадочные напряжения в пластине не достигли предельного значения, то их можно снять термообработкой при температуре близкой к T_c данного полимера и последующим медленным охлаждением.

Усадочные напряжения можно существенно снизить, если вести полимеризацию формолимера или пасты под давлением инертного газа до 2—6 кгс/см².

После окончания формования в материале содержится некоторое количество не вступившего в реакцию мономера. В процессе хранения по толщине изделия устанавливается градиент концентрации мономера, что приводит к появлению диффузионных напряжений σ_d .

Так как изменение объема каждого слоя пластины пропорционально концентрации мономера в нем и коэффициенту линейного набухания (b), то напряжение в любом слое материала в первом приближении может быть описано следующим уравнением:

$$\sigma_{dl} = \frac{Eb}{1-\mu} (c_{cp} - c_i)$$

причем

$$(c_{cp} - c_i) = f(D, \beta) \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии; β — коэффициент массоотдачи; c_{cp} и c_i — средняя концентрация мономера и концентрация мономера в рассматриваемом слое; E и μ — модуль упругости и коэффициент Пуассона материала.

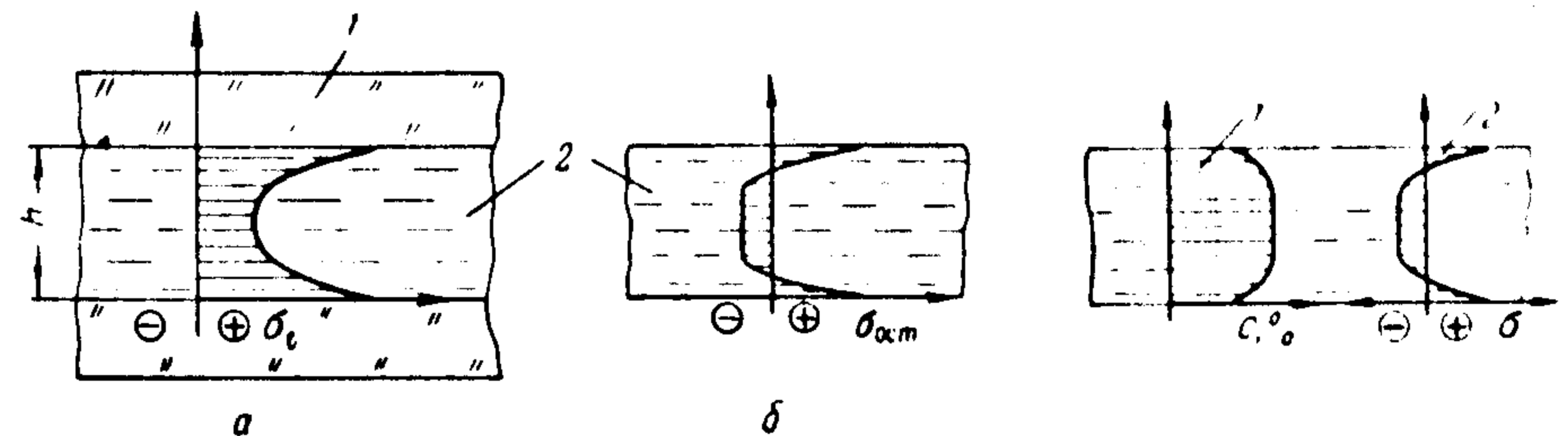


Рис. 11.3. Эпюры распределения усадочных (а) и остаточных напряжений (б) в пластине, отформованной литьем:

1 — стенки формы; 2 — пластина.

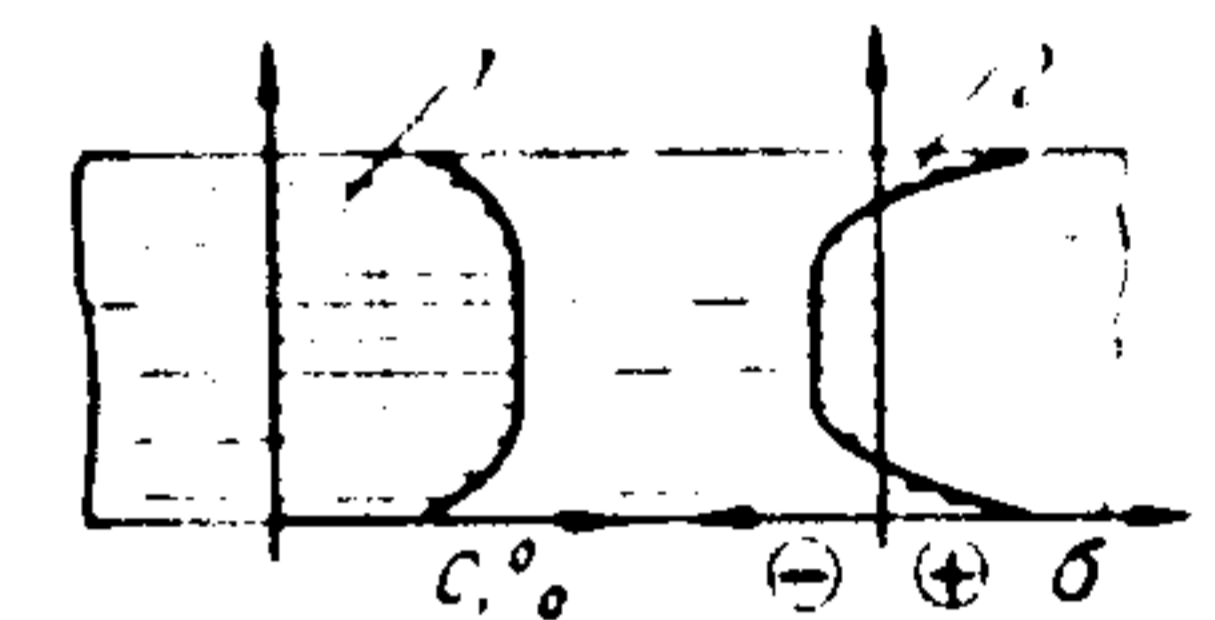


Рис. 11.4. Эпюра распределения концентрации мономера по толщине пластины (1) диффузионных напряжений (2).

Эпюра возникающих в этом случае в материале диффузионных напряжений представлена на рис. 11.4. Диффузионные напряжения в поверхностных слоях пластины имеют знак растяжения и поэтому также способствуют образованию микротрещин. Они существуют в материале до тех пор, пока концентрация мономера в любой точке изделия не сравняется с концентрацией мономера в окружающей среде. С повышением температуры вследствие более резкого увеличения коэффициента β по сравнению с коэффициентом D уровень диффузионных напряжений повышается [4, с. 214—224].

В процессе формования изделий заливкой в формы вязкой массы особенно трудно удалить из материала пузырьки воздуха [6, 7]. Газовые включения играют в этом случае роль концентраторов напряжений. Значительные напряжения возникают в материале вокруг пузырька при нагревании вследствие значительно большего расширения газа по сравнению с расширением полимера. После прекращения нагревания или снятия нагрузки в материале вокруг пузырька могут возникнуть остаточные напряжения. Пузырьки газа можно удалить, центрифугируя формолимер или суспензию в форме. Скорость подъема пузырька в компаунде $v_{п}$ зависит от числа оборотов n

формы вокруг вертикальной оси и расстояния H пузырька от оси вращения формы:

$$v_{\text{п}} = 2 \cdot 10^{-3} \frac{r^2 n^2 H \rho_{\text{к}}}{\eta} \quad (4)$$

где r — радиус пузырька; $\rho_{\text{к}}$, η — плотность и вязкость массы.

В свободном же состоянии пузырьки малых размеров всплывают со скоростью v , которая может быть вычислена из соотношения

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g \rho_{\text{к}}}{\eta} \quad (5)$$

где g — ускорение силы тяжести.

Пузырьки, которые образовались на дне формы, могут всплыть только в том случае, если их диаметр d в момент отрыва будет равен

$$d = 0.020 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_{\text{к}} g}} \quad (6)$$

где θ — краевой угол смачивания фориолимером стенки формы.

Пузырьки, оставшиеся на стенках формы, с течением времени (если масса остается в вязкотекучем состоянии) под действием сил поверхностного натяжения уменьшаются в размерах и захлопываются. Скорость этого процесса определяется скоростью диффузии газа из объема пузырька в атмосферу [8, с. 7; 9; 10, с. 467]:

$$v = DS (P_{\text{п}} - P_{\text{а}}) l \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии; S — коэффициент растворимости газа в фориолимере; l — кратчайшее расстояние между пузырьком и открытой поверхностью; $P_{\text{п}}$ и $P_{\text{а}}$ — давление газа в пузырьке и атмосферное давление.

Спекание

Спеканию подвергают таблетки порошка полимера или отформованные высоковязкие пасты, в жидкой фазе которых полимер не растворяется и не набухает или отформованные пластизоли, т. е. дисперсии полимера в вязких жидкостях, растворяющих полимер при повышенной температуре. При нагревании отформованной заготовки до температуры близкой к температуре текучести или плавления происходит уплотнение пористой массы, обусловленное стремлением частиц к уменьшению поверхностной энергии. Интенсивность спекания определяется скоростью диффузии макромолекул на границе контакта частиц (размывание границы раздела), и скоростью вязкого течения полимера под действием лапласовского давления, возникающего на участках свободных поверхностей пористого тела, имеющих ненулевую кривизну [11—13].

Спекание частиц проходит в три стадии. На первой стадии частицы приплавляются друг к другу, площадь контакта увеличивается, центры частиц сближаются, но между ними еще сохраняются границы раздела (рис. II.5, *a*). На второй стадии сформировывается

пористое тело в виде двух беспорядочно перемежающихся фаз (полимера и газа, заполняющего пустоты). Хотя замкнутые поры на этой стадии не образуются, но границы между частицами исчезают.

На третьей стадии газовые включения превращаются преимущественно в замкнутые ячейки, их число и общий объем уменьшаются, соответственно повышается плотность материала (рис. II.5, *b* и *c*). Спекание осуществляется в результате вязкого течения в зонах контакта под действием лапласовского давления $P_{\text{л}}$, которое зависит от поверхности контакта и поверхностной энергии частиц α :

$$P_{\text{л}} \approx \alpha \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r} \right) \quad (8)$$

где x — радиус площади контакта; r — радиус кривизны боковой поверхности контактного перешейка.

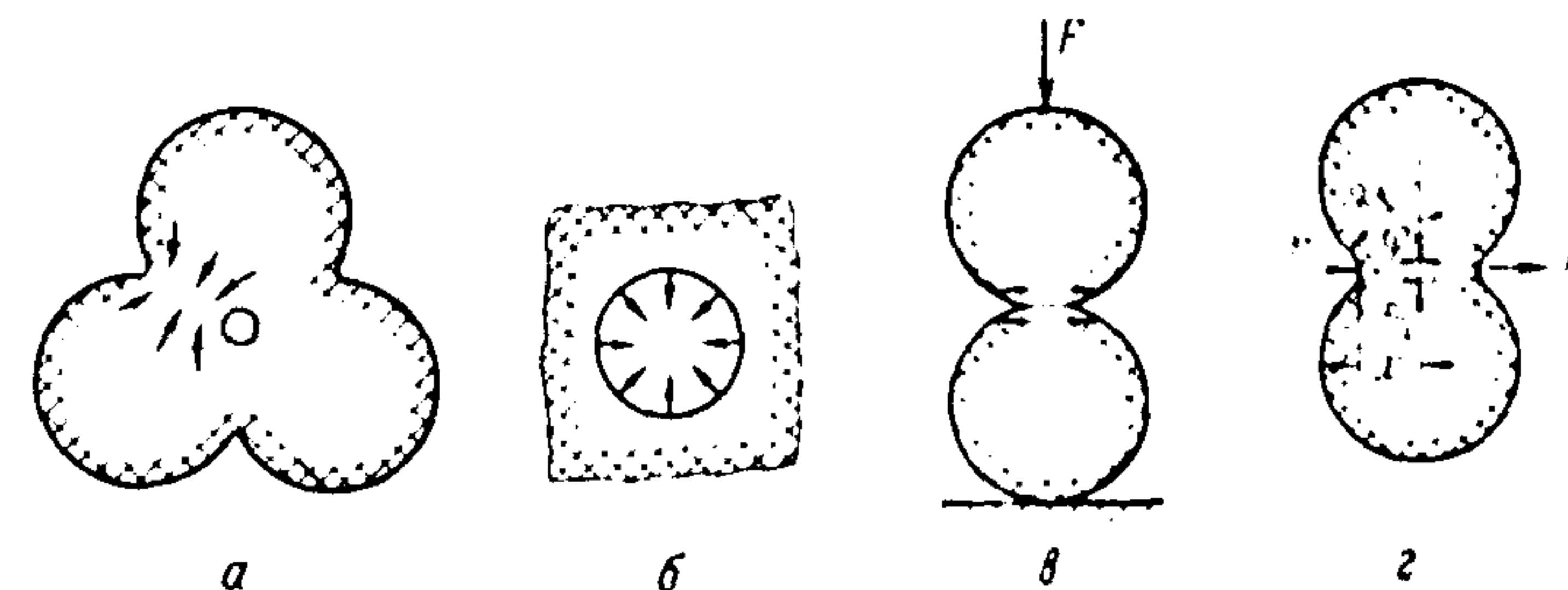


Рис. II.5. Стадии спекания пористого тела:

a — образование пористого тела при спекании; *b* — образование монолита; *c* — схема течения материала под действием силы; *d* — геометрия контакта между частицами.

Скорость течения определяется вязкостью вещества при температуре спекания. Если деформирование частиц носит упруго-вязкий характер, то вязкость во времени изменяется по закону

$$\eta = \eta_0 (1 - e)^{-t/\tau} \quad (9)$$

где τ — постоянная релаксации напряжений в полимере.

Изменение во времени радиуса площади контакта между частицами описывается соотношением

$$x_t \approx \sqrt{\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha R}{\eta} t} \quad (10)$$

где R — радиус частицы.

Полное слияние частиц ($x_t \approx R$) должно произойти за время

$$t = \frac{2\eta}{3\alpha} R \quad (11)$$

Если в процессе спекания на частицы действует сила F , то изменение во времени площади контакта в результате течения вещества в приконтактной области происходит с большей скоростью

$$x_t^4 = x_0^4 + 8R^2 \frac{Ft}{\eta} \quad (12)$$

Величина x_0 определяется соотношением

$$x_0 \approx \sqrt[3]{\frac{3}{4} FR \frac{1-\mu^2}{E}} \quad (13)$$

где μ и E — коэффициент Пуассона и модуль упругости при сжатии вещества частиц.

На заключительном этапе спекания скорость уменьшения диаметра газовой ячейки зависит от скорости диффузии газа в атмосферу или в соседнюю более крупную пору и определяется уравнением (7). Скорость спекания зависит от размера частиц. Если радиусы двух

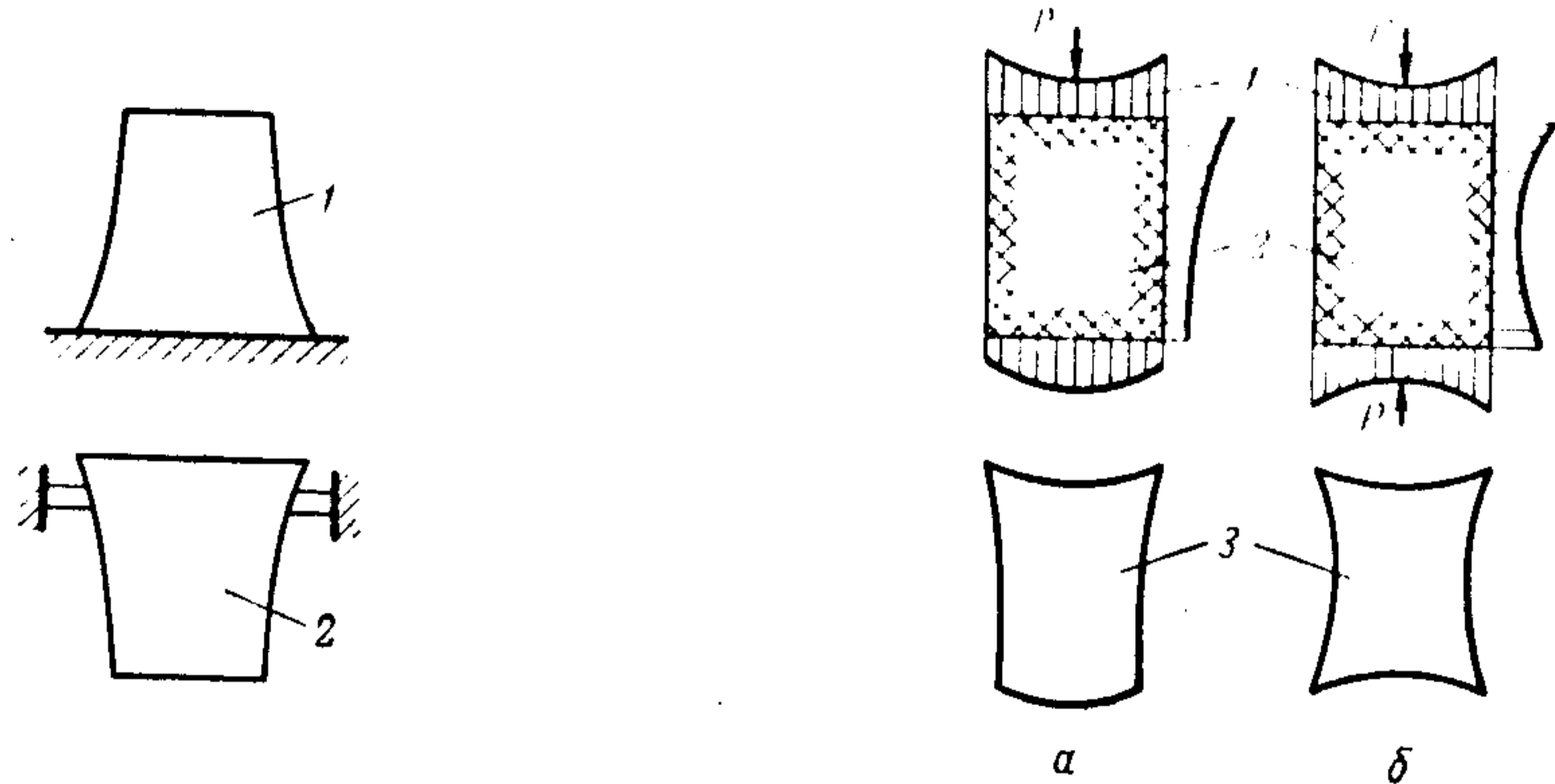


Рис. 11.6. Изменение формы изделия в процессе спекания под действием гравитационных сил:

1 — спекание таблетки в форме; 2 — спекание подвешенной таблетки.

Рис. 11.7. Эпюры распределения давления по высоте и плоскости заготовки, получаемой из порошка в пресс-форме при одностороннем (а) и двустороннем (б) прессовании:

1 — эпюры распределения давления; 2 — заготовка; 3 — характер изменения формы изделия после спекания.

частиц отличаются в m раз, то для достижения одинаковой степени приплавания им потребуется разное время — t_1 и t_2 :

$$t_2 = m^3 t_1 \quad (14)$$

Величина γ в случае переноса массы частиц по механизму вязкого течения равна единице.

В реальных порошках гранулометрический состав частиц полимера изменяется в широких пределах. Поэтому их не удается равномерно распределить в объеме заготовки и между частицами образуются поры разных размеров. Спекание таких заготовок сопровождается возникновением микронапряжений вследствие того, что в направлении более мелких пор, в котором капиллярное давление больше, перемещается большее количество вещества. Между частицами образуются газовые ячейки различных размеров в зависимости от диаметра спекаемых частиц и плотности их упаковки. В первую очередь захлопываются ячейки наименьшего диаметра. Частицы укрупняются и в тех местах, где расстояния между сплавляемыми

частицами оказались большими, образуются разрывы. При дальнейшем сближении частиц расстояние между ними увеличивается, разрывы становятся все большими. В слое материала образуются пустоты, для заполнения которых требуется длительная выдержка при температуре размягчения (или плавления).

Чем крупнее заготовка и больше ее высота, тем в большей степени проявляется действие гравитационных сил (P_g), которые распределены неравномерно по объему заготовки. Это является причиной неоднородной плотности заготовки и искажения ее формы при спекании (рис. 11.6, а). Гравитационными силами нельзя пренебрегать, если напряжения, обусловленные этими силами, в приконтактной зоне соизмеримы с напряжениями, возникающими в результате искривления контактного перешейка.

Итак, при

$$P_g = h \rho g (1-\theta) \left(\frac{R}{x}\right)^2 \quad (15)$$

и

$$P_d = 4\alpha R \quad (16)$$

влиянием силы тяжести нельзя пренебрегать, если

$$x/R = [h \rho g R (1-\theta) / 4\alpha]^{1/2} \quad (17)$$

где θ — пористость заготовки ($\theta = 1 - \rho_k/\rho$, где ρ_k — кажущаяся плотность заготовки, а ρ — плотность материала частицы).

Существенно неравномерную пористость имеют заготовки, полученные прессованием в холодных формах [13, с. 290; 15, с. 133; 16, с. 41]. На рис. 11.7, а и б показан характер распределения давления в уплотняемой заготовке в пресс-формах для одностороннего и двустороннего прессования. Из рисунка видно, что давление в плоскости прессования и по высоте заготовки распределяется неравномерно, неравномерной будет и ее пористость. При спекании такой заготовки происходит искажение ее формы, так как усадка при спекании пропорциональна пористости заготовки. В заготовке возникают термические напряжения, приводящие в ряде случаев к образованию трещин. В отпрессованных заготовках остаются значительные макро- и микронапряжения.

Макронапряжения являются следствием неодинаковой степени уплотнения, а следовательно, неодинакового упругого восстановления. Более уплотненные слои характеризуются меньшей величиной упругого восстановления. После снятия давления они растягиваются менее уплотненными участками заготовки, сжимая их. Расслабление микронапряжений в заготовке в процессе спекания приводит к появлению в готовом изделии трещин и расслоений. Микронапряжения оказываются уравновешенными в объеме каждой частицы. При уплотнении заготовки наибольшие напряжения возникают в приконтактном слое материала [17, с. 329]. В этих областях возникают пластические и эластические деформации, в то время как ядро частицы деформируется упруго. После снятия давления уплотнения упругие

деформации в частицах полностью не исчезают, так как этому препятствуют пластические деформации в приконтактной зоне. Вследствие этого в каждой частице появляются микронапряжения. При спекании происходит релаксация микронапряжений и соответствующих им деформаций. Это способствует некоторому восстановлению формы частиц (или полному, если в приконтактной зоне возникли вынужденно-эластические деформации) и, следовательно, отрыву одной частицы от другой. Таким образом, релаксация остаточных микронапряжений способствует образованию в уплотненной заготовке микротрещин.

Значительные остаточные напряжения возникают в слоях материала, соприкасающихся с поверхностью металлической арматуры. Напряжения начинают появляться в процессе спекания вследствие усадки полимера при захлопывании пор. Эти напряжения очень невелики, так как при температуре спекания релаксационные процессы проходят с большой скоростью. Основные термические напряжения накапливаются после полного охлаждения изделия, поскольку полимер и металл имеют существенно различные термические коэффициенты линейного расширения. Если изделие, изготовленное из аморфного полимера, после спекания охлаждается с малой скоростью, то большая часть напряжений в полимере на границе контакта с металлом исчезает в результате релаксации. Изделия, получаемые из полимеров с высокой скоростью кристаллизации (например, из фторопласта-3), оказываются менее напряженными, если их резко охлаждать. При медленном охлаждении образуется жесткий полимер, имеющий вследствие высокой степени кристалличности большую усадку, а следовательно, и большие напряжения [14].

Несколько иначе происходит спекание паст, в которых жидкая фаза не вызывает растворения и набухания полимера. Дисперсионная среда подбирается таким образом, чтобы она хорошо смачивала частицы, а для стабилизации в нее добавляют поверхностно-активные вещества.

В начальный период удаления из заготовки жидкой фазы испарение ее происходит равномерно со всей поверхности. В момент, когда между осаждающимися частицами остаются тонкие прослойки жидкости, которые находятся в адсорбционных слоях, обнажается поверхность верхнего слоя частиц. Поверхность испарения уменьшается, а между частицами образуются мениски, поверхностное натяжение жидкости в которых вызывает опускание слоя частиц и стягивание его. Поэтому усадка начинается с поверхностного слоя и в нем возникают напряжения растяжения. Капиллярное давление зависит от расстояния между частицами, а следовательно, и радиусов кривизны жидкостной манжетки, образующейся на поверхности частицы (рис. II.8) [18]:

$$P_k = \sigma \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (18)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости; r_1 — радиус жидкостной манжетки; r_2 — радиус боковой поверхности жидкостной манжетки.

Поскольку в реальных пастах укладка частиц никогда не бывает равномерной и частицы имеют разные размеры, то там, где по какой-либо причине промежутки между ними оказались больше, а силы капиллярного давления меньше, под действием капиллярных сил соседних участков, на которых расстояние между частицами меньше, образуется пора, от которой при дальнейшем испарении жидкости как от зародыша трещинообразования прорастает трещина.

Чем выше концентрация полимера в пастах, более однородно распределение частиц по размерам и больше площадь их контакта (например, если частицы имеют волокнистую или пластинчатую

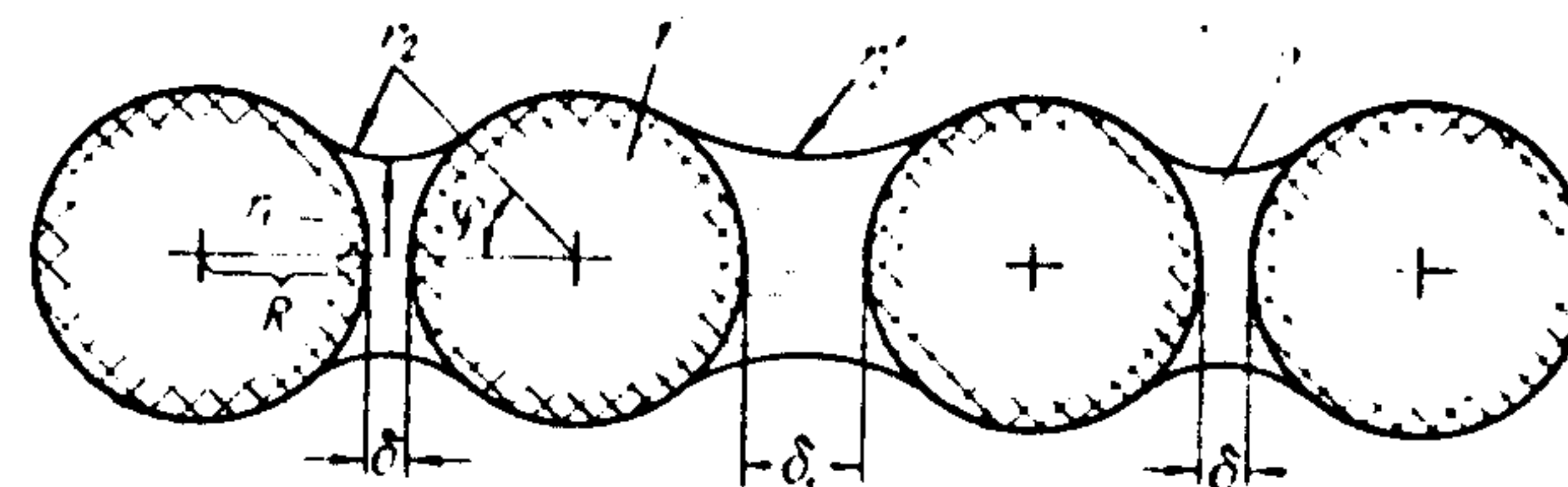


Рис. II.8. Структура слоя спекаемой пасты:
1 — частица полимера; 2 — жидкостная манжетка (R — радиус частицы, δ — расстояние между частицами).

форму), тем меньше вероятность возникновения дефектов в изделиях под действием остаточных напряжений и напряжений, действующих в процессе формования изделия.

ПРЕССОВАНИЕ

Методом прессования формируют термопласты с ограниченной текучестью или с температурой деструкции, лежащей в начале температурной области вязкотекучего состояния. Прессованием изготавливают и изделия из любых термопластов, если толщина стенок превышает 15 мм. Термопласт загружают в пресс-форму в виде порошка, гранул или вальцованных листов, уплотняют и нагревают до вязкотекучего состояния. При этом материал заполняет оформляющую полость и сплавляется в монолитную массу, после чего форму охлаждают [19, с. 193—195; 20, с. 200; 21].

Прессование изделий из термопластов можно вести двумя способами. Первый из них заключается в том, что материал сначала нагревают в пресс-форме до вязкотекучего состояния, затем создают давление, необходимое для заполнения оформляющей полости и уплотнения, материал выдерживают под давлением до полного сплавления отдельных частиц и, не снимая давления, форму охлаждают ниже T_c полимера. Второй способ формования отличается тем, что материал помещают в холодную форму, уплотняют и под давлением нагревают до вязкотекучего состояния, выдерживают при этой температуре до сплавления частиц и охлаждают под давлением. Недостаток первого способа заключается в том, что воздушные ячейки между сплавляемыми частицами, образующиеся при нагревании

полимера до вязкотекучего состояния без давления, при уплотнении и последующей выдержке под давлением полностью не исчезают. Во втором случае, когда частицы, находящиеся в стеклообразном или эластическом состоянии, уплотняются под давлением, степень их деформирования такова, что достигается контакт между ними по всей поверхности. Воздух, заходящий в пространство между частицами, вытесняется, и пористое тело превращается в монолитное. Созданный таким образом монолитный материал может существовать только под давлением, так как упругие и эластические деформации,

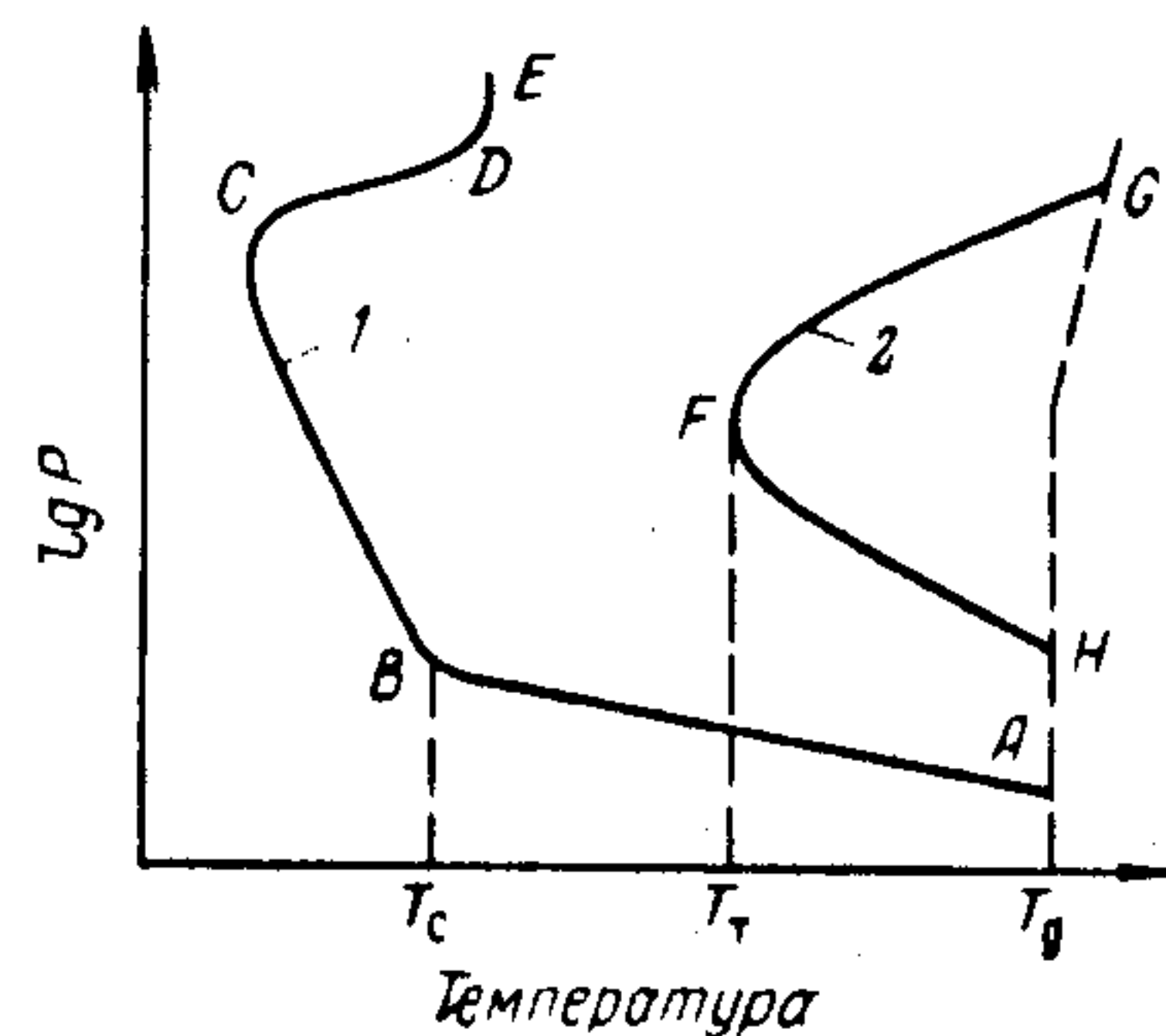


Рис. 11.9. Кривые, ограничивающие области получения монолитно-уплотненного и истинно монолитного аморфного материала со стороны низких температур (1, 2 соответственно) и со стороны температур деструкции (3).

вызванные изменением формы частиц, исчезают, как только давление снимается. Для получения истинно монолитного материала форму с термопластом нагревают до температуры вязкотекучего состояния материала и выдерживают при этой температуре до тех пор, пока в частицах термопласта не отфиксируются упругие и эластические деформации, а следовательно, и остаточные напряжения, соответствующие этим деформациям, и не исчезнет граница раздела между частицами. Для наиболее типичных аморфных термопластов на рис. 11.9 приведены кривые, ограничивающие область температур и давлений, при которых может быть получен так называемый монолитно-уплотненный материал (кривая 1) и истинно монолитный (кривая 2) при формовании изделий вторым способом [22—23].

В монолитно-уплотненных материалах имеются значительные остаточные микронапряжения, накопленные частицами в процессе их деформирования. Кроме того, прочность сцепления частиц невелика, так как граница раздела между ними не исчезла. Такие материалы теряют монолитность при нагревании выше T_c . В истинно монолитных материалах эти дефекты отсутствуют.

При получении монолитно-уплотненных термопластов каждой температуре соответствует определенное минимальное давление, необходимое для достижения контакта между частицами по всей боковой поверхности с тем, чтобы монолитность сохранилась и после снятия давления. В интервале температур, соответствующем участку AB , материал находится в эластическом или вязкотекучем состоянии. Поэтому при нагревании уплотненного материала до этих температур в частицах развиваются эластические или пластические деформации, остающиеся после охлаждения материала и снятия давления. Материал в этой температурной области имеет небольшой модуль упругости и низкую вязкость, поэтому уплотнение его достигается при сравнительно низких давлениях. Точка B на кривой 1 совпадает

с T_c полимера. При уплотнении материала и последующем нагревании до температуры ниже T_c монолитно-уплотненные образцы получаются только в том случае, когда в материале в процессе формования возникают напряжения, превышающие предел вынужденной эластичности, и начинают развиваться эластические деформации. Кривая BC отражает изменение предела вынужденной эластичности материала по мере снижения температуры формования. Отсутствие образования монолита при высоких давлениях (участок CD) связано с механическим застекловыванием полимера. Крутой подъем кривой 1 на участке DE свидетельствует о существовании критической температуры, выше которой не происходит застекловывания полимера при приложении внешней нагрузки.

Все образцы, полученные в области температур и давлений, ограниченной кривой 1, сохраняют монолитность при нормальной температуре и значительная часть из них «распрессовывается» при нагревании до температуры выше T_c . Из этого следует, что в образцах могут быть зафиксированы значительные эластические и упругие деформации, которые релаксируют при нагревании без давления, что приводит к отрыву одних частиц от других по границе раздела, существующей еще в этот момент.

Точка F на кривой 2 соответствует температуре текучести полимера. Только при температурах выше T_t в процессе формования в материале успевают исчезнуть упругие и высокоэластические деформации, накопленные в частицах, и закончиться процесс их спекания. Существование верхней ветви кривой 2 свидетельствует о том, что место T_t на температурной оси зависит от давления: с увеличением давления T_t повышается. В той области (ветвь FH), где T_t не чувствительна к изменению давления, оно должно быть не ниже определенного значения, обеспечивающего полный контакт между частицами. Область оптимальных параметров прессования со стороны высоких температур ограничена кривой AHG , соответствующей температуре деструкции полимера (T_d). Эта температура также повышается с увеличением давления прессования. При увеличении продолжительности выдержки материала под давлением все три кривые перемещаются в сторону более низких температур.

В отличие от аморфных полимеров кристаллические при любых давлениях и температурах ниже $T_{пл}$ не образуют истинно монолитных материалов (рис. 11.10) [23]. Причина этого — влияние давления формования на температуру плавления. При температурах выше температуры плавления истинно монолитные материалы образуются при сколь угодно малых давлениях.

Охлаждать изделия из любых термопластов от температуры формования до комнатной можно без давления или под давлением, которое снимают, когда изделие полностью охладится. Поскольку охлаждение происходит довольно быстро, в материале в отсутствие давления возникают значительные термические напряжения. В процессе охлаждения толстостенных изделий сначала затвердевает тонкий поверхностный слой, усадке которого препятствуют внутренние

слои, охлаждающиеся с меньшей скоростью. В связи с этим наружные слои оказываются необратимо растянутыми. На более глубоких стадиях охлаждения усадке внутренних слоев препятствуют ранее охладившиеся наружные слои. Поэтому в охлаждающемся изделии возникают значительные термические напряжения, способные привести к образованию внутренних пустот или поверхностных утяжили.

Возникновение остаточных напряжений можно предотвратить или снизить их до минимального значения, если применить давление, которое в каждый момент времени должно быть таким, чтобы в охладившихся слоях материала возникли напряжения, превышающие предел вынужденной эластичности. В этом случае даже при высоком градиенте температур усадка средних слоев охлаждающегося

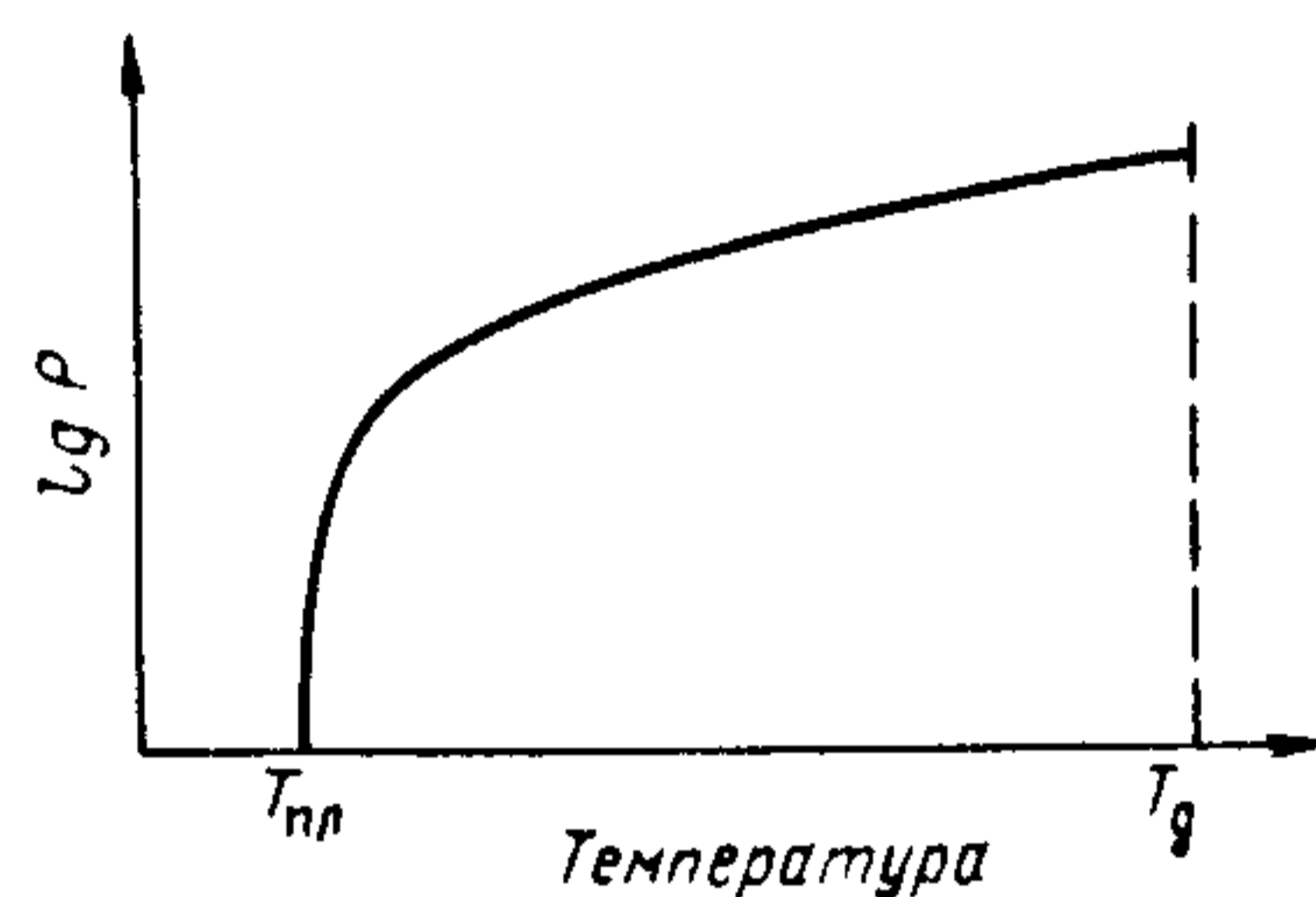


Рис. II.10. Область образования истинно монолитных материалов из кристаллических термопластов.

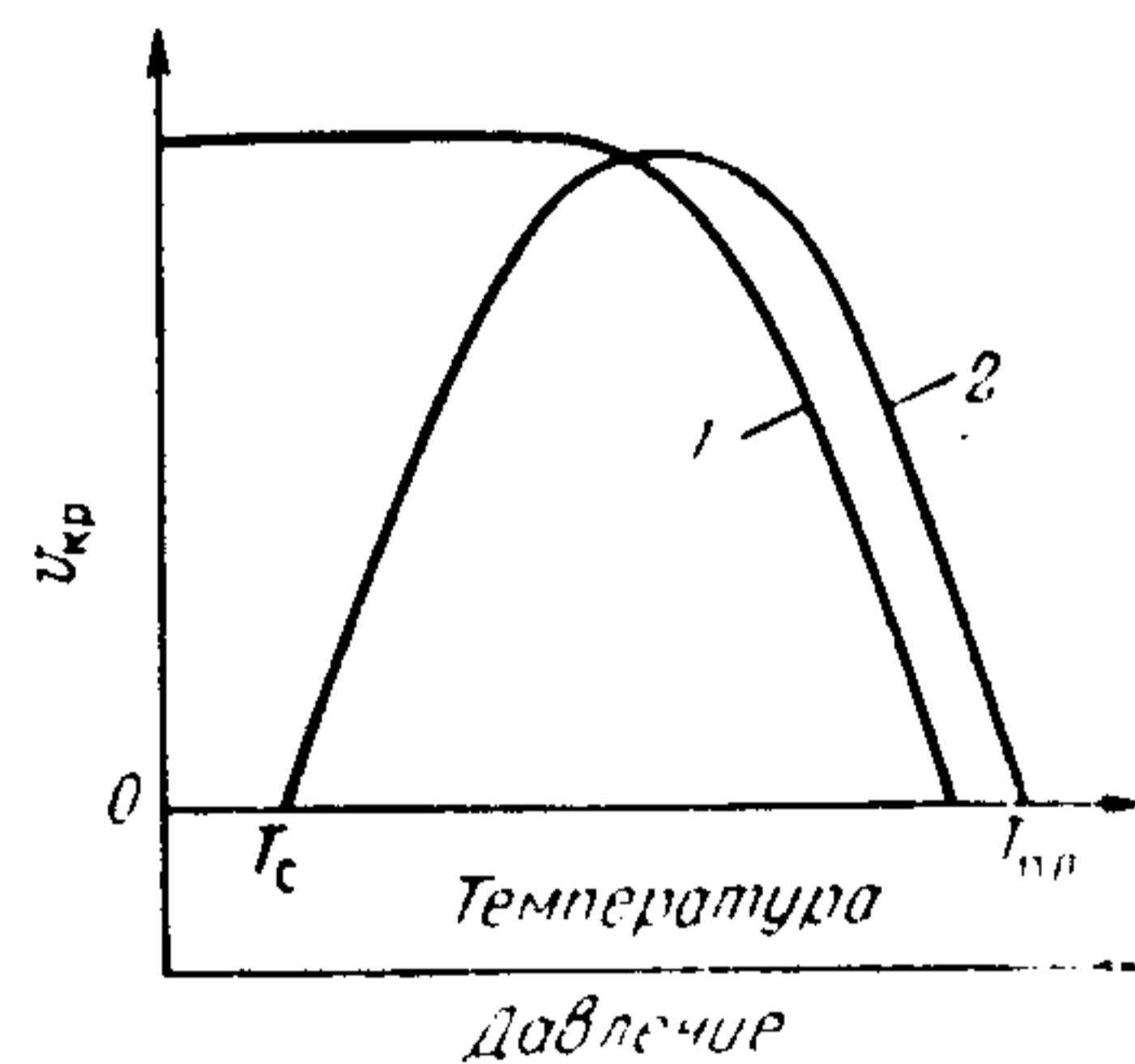


Рис. II.11. Влияние давления (1) и температуры (2) на скорость кристаллизации.

изделия не будет затруднена, поскольку наружные слои изделия под давлением будут деформироваться в соответствии с изменением объема внутренних слоев [19].

В тех случаях, когда нужно снизить степень кристалличности изделия (по сравнению с равновесной) прибегают к закалке, т. е. к быстрому охлаждению материала от T_T до T_c аморфной фазы. Закалка наиболее эффективна в случае тонкостенных изделий. При быстром охлаждении толстостенных изделий в них возникают большие термические напряжения, приводящие к образованию трещин на поверхности или пустот во внутренних слоях изделия. Однако под давлением достаточном для застекловывания полимера при данной температуре, можно охлаждать материал с любой скоростью, не опасаясь кристаллизации или образования термических напряжений [20, с. 244; 21] (рис. II.11).

ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Литье под давлением является наиболее распространенным методом формования изделий из термопластов. В процессе формования полимер, находящийся в вязкотекучем состоянии в материальном

цилиндре литьевой машины, вырывается в форму, имеющую температуру ниже T_c . В процессе течения по литниковым каналам и оформляющей полости полимер частично ориентируется. После заполнения формы полимер уплотняется и выдерживается до охлаждения ниже T_c , в результате чего фиксируется приданная полимеру форма. В процессе охлаждения может происходить и кристаллизация полимера. Поскольку материал в форме охлаждается неравномерно (быстро в пристенных слоях и медленно в центральных), то степень ориентации, степень кристалличности полимера и морфология кристаллов различны. Это различие проявляется тем в большей степени, чем ниже скорости кристаллизации и релаксации напряжений [34, с. 378—382; 35, с. 172—176].

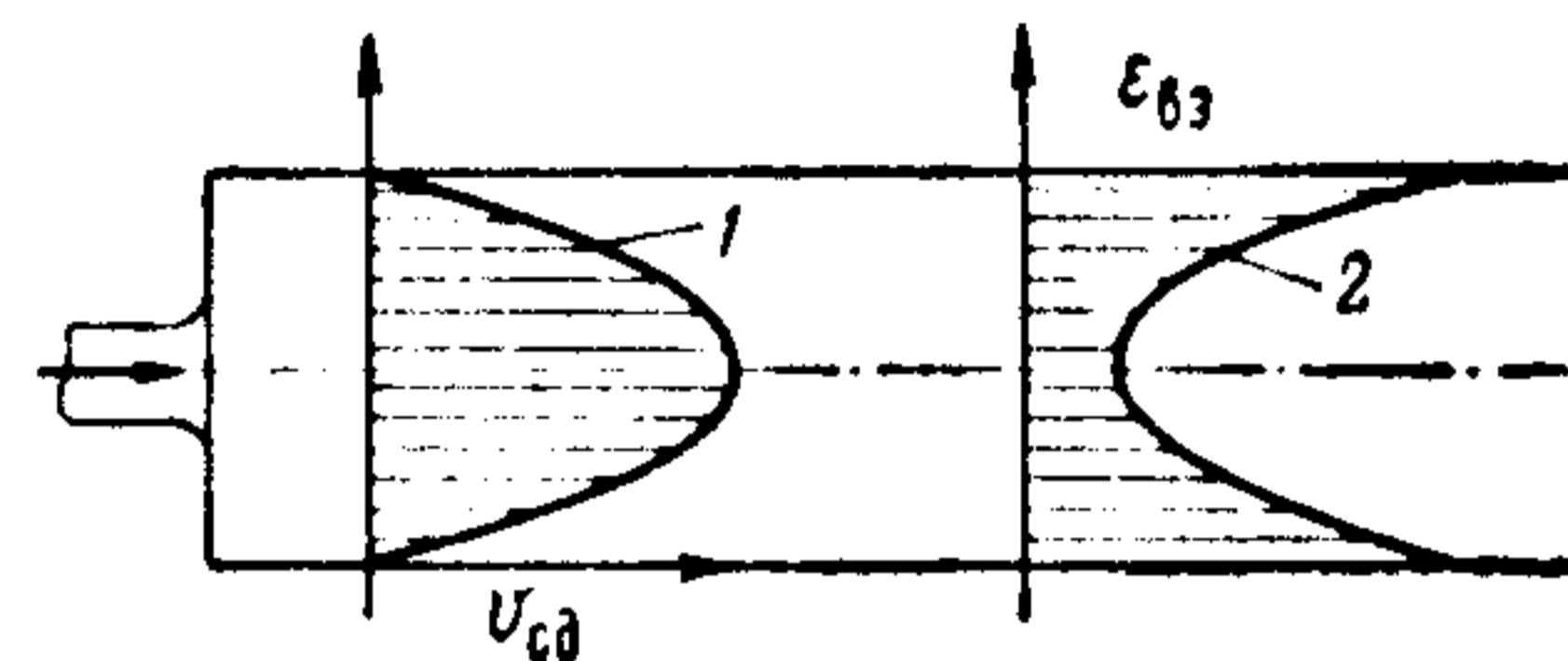


Рис. II.12. Анизотропия степени ориентации макромолекул по толщине пластины:

1 — распределение скорости сдвига по сечению пластины; 2 — распределение высокоэластических деформаций по толщине пластины.

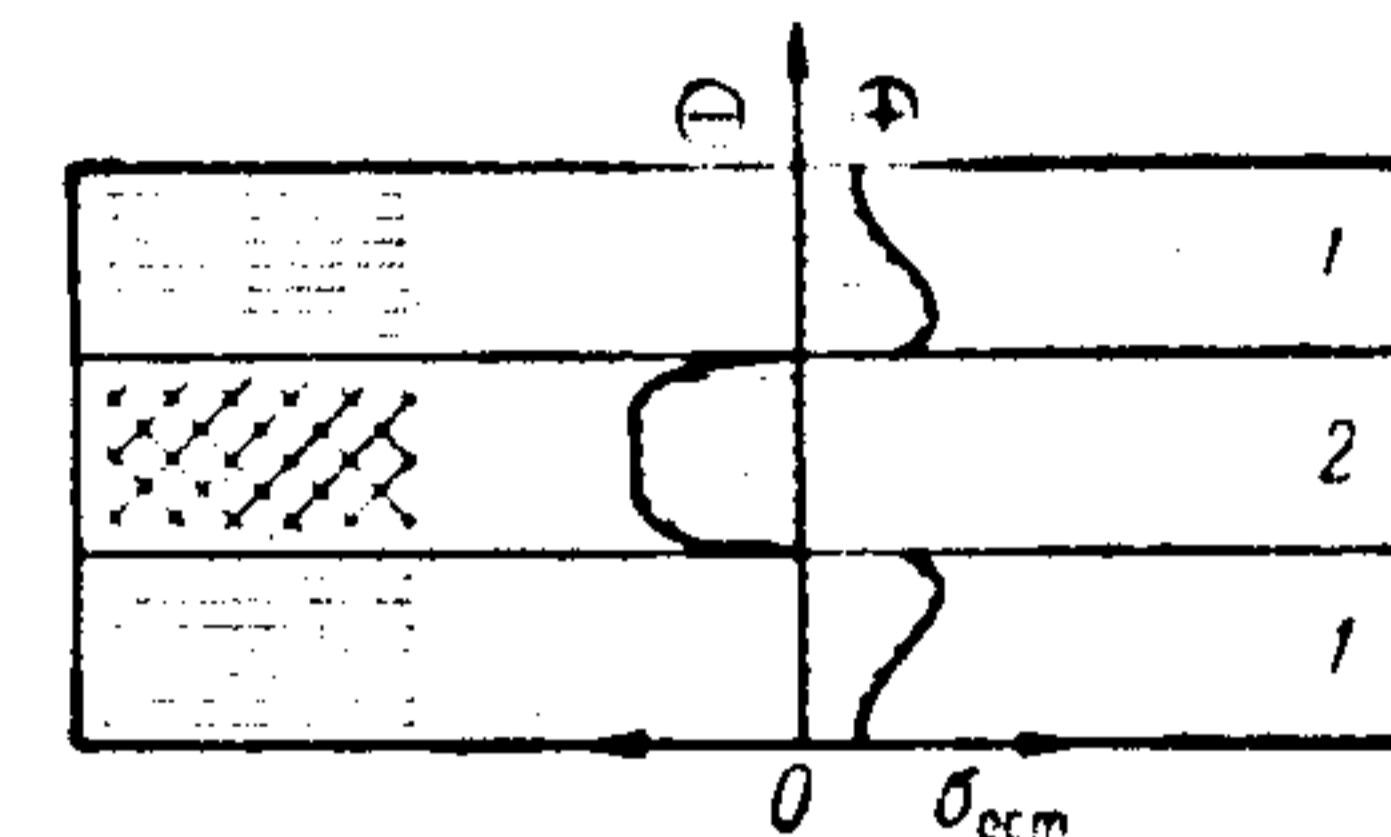


Рис. II.13. Модель пластины с большой анизотропией степени ориентации по толщине:

1 — ориентированные слои; 2 — неориентированный слой.

В процессе течения расплава по литниковой системе и оформляющей полости под действием градиента давления в материале возникают пластические, упругие и эластические деформации. Поскольку течение расплава в форме сопровождается неравномерным распределением напряжений сдвига и большими температурными градиентами, степень ориентации полимера в различных слоях неравномерна (рис. II.12). Наибольшую степень ориентации приобретают слои материала, в которых градиент скорости сдвига наибольший. Даже в изотермических условиях охлаждения в материале с неравномерной степенью ориентации по сечению изделия остаются не только пластические и эластические, но и упругие деформации.

На рис. II.13 представлена модель пластины, состоящей из трех прочно соединенных друг с другом слоев, причем верхний и нижний слои имеют определенную степень ориентации, а в среднем слое ориентация макромолекул отсутствует. При медленном охлаждении такой системы происходит релаксация эластических деформаций в ориентированных слоях, но поскольку этому препятствует неориентированный средний слой, то во всех трех слоях возникают упругие деформации и напряжения. В полностью охлажденной модели фиксируются остаточные напряжения, эпюра распределения которых представлена на рис. II.13.

В процессе течения расплава полимера в форме анизотропия степени ориентации возникает не только по толщине изделия, но и в его плоскости. Так, при формовании диска в форме с центральным расположением литника полимер ориентируется в окружном и радиальном направлениях (рис. II.14, а), причем в радиальном направлении значительно в большей степени, чем в окружном (рис. II.15) [38]. Поэтому при охлаждении усадка в радиальном направлении должна быть больше, чем в окружном. Это приводит к возникновению в изделии упругих деформаций и напряжений, характер распределения которых в полностью охлажденном изделии

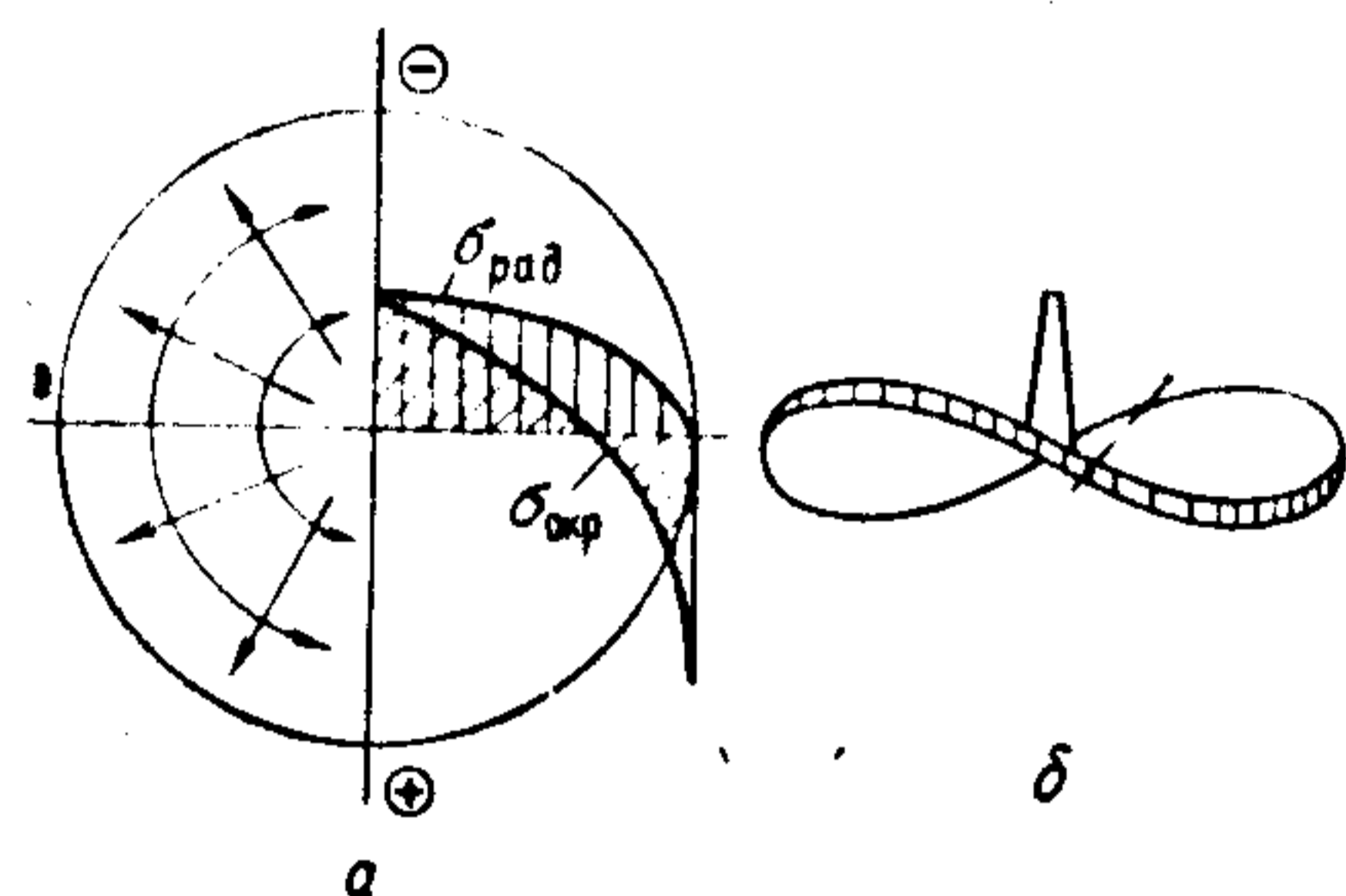


Рис. II.14. Ориентация полимера при заполнении оформляющей полости через центральный литниковый канал при формовании диска (а) ($\sigma_{рад}$ и $\sigma_{окр}$ — радиальные и окружные напряжения) и характер потери устойчивости диском (б).

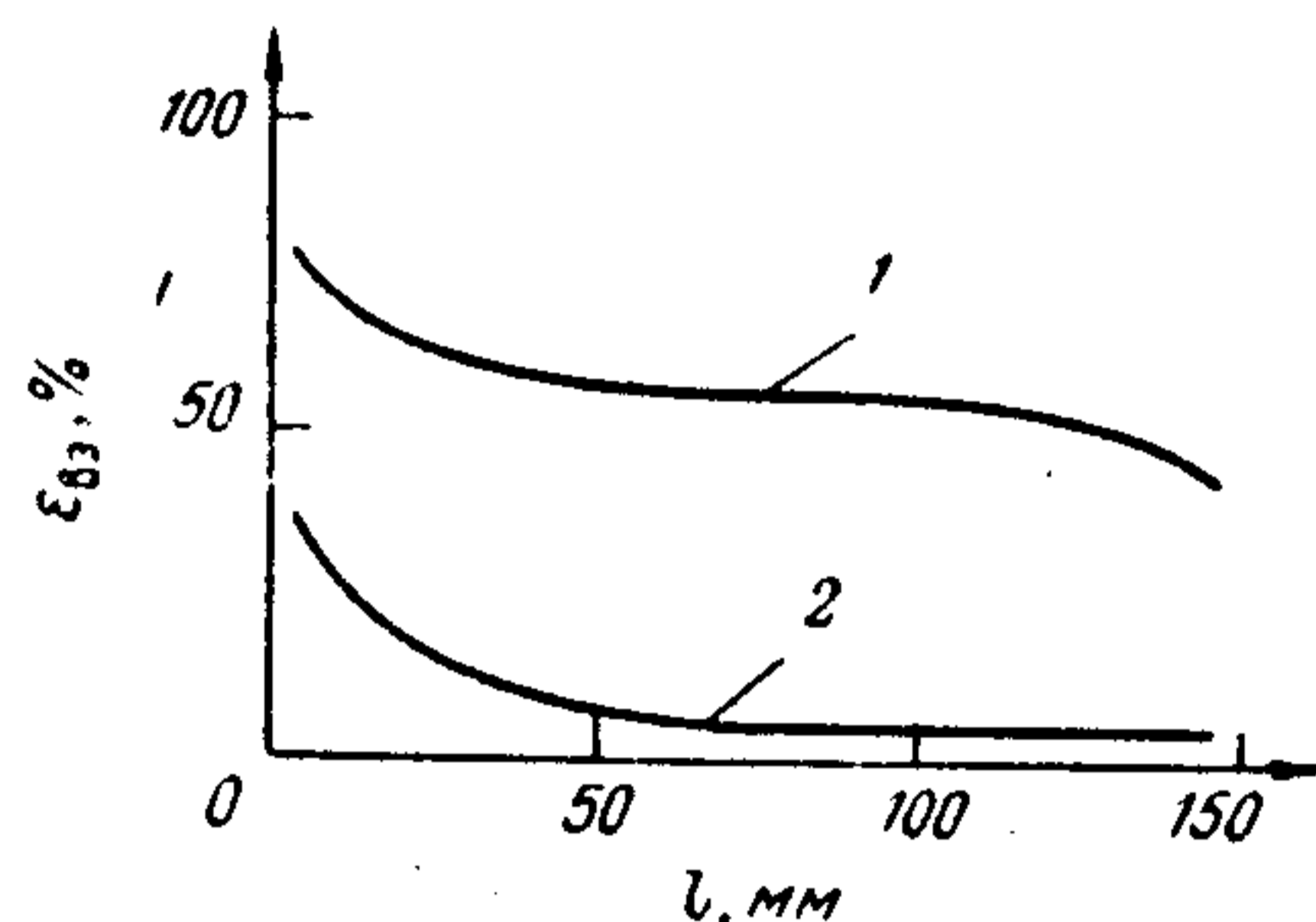


Рис. II.15. Степени ориентации полимеров в радиальном (1) и окружном (2) направлениях.

представлен на рис. II.14, а. Если толщина стенки изделия мала, то под действием остаточных напряжений может произойти потеря устойчивости (коробление) изделия (рис. II.14, б).

Охлаждение расплава термопласта в форме происходит с большой скоростью и сопровождается возникновением значительного температурного градиента, обусловленного большой разницей между температурой формы и температурой расплава. Поэтому наряду с так называемыми ориентационными напряжениями в изделиях возникают и термические напряжения (σ_t), вызванные неравномерным изменением объема материала в процессе охлаждения и кристаллизации, зависящим от удаленности слоя полимера от стенки формы [36]. Быстрое охлаждение расплава полимера вблизи стенок формы приводит к возникновению в нем напряжений растяжения, поскольку сжатию этого слоя препятствует давление. По мере охлаждения слоя в нем возникают пластические, эластические и упругие деформации (рис. II.16, а). Величина и характер распределения термических напряжений в полностью охлажденном изделии зависят от того, на какой стадии охлаждения давление во внутренних слоях снизилось до нуля или приняло отрицательное значение. При относительно малом уплотнении расплава полимера вследствие низкого давления

в форме или недостаточно длительной выдержки материала под давлением напряжения растяжения во внутренних слоях возникают на ранней стадии охлаждения изделия, когда толщина внешних охлажденных слоев еще мала и жесткость их недостаточно высока. Поэтому сопротивление этих слоев напряжениям сжатия, вызываемым внутренними слоями, мало. В этом случае на поверхности изделия возникают утяжины, а поверхностные слои испытывают напряжения сжатия. Характер распределения остаточных напряжений в полностью охлажденном изделии представлен на рис. II.16, б.

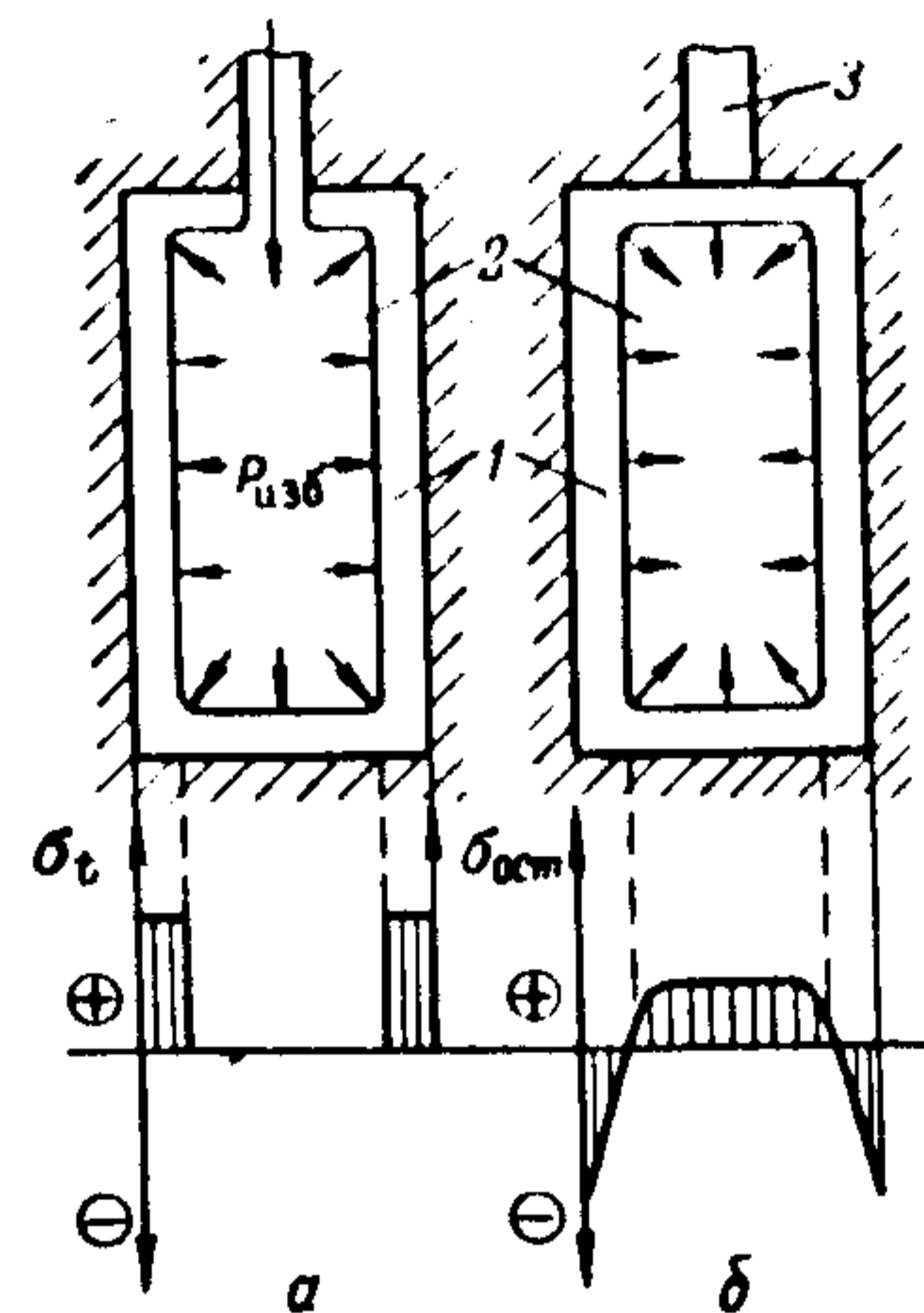


Рис. II.16. Эпюры распределения остаточных ($\sigma_{ост}$) напряжений в изделии, полученном при недостаточном давлении литья: а — начальная стадия охлаждения; б — конечная стадия охлаждения.

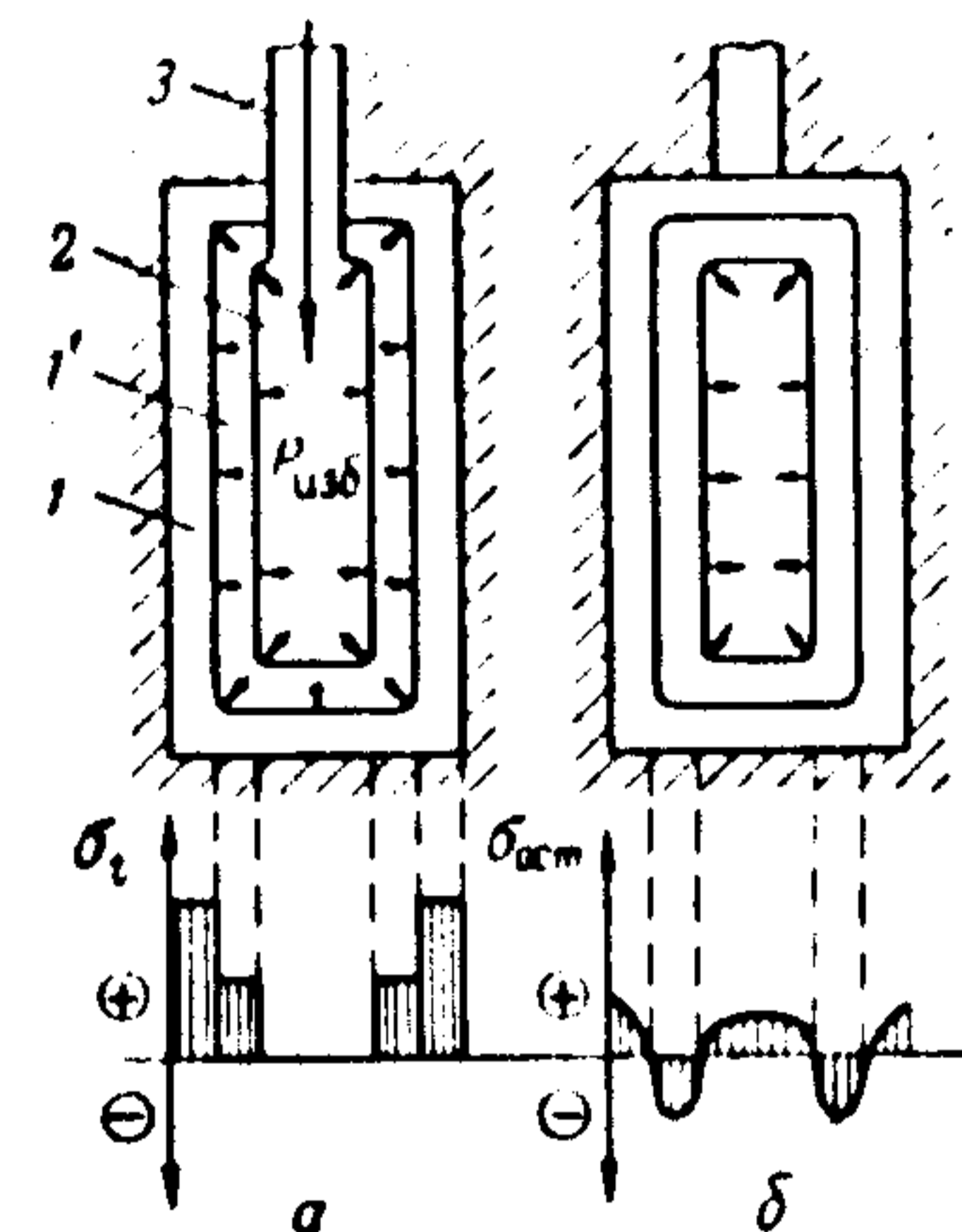


Рис. II.17. Эпюра распределения остаточных напряжений в изделии, отформованном при умеренном давлении литья: а — начальная стадия охлаждения; б — конечная стадия охлаждения.

Если давление во внутренних слоях материала достигает отрицательного значения на более поздней стадии охлаждения, когда толщина и жесткость наружных слоев достаточно высоки, напряжения всестороннего растяжения во внутренних слоях материала могут превысить разрушающее напряжение и там возникнут кавитационные полости. Эпюра распределения остаточных напряжений в изделии, полученном при таком режиме формования, представлена на рис. II.17. В поверхностных и внутренних слоях полностью охлажденного изделия возникают напряжения растяжения, а средние слои оказываются сжатыми. Если давление во внутренних слоях изделия не снижается до нуля и остается положительным при полном охлаждении, то в поверхностных слоях изделия возникают остаточные напряжения растяжения, а внутренние слои оказываются сжатыми. Все три случая могут иметь место в одной детали, если она имеет большую длину и давление по длине существенно изменяется (рис. II.18).

Термические напряжения существенно возрастают, если процесс охлаждения сопровождается кристаллизацией полимера. В наружных слоях, охлаждаемых с высокой скоростью, степень кристалличности и размеры кристаллов меньше, чем во внутренних слоях, охлаждающихся с более низкой скоростью. Поэтому изменение объема в полностью охлаждаемых внутренних слоях больше, чем в наружных. Однако усадке внутренних слоев препятствуют наружные слои, затвердевшие на ранней стадии охлаждения. В результате этого во внутренних слоях возникают дополнительные напряжения растяжения, а в наружных — напряжения сжатия.

Ориентационные и термические напряжения во многом

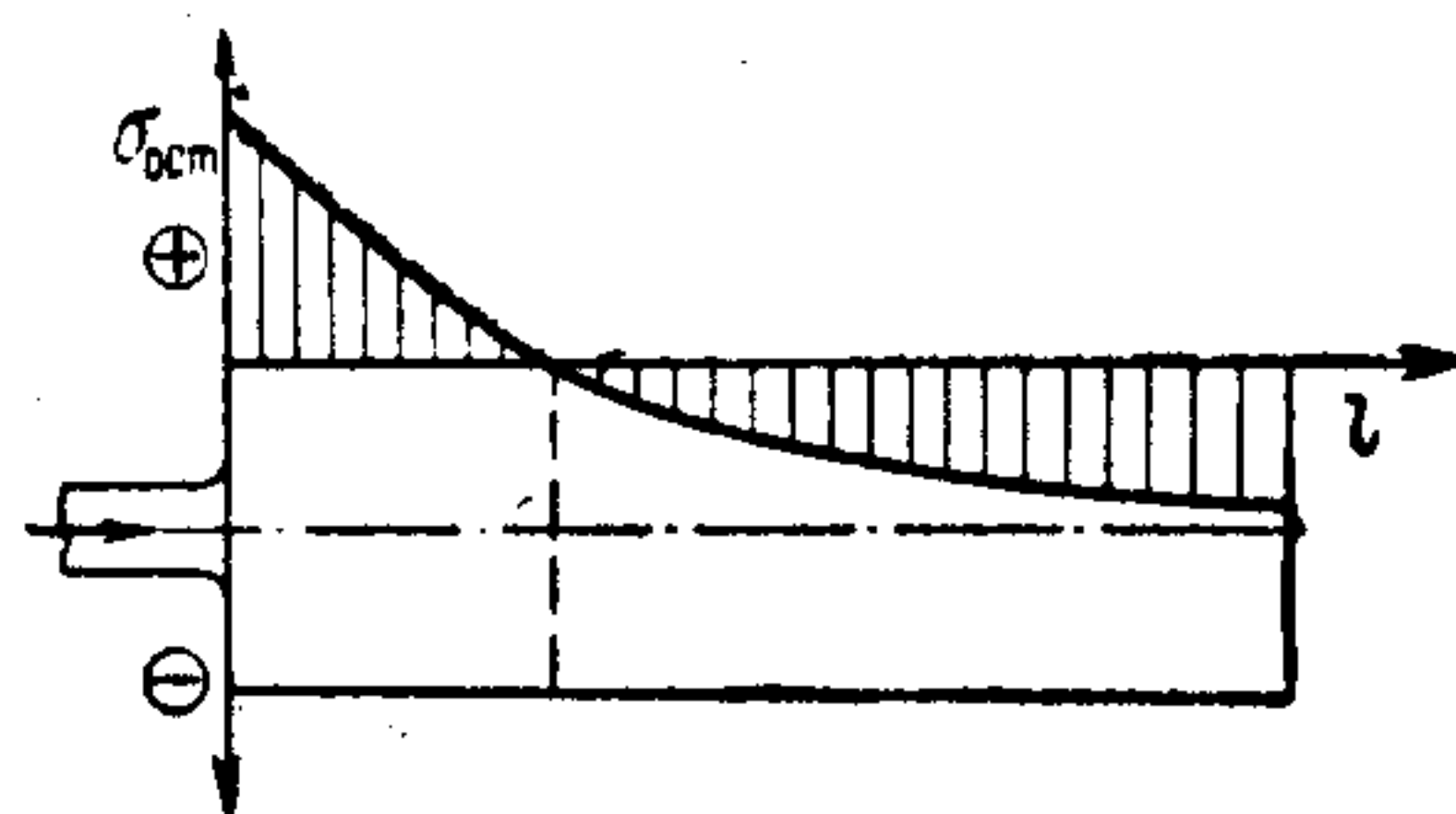


Рис. II.18. Эюра распределения остаточных напряжений по длине изделия в поверхностных слоях при большом перепаде давления.

определяются технологическими параметрами процесса литья [35, с. 172—176; 38]. Наибольшее влияние на ориентационные напряжения оказывает температура расплава (рис. II.19). С повышением температуры расплава снижается вязкость расплава, уменьшается напряжение сдвига, а следовательно, и степень ориентации. С более высокой скоростью проходят и процессы дезориентации. Повышение температуры формы до температуры, близкой к T_c , способствует более медленному застыванию расплава и, следовательно, создаются более благоприятные условия для релаксации эластических деформаций.

Расплавы полимеров относятся к числу сжимаемых жидкостей. Увеличение давления литья приводит к снижению скорости релаксации эластических деформаций, поэтому ориентационные напряжения возрастают с повышением давления литья и продолжительности охлаждения в форме под давлением.

Величина термических напряжений также определяется разностью между температурами формы и расплава и продолжительностью действия на расплав давления. Если расплав полимера впрыскивается в форму, нагретую до температуры, близкой к T_c ,

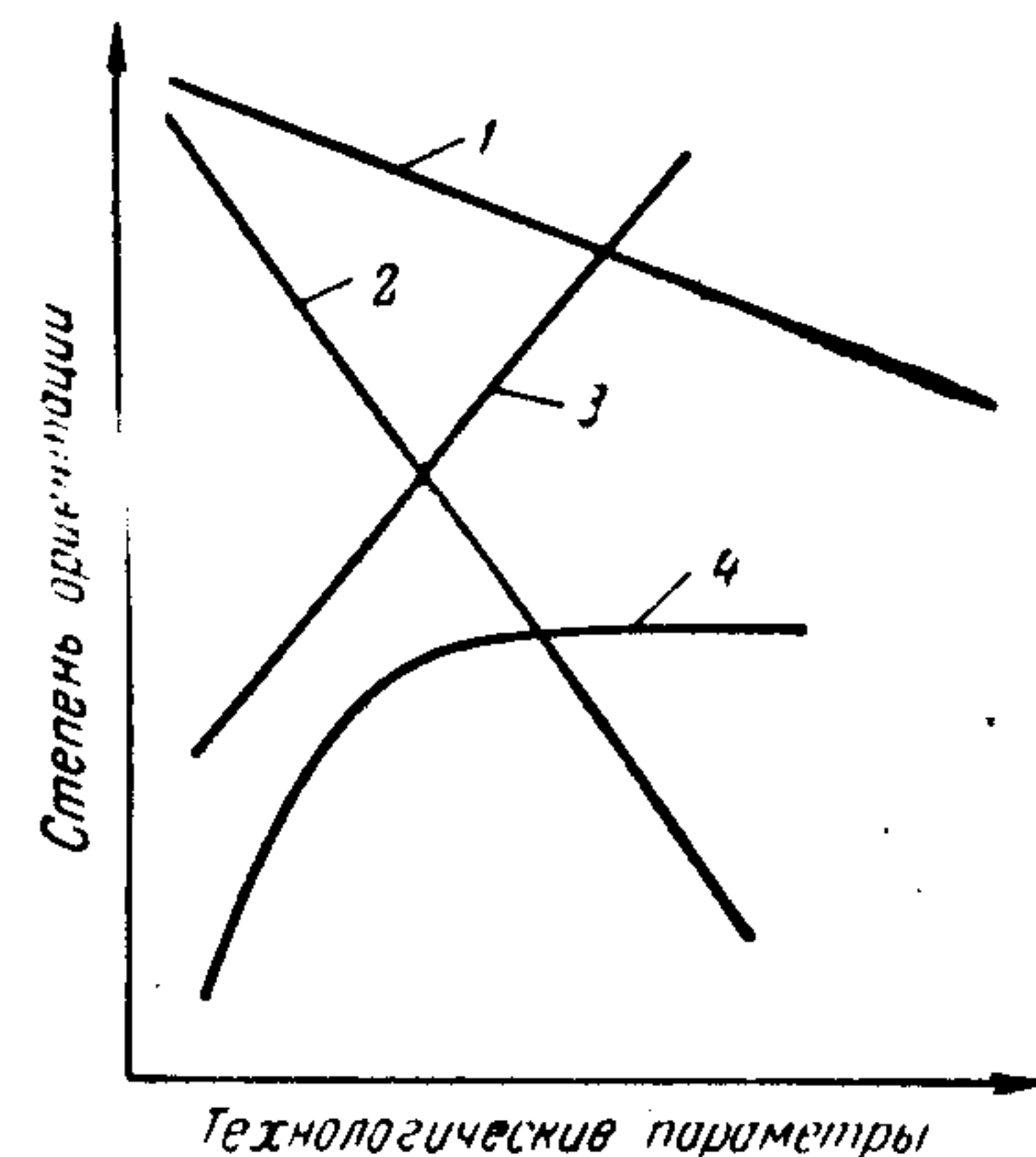


Рис. II.19. Влияние технологических параметров на степень ориентации полимерного материала:

1 — температура формы; 2 — температура расплава; 3 — давление литья; 4 — выдержка под давлением.

и охлаждение его проводится под давлением, то остаточные напряжения в изделии могут и не возникнуть [37].

Термической обработкой не удастся снять напряжения, порожденные различием в степенях ориентации и кристаллизации, а также в морфологии кристаллов, так как это потребовало бы повысить температуру до T_c или $T_{пл}$, а следовательно, привело бы к искажению формы изделия. Остаточные же термические напряжения удастся снять нагреванием до температуры, близкой к T_c с последующей выдержкой при этой температуре и медленным охлаждением изделия. Однако при этом следует учитывать, что температура начала релаксации эластических деформаций T_p ниже T_c полимера, а термообработка при температуре, превышающей T_p , приводит к искажению формы изделия.

ЭКСТРУЗИЯ

В процессе экструзии расплав термопласта выдавливается из материального цилиндра экструдера через оформляющую головку, в которой изделию придается заданная форма. Затем изделие калибруют или подвергают вытяжке и охлаждают [19, 39, 40]. В процессе

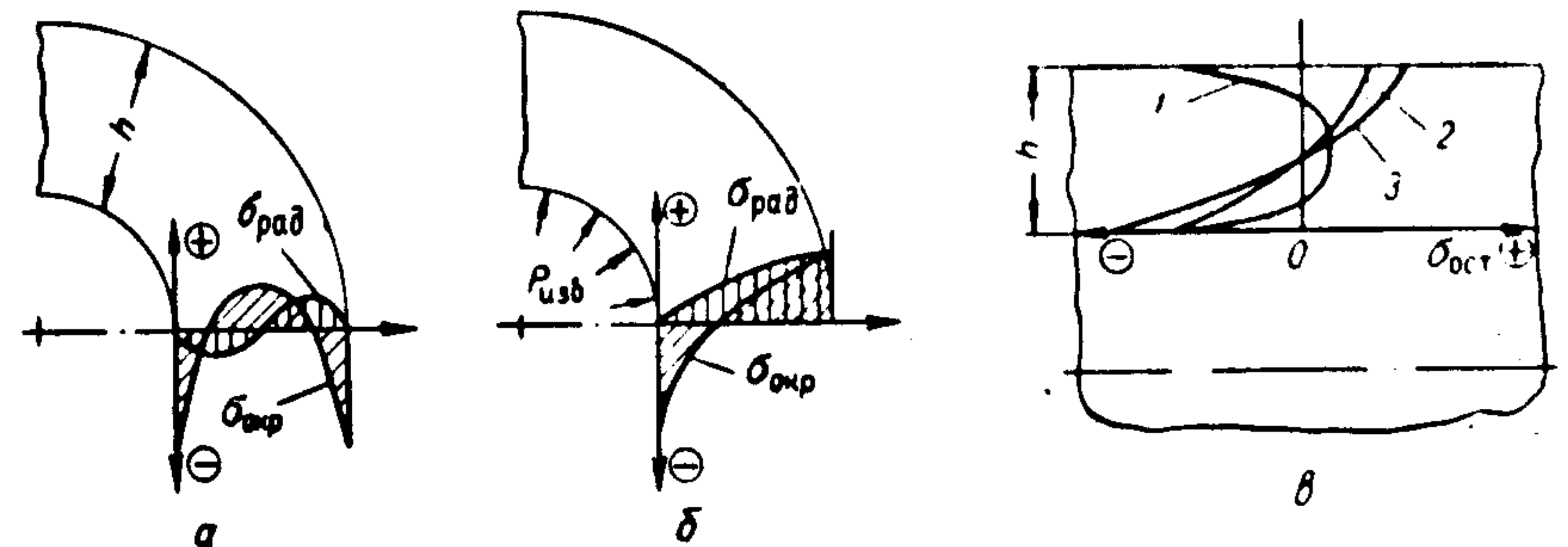


Рис. II.20. Эюра распределения окружных и радиальных остаточных напряжений по толщине стенки трубы, подвергающейся равномерному охлаждению по внутренней и наружной поверхности (а), по наружной поверхности с одновременным раздуванием давлением $P_{изб}$ (б) и осевых напряжений по толщине стенки (в).

охлаждения в изделии фиксируются ориентационные и термические остаточные напряжения. Ориентационные напряжения обусловлены теми же факторами, что и при литье под давлением. Образование же термических напряжений имеет некоторые особенности. Экструдат на выходе из головки, как правило, должен быть быстро охлажден водой или струей воздуха. Характер распределения термических напряжений определяется схемой охлаждения. Например, в изделиях, имеющих форму трубы, даже в том случае, когда охлаждение наружной и внутренней поверхности происходит с одинаковой скоростью, замораживаются напряжения, характер распределения которых представлен на рис. II.20, а.

Наружная и внутренняя поверхности трубы испытывают в окружном направлении напряжения сжатия ($\sigma_{сж}$), так как внутренняя поверхность растягивается, а наружная сжимается внутренними слоями, охлаждающимися в последнюю очередь. Если труба охлаждается только с наружной поверхности, то в самом верхнем затвердевшем слое по мере того, как охлаждаются и сжимаются следующие за ним слои, возникают напряжения сжатия. В охлажденном изделии в окружном и осевом направлениях в наружных слоях остаются напряжения сжатия, во внутренних — напряжения растяжения. Характер распределения остаточных напряжений в трубе, охлаждающейся только с наружной поверхности, может измениться, если в период охлаждения внутри трубы создается давление, применяемое для калибровки изделия по наружному диаметру (рис. П.20, б).

Если перед калибровкой трубы раздуванием на ее поверхности успеет охладиться слой толщиной δ , то при раздувании в нем возникнут окружные напряжения $\sigma_{окр}$:

$$\sigma_{окр} = \frac{P(R_n - \delta/2)}{\delta}$$

где P — давление, применяемое при раздувании; R_n — наружный радиус трубы.

При дальнейшем раздувании, сопровождающимся постепенным охлаждением последующих слоев, окажется, что в последнем слое, внутренний радиус которого совпадает с внутренним радиусом трубы, напряжения меньше, чем в наружном слое, на величину $\Delta\sigma$:

$$\Delta\sigma = \frac{P}{\delta}(h - \delta)$$

где h — толщина стенки трубы.

Разница в напряжениях во внешнем и внутреннем слоях может оказаться гораздо большей, так как в слоях, охлаждающихся в последующую очередь, скорость изменения температуры значительно ниже и это способствует частичной релаксации напряжений растяжения. После полного охлаждения и снятия давления происходит перераспределение первоначальных напряжений в изделии до наступления равновесия, соответствующего эпюре, приведенной на рис. П.20, б.

Такую же эпюру распределения напряжений имеют трубы и в том случае, когда они охлаждаются с внутренней стороны без приложения давления. Эпюры распределения осевых остаточных напряжений по толщине изделия при охлаждении его без давления и с приложением давления во внутренней полости обычно совпадают с эпюрами распределения напряжений в окружном направлении. Так, эпюры распределения осевых напряжений по длине трубы, охлаждаемой равномерно с внутренней и наружной поверхности (кривая 1, рис. П.20, в) и охлаждаемой со стороны внутренней поверхности (кривая 2, рис. П.20, в), аналогичны эпюрам распределения окружных напряжений (рис. П.20, а и б) при таком же охлаждении. Если же во время охлаждения происходит вытяжка трубы в осе-

вом направлении, то эпюры распределения осевых и окружных напряжений могут существенно отличаться друг от друга. В качестве примера на рис. П.20, в приведена кривая (3), отражающая характер распределения осевых напряжений в трубе, охлаждаемой с наружной поверхности при одновременном действии вдоль изделия усилия растяжения.

При охлаждении трубы без вытяжки в осевом направлении наружные слои оказываются сжатыми, внутренние — растянутыми. В процессе растяжения трубы вдоль оси напряжения по высоте ее стенки неодинаковы, их значение оказывается пропорциональным модулю упругости материала в каждом слое. Поскольку наружные слои материала охлаждаются в первую очередь и поэтому приобретают большую жесткость по сравнению с жесткостью последующих слоев, то напряжения в них будут наибольшими. После полного охлаждения изделия такое соотношение напряжений сохраняется до тех пор, пока не будет снято растягивающее усилие, и не произойдет перераспределения напряжений до нового равновесия (рис. П.20, кривая 3).

Таким образом, значение и характер распределения остаточных напряжений определяются схемой охлаждения и приложения нагрузки. Изменяя условия охлаждения и характер механического воздействия, можно создать в трубах остаточные напряжения, способствующие повышению их работоспособности. Так, для труб, работающих под внутренним давлением, наиболее благоприятна эпюра распределения остаточных напряжений, представленная на рис. П.20, в и полученная при охлаждении материала с наружной стороны с одновременным его раздувом. При работе трубы под внутренним давлением внутренние слои материала испытывают наибольшие напряжения растяжения, которые могут быть частично компенсированы остаточными напряжениями сжатия. Кроме того, при раздувании трубы происходит дополнительная ориентация материала в окружном направлении, благодаря чему прочность изделия в этом направлении возрастает. Если же изделие работает под внутренним давлением и испытывает с наружной стороны действие активных сред, то наиболее подходящим будет двустороннее охлаждение. Эпюра остаточных напряжений, возникающих в этом случае, представлена на рис. П.20, а. В тех случаях, когда остаточные напряжения в изделии нежелательны, целесообразно применять медленное охлаждение, а раздувание проводить нагретым газом, чтобы снизить до минимума градиент температуры по толщине стенки.

ШТАМПОВКА *

Штамповкой формуют изделия из термопластических заготовок имеющих в большинстве случаев форму пластины. Заготовки нагревают до эластического состояния и подвергают плоскостной вытяжке

* В написании этого раздела принимал участие Е. В. Дмитриев

с помощью избыточного давления газа или жесткого пуансона. При этом происходит ориентация материала в направлении вытяжки. Форма изделия фиксируется охлаждением полимера до температуры ниже T_c .

Существенное влияние на качество и эксплуатационные характеристики штампованных изделий оказывают ориентационные остаточные напряжения. Возникновение этих напряжений является следствием быстрого возрастания времени релаксации со снижением температуры. Значение и направления действия ориентационных напряжений зависят от технологических параметров процесса, формы изделия и метода штамповки.

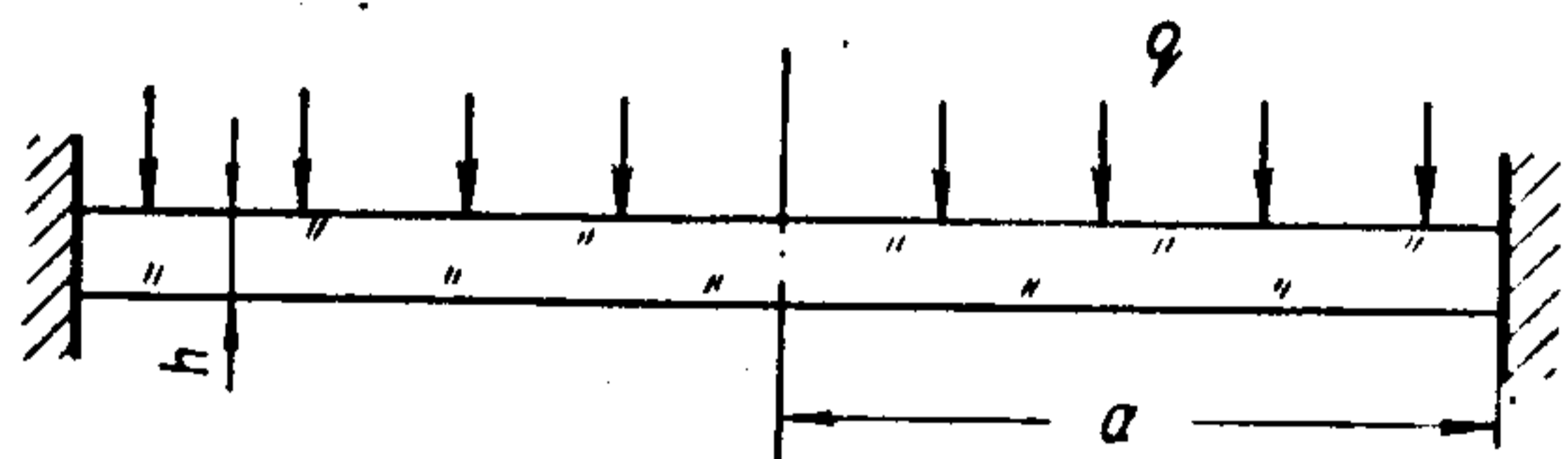


Рис. П.21. Схема свободного вакуумного формования.

При одно- и двухосной вытяжке заготовки, находящейся в эластическом состоянии, ориентационные напряжения возрастают с увеличением степени вытяжки, степени ориентации и скорости формования, а также при снижении температуры, так как при этом замедляются релаксационные процессы [41—44]. Ориентационные напряжения в изделиях, отформованных в изотермических условиях, степень ориентации которых одна и та же во всех точках изделия, совпадают по направлению с напряжениями, которые возникают в материале под действием давления формования. В реальных условиях не удастся получить изделия с равномерным распределением ориентационных напряжений.

На рис. П.21 приведена схема свободного деформирования (вакуумное или пневматическое формование через протяжное кольцо) заготовки, имеющей вид шарового сегмента с радиусом R и толщиной h , под действием давления P . В заготовке в окружном и радиальном направлениях возникают напряжения, которые могут быть рассчитаны по формуле [45]:

$$\sigma = K \sqrt[3]{\frac{EP^2R^2}{h^2}} \quad (19)$$

где E — модуль упругости заготовки в эластическом состоянии.

Коэффициент K является переменной величиной и изменяется от 0,423 при расчете напряжений в центре заготовки до 0,328, если определяются напряжения по контуру. Таким образом, напряжения в центре заготовки оказываются на 29% больше напряжений по контуру, поэтому середина заготовки растягивается и утоняется бы-

стрее. Степень ориентации в этом месте, а следовательно, и ориентационные напряжения, будут больше ориентационных напряжений в других точках. Поэтому после охлаждения изделия и снятия давления произойдет перераспределение напряжений до нового равновесия.

Неравномерно распределены ориентационные напряжения и в изделиях, получаемых методом вакуумной или пневматической штамповки в негативную или позитивную форму [46—51]. В изделии, имеющем форму усеченного конуса, полученном в негативной оснастке, толщина стенки по высоте изделия изменяется по следующему закону:

$$\delta_l = 0.5mK_y\delta_3 \left(1 - \frac{l_l \cos \alpha}{R}\right)^{-2+K_0^m f} \quad (20)$$

Если изделие имеет форму цилиндра, то выражение (20) принимает следующий вид:

$$\delta_l = 0.5K_y\delta_3 \exp\left(-\frac{K_0 h l}{R}\right) \quad (21)$$

Толщина стенки эллиптического цилиндра с плоским дном изменяется следующим образом:

$$\delta_l = \frac{K_y\delta_3 a}{\sqrt{2a^2 + b^2}} \exp\left(-\frac{K_0 h l}{b}\right) \quad (22)$$

Если цилиндрическое изделие формуют на позитивной форме, то изменения толщины стенки изделия по высоте цилиндра можно определить с помощью следующего уравнения:

$$\delta_l = \frac{2}{\pi} K_y K_y^n \delta_3 \exp\left(-\frac{h}{an}\right) \quad (23)$$

где $m = \sin^2 \alpha / (1 - \cos^2 \alpha)$; l_l — текущая координата по длине образующей конуса; δ_3 — толщина заготовки; R — радиус заготовки; α — угол наклона образующей конуса; K_0 — коэффициент, характеризующий степень охлаждения термопласта при соприкосновении его с оформляющей поверхностью; $f = \sin^2 \alpha / [(1 - \cos \alpha) \cos \alpha]$; n_l — текущая координата по длине цилиндра; a и b — большая и малая полуоси эллипса; $n = (R^2 - r^2) / [4(K_0^6 R + K_0^n r)]$; r — радиус пуансона; K_y и K_y^n — коэффициенты утяжки материала из-под прижимного кольца и из части объема заготовки, касающейся торца пуансона; K_0^6 , K_0^n — коэффициенты, характеризующие охлаждение термопласта на рабочих поверхностях обечайки и пуансона.

Анализ уравнений (20)—(23) показывает, что с увеличением высоты формируемого изделия резко возрастает разнотолщинность его стенки, а следовательно, степень ориентации и остаточные ориентационные напряжения.

Определенное влияние на распределение ориентационных напряжений в стенках изделия оказывает соотношение внутреннего диаметра прижимного кольца и внутреннего диаметра формы. Увеличение этого соотношения только на 14% приводит к увеличению неравномерности распределения ориентационных напряжений в два раза [50]. Неравномерность распределения ориентационных напряжений существенно возрастает, если в плоскости заготовки или по толщине

ее возникает температурный градиент, а также при увеличении толщины формуемой заготовки. Изделия с неравномерным распределением ориентационных напряжений в большей степени подвержены короблению [40].

Появлению термических напряжений способствуют температурные градиенты, возникающие при охлаждении заготовки воздухом и в момент контакта ее с оформляющей поверхностью.

На рис. П.23, а представлена эпюра распределения остаточных напряжений по толщине цилиндрического стакана, полученного вакуумной штамповкой в негативную форму (рис. П.22, а), а на

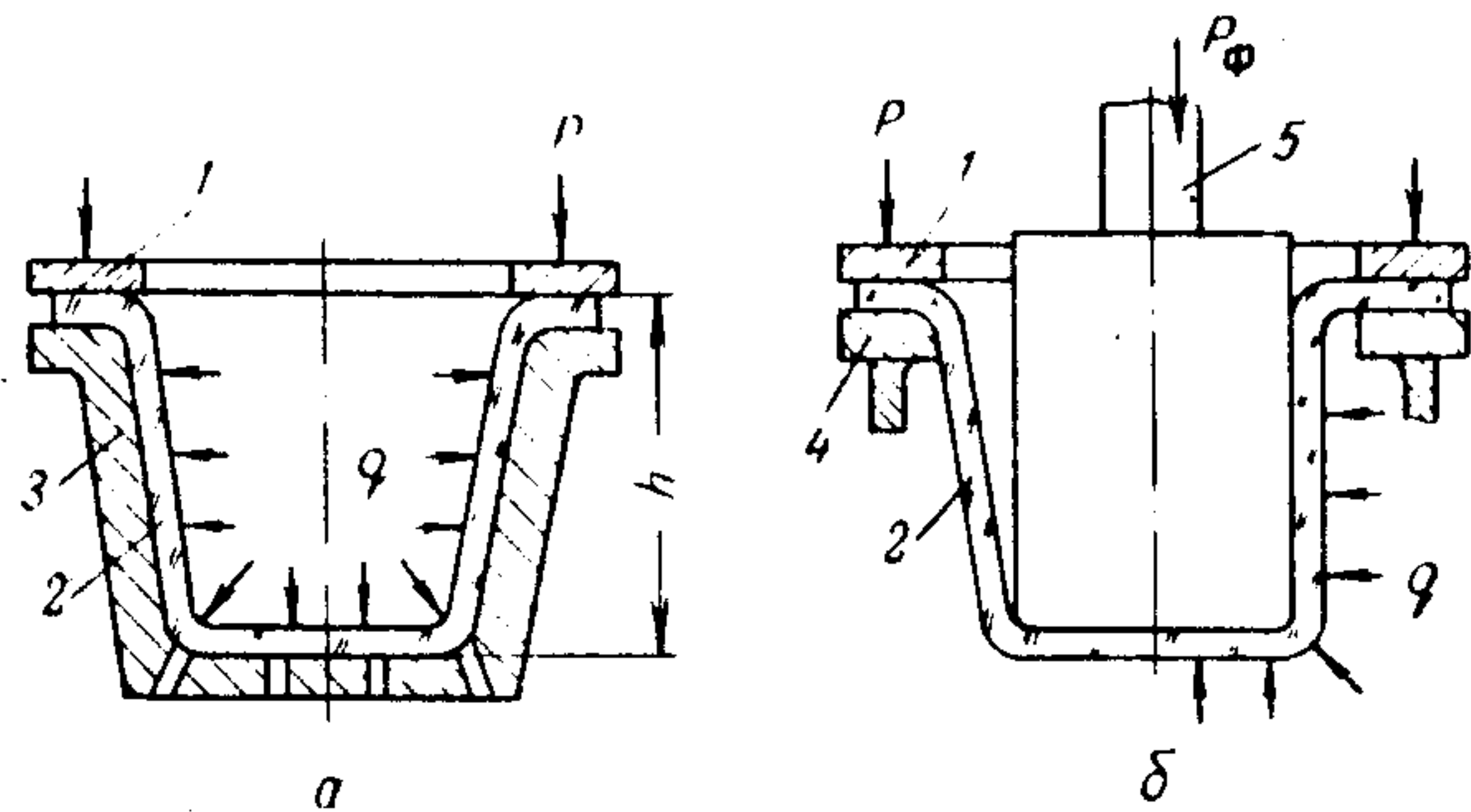


Рис. П.22. Схема вакуумной штамповки в негативную форму (а) и механошневматической штамповки (б): 1 — прижимное кольцо; 2 — заготовка; 3 — матрица; 4 — протяжное кольцо; 5 — пуансон.

рис. П.23, б показано распределение напряжений в таком же изделии, отформованном механошневматическим способом (рис. П.22, б) из органического стекла марки СТ-1. При формировании в негативной форме резкое охлаждение изделия начинается с наружной поверхности. Усадке этой поверхности по мере охлаждения препятствуют внутренние слои материала и давление формования. Поэтому наружные слои сначала деформируются необратимо, а затем по мере снижения температуры в них под действием давления формования развиваются упругие деформации растяжения. Термическому сжатию внутренних слоев при охлаждении также препятствует давление формования, но так как они охлаждаются медленнее, напряжения в этих слоях оказываются ниже. При формировании изделия на пуансоне охлаждение происходит в обратном порядке и наружная поверхность изделия оказывается растянутой.

Такой характер распределения остаточных напряжений был подтвержден методом активных сред и методом разрезания колец. Растрескивание изделия, помещенного в активную среду, начинается с растянутой поверхности. При определении напряжений вторым способом, цилиндрическую часть изделия по высоте разрезают на кольца, каждое из которых затем разрезают по образующей. По расхождению концов распила Δh , модулю упругости материала

E и геометрическим характеристикам кольца можно рассчитать остаточные окружные напряжения, используя следующую формулу:

$$\sigma_{\text{окр}} = \frac{E(r - r_0)}{2(r_0^2)} \Delta h \quad (24)$$

где r и r_0 — текущий и средний радиус кольца.

Характер распределения окружных остаточных напряжений по высоте наружной поверхности цилиндрической части изделия, отформованного на пуансоне в зависимости от температуры формующей оснастки представлен на рис. П.24. Напряжения

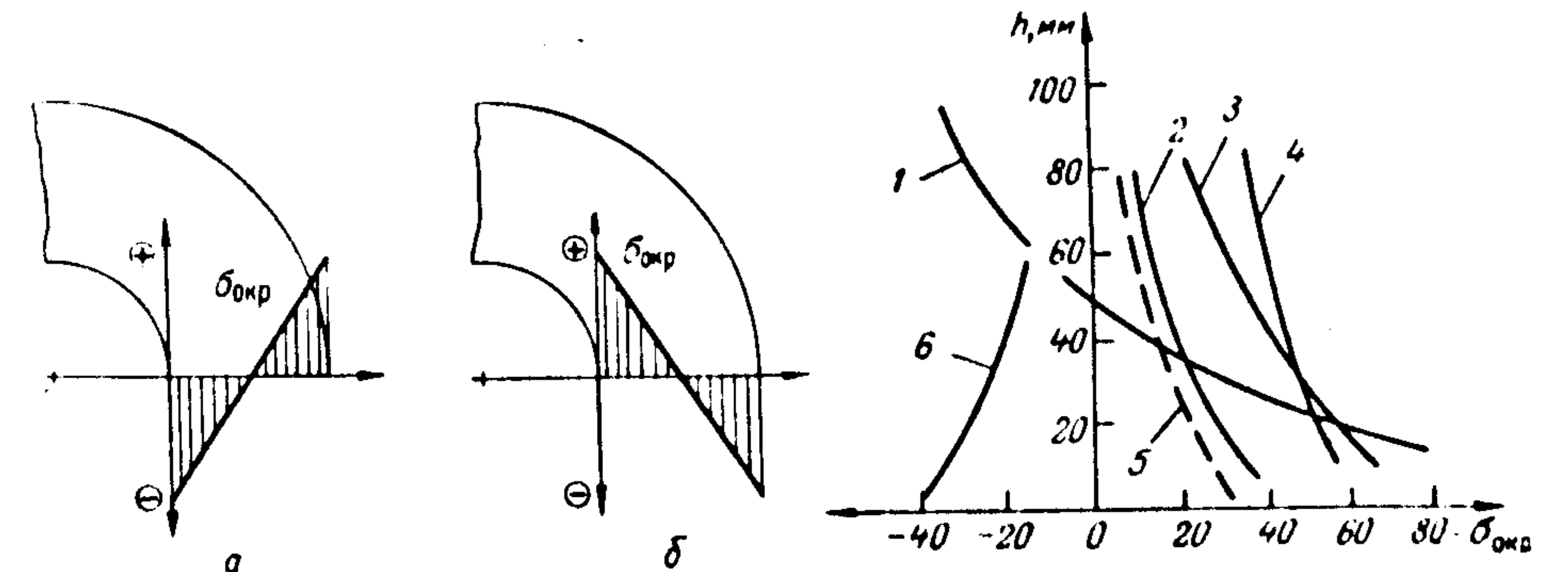


Рис. П.23. Эпюры распределения остаточных напряжений по толщине стенки цилиндрического стакана, отформованного на негативной (а) и позитивной (б) оснастке.

Рис. П.24. Эпюра распределения по высоте цилиндрического стакана остаточных окружных напряжений в наружном слое стенки:

1—5 — формирование на пуансоне; 6 — формирование в матрице; температура пуансона: 1 — 20 °C; 2 — 60 °C; 3 — 80 °C; 4 — 100 °C; 5 — 100 °C (1—5 — охлаждение под давлением до 20 °C); 6 — температура матрицы 20 °C.

растяжения в наружных слоях цилиндрической части изделия увеличиваются к донной ее части, поскольку нижние кольцевые слои формируются из вытянутого доннышка, имеющего более низкую температуру.

С повышением температуры пуансона разница в значениях окружных напряжений уменьшается, хотя имеется некоторая тенденция к повышению общего уровня напряжений (рис. П.24, кривые 1—4). Окружные напряжения могут быть резко снижены, если формирование ведется на пуансоне, нагретом до температуры, близкой к T_c , и отформованное изделие затем охлаждается до нормальной температуры вместе с пуансоном (рис. П.24, кривая 5). Окружные напряжения в наружном слое цилиндра, отформованного в матрице, также увеличиваются по направлению к доннышку изделия, однако они имеют знак сжатия (рис. П.24, кривая 6).

Очень часто в процессе штамповки нагревание заготовки и формирование изделия производят в разных местах. Нагретая заготовка

транспортируется к месту формования и закрепляется на формообразующей оснастке. За это время поверхностные слои материала охлаждаются и приобретают повышенную жесткость. Если затем в процессе формования такая заготовка подвергается растяжению

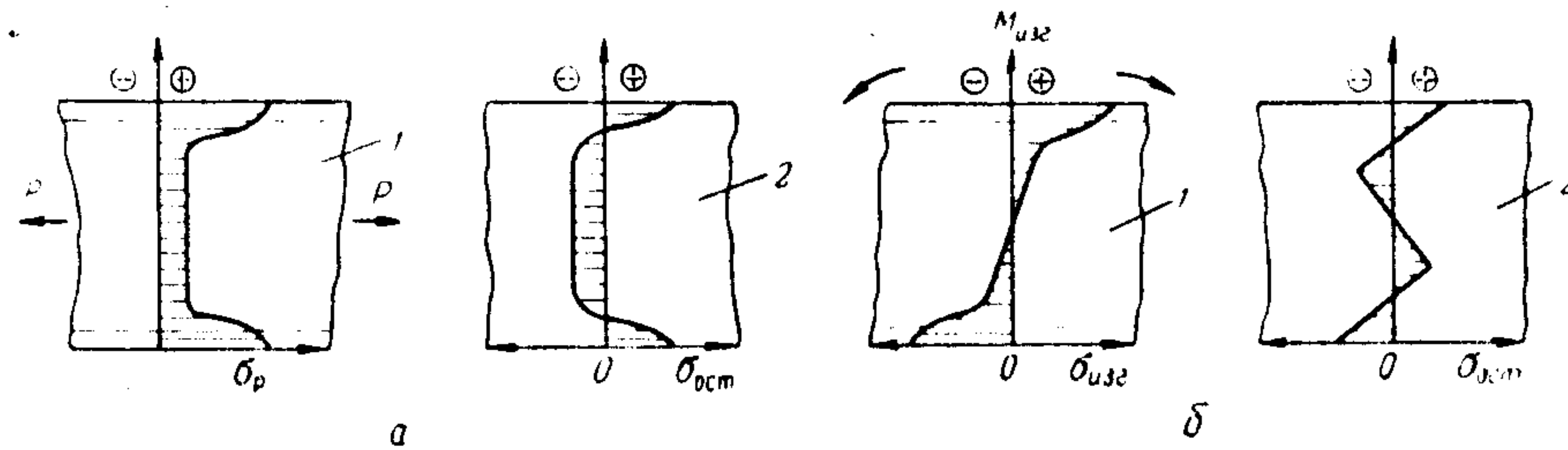


Рис. 11.25. Распределение напряжений, возникающих при деформировании пластика (1), и остаточных напряжений (2) в пластине с охлажденными наружными поверхностями, подвергавшейся растяжению (а) и изгибу (б).

или изгибу, то напряжения по толщине распределяются неравномерно. Во внутренних, более горячих слоях, эти напряжения релаксируют с большей скоростью. Эпюры распределения напряжений в полностью охлажденном изделии представлены на рис. 11.25.

Таким образом, значительные температурные градиенты, возникающие при формовании изделий штамповкой, являются основной причиной появления ориентационных и термических остаточных напряжений. Нагревание заготовок до температуры, близкой к T_g , повышение температуры оснастки и медленное охлаждение изделия способствуют релаксации ориентационных напряжений и предотвращают появление термических напряжений.

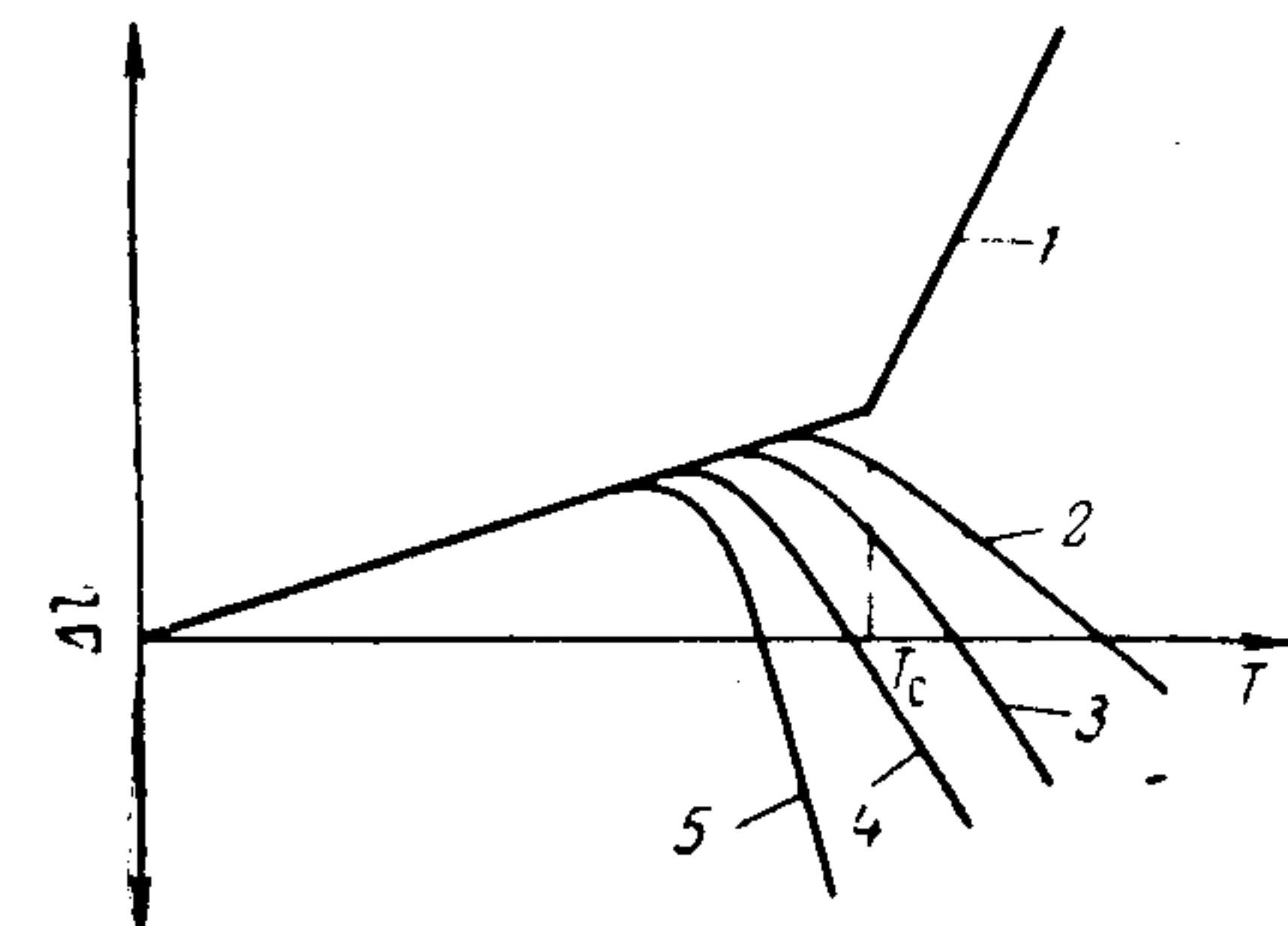


Рис. 11.26. Термомеханические кривые аморфных термопластов с различной степенью ориентации Δn : 1 — $\Delta n = 0$; 2—5 — $\Delta n_2 < \Delta n_3 < \Delta n_4 < \Delta n_5$.

Остаточные напряжения в изделии могут быть существенно снижены отжигом. При выборе температуры отжига следует учитывать, что в случае больших ориентационных напряжений релаксация эластических деформаций, замороженных в материале, происходит при температурах намного ниже температуры T_g полимера (рис. 11.26) [51].

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по пластическим массам. Т. 1. Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. Изд. 2-е, М., «Химия», 1975. 448 с.
2. Штурман А. А. Холоднотвердеющие акриловые пластмассы в инструментальном производстве. М., «Машиностроение», 1964. 187 с.

3. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., «Химия», 1964. 768 с.
4. Гухман А. А. Применение теории подобия к исследованию процессов тепло- и массообмена. Изд. 2-е. М., «Высшая школа», 1974. 327 с.
5. Шен М. Вязкоупругая релаксация в полимерах. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина, М., «Мир», 1974. 270 с.
6. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Изд-во АН СССР, 1953. 326 с.
7. Харнер Ч. Заливка электронного оборудования синтетическими смолами. Пер. с англ. Под ред. А. С. Фрейдина. М.—Л., «Энергия», 1964. 406 с.
8. Фрепкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945. 397 с.
9. Рее Т., Еугинг П., J. Appl. Phys., 1955, v. 26, № 7, p.793—800.
10. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. 536 с.
11. Гегузин А. Е. Физика спекания. М., «Наука», 1967. 360 с.
12. Лифшиц И. М., Гегузин Я. Е., ФТТ, 1965, т. 7, № 1, с. 62—68.
13. Кирсанов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. М., «Металлургия», 1972. 527 с.
14. Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. М.—Л., Госхимиздат, 1960. 192 с.
15. Жданович Г. М. Теория прессования металлических порошков. М., «Металлургия», 1969. 262 с.
16. Кольман-Иванов Э. Э., Салазкин К. А. Таблеточные машины. М., «Машиностроение», 1966. 224 с.
17. Лурье А. И. Теория упругости. М., «Наука», 1970. 939 с.
18. Лыков А. В. Тепломассообмен. М., «Энергия», 1972. 356 с.
19. Шифрина В. С., Самосатский Н. И. Полиэтилен. Переработка и применение. М.—Л., Госхимиздат, 1961. 262 с.
20. Лазар М., Радо Р., Климак Н. Фторопласты. Пер. со словацк. Под ред. С. А. Яманова, М.—Л., «Энергия», 1965. 304 с.
21. Чегодаев Д. Д., ЖТФ, 1957, т. 31, № 9, с. 2061—2066.
22. Аржаков С. А., Рылов Е. Е., Штаркман Б. П., Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 1351—1356, 1357—1360, 1438.
23. Овчинников Ю. В., Минскер К. С., Игонин Л. А., Высокомол. соед. 1960, т. 2, № 2, с. 306—309.
24. Горина А. А., Каргин В. А., Козлов П. М., Хим. пром., 1959, № 2, с. 134—137.
25. Игонин Л. А., Овчинников Ю. В., Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 9, с. 1395—1400.
26. Аржаков С. А., Слонимский Г. Л., Арулин В. И., Высокомол. соед. 1964, т. 6, № 2, с. 253—257.
27. Аржаков С. А., Слонимский Г. Л., Штаркман Б. П., Каргин В. А., Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 11, с. 1854—1858.
28. Кузнецов Г. А., Герасимов В. Д., Соколов Л. Б., Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 7, с. 1261—1266.
29. Лебедев В. П., Штаркман Б. П., Аржаков С. А., Пласт. массы, 1963, № 6, с. 32—37.
30. Аржаков С. А., Слонимский Г. Л., Штаркман Б. П., Пласт. массы, 1964, № 7, с. 29—32.
31. Аржаков С. А., Разинская И. И., Пласт. массы, 1964, № 8, с. 51—54.
32. Фоменко Л. И., Кузнецов Г. А., Герасимов В. Д. и др., Пласт. массы, 1969, № 6, с. 32—34.
33. Кузнецов Г. А., Герасимов В. Д., Соколов Л. Б., Пласт. массы, 1963, № 11, с. 54—55; 1974, № 4, с. 64—65.
34. Мак-Келви Д. М. Переработка полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова, А. И. Леонова, А. Я. Малкина и др. М., «Химия», 1965. 442 с.
35. Лапшин В. В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. М., «Химия», 1974. 271 с.

36. Feil T., «Plastverarbeiter», 1973, № 11, S. 665—668.
37. Cornely G., Verfahrenstechnik beim Spritzgießen von Thermoplasten. VEB, Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1969. 250 S.
38. Wiegand H., Vetter H., «Kunststoffe», 1966, Bd. 56, S. 761—769; 1967, Bd. 57, S. 276—282.
39. Грифф А. Технология экструзии пластмасс. Пер. с англ. Под ред. В. В. Лапшина. М., «Мир», 1965. 308 с.
40. Берхард Э. Переработка термопластичных материалов. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., Госхимиздат, 1962. 747 с.
41. Бартепев Г. М., Валишин А. А., Перов Б. В. и др., «Механика полимеров», 1970, № 5, с. 771—779.
42. Паншин Б. И., Перов Б. В., Федоренко А. Г., «Механика полимеров», 1971, № 2, с. 195—199.
43. Перов Б. В., Осикина Е. С., Волкова В. П., «Механика полимеров», 1971, № 1, с. 17—23.
44. Перов Б. В., Осикина Е. С., Куклин Э. А., «Механика полимеров», 1971, № 4, с. 586—593.
45. Тимошенко С. П. Пластмассы и оболочки. М., Гостехиздат, 1948. 322 с.
46. Ивахненко П. Я., Лапшин В. В., Акутин М. С., Пласт. массы, 1965, № 6, с. 31—34.
47. Шерышев М. А., Жоголев И. В., Салазкин К. А., Пласт. массы, 1969, № 11, с. 40—44.
48. Шерышев М. А., Салазкин К. А., Пласт. массы, 1970, № 10, с. 26—28.
49. Шерышев М. А., Салазкин К. А., Чистов В. И., Пласт. массы, 1971, № 9, с. 32, 33.
50. Вульф М. А., Никитин Ю. В., Бухгалтер В. И., Пласт. массы, 1972, № 7, с. 15—16.
51. Блюменталь М. Г., Пряников М. И., Эппель П. Я. и др., Пласт. массы, 1971, № 5, с. 30—32.

ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ

Б. В. ПЕРОВ

Процесс ориентации как метод модификации свойств материала, заключающийся в направленном регулировании взаимного расположения кристаллов или макромолекул, успешно используется в практике переработки металлов и полимеров. Направленная кристаллизация металлических сплавов, получение нитевидных кристаллов металлов и их оксидов, изготовление высокоориентированных волокон, пленок, листов и изделий на их основе — вот далеко не полный перечень областей применения этого метода. Несмотря на принципиальное различие в механизме ориентации металлов и полимеров, конечный эффект является общим — повышение показателей прочности.

В результате ориентации кристаллизующихся полимеров получены высокопрочные волокна и пленки, применяемые в различных отраслях народного хозяйства. Структурное совершенство таких полимеров позволяет достичь максимального ориентационного эффекта.

Аморфные полимеры, такие, как полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поликарбонат и другие, нашедшие достаточно широкое применение в технике, длительное время относились к группе материалов малоэффективных с точки зрения ориентационного упрочнения. В то же время потребность в улучшении свойств такого рода материалов (листовых и формованных в изделия конструкционного назначения) интенсифицировала поиски путей повышения прочности ориентацией и аморфных полимеров. Изготовление листовых аморфных полимеров в ориентированном состоянии позволило, например, решить задачу остекления летательных аппаратов материалами, обладающими высокими показателями прочности и надежности и большим эксплуатационным ресурсом.

Из условий нагружения листовых материалов очевидно, что материал должен обладать изотропными свойствами в плоскости листа. В связи с этим при ориентации листового материала предпочтение отдается методам двухосного, или плоскостного ориентационного деформирования (вытяжки). В процессе ориентации листового материала необходимо учитывать, что в направлении, перпендикулярном плоскости ориентации, показатели свойств существенно отличаются от показателей аналогичных свойств, измеренных в плоскости

ориентации. Кроме того, при двухосном ориентационном деформировании при радиальной схеме приложения усилий растяжения изотропность свойств в плоскости листа следует считать условной, так как лишь в зоне, прилегающей к центру листа, деформация близка к однородной. Однако, как показывает эксперимент, в плоскости ориентированного листа полимера не наблюдается анизотропии таких показателей, как прочность при растяжении, удлинение при разрыве, ударная вязкость, модуль упругости и т. п., определяемых по стандартным методикам.

Эффект улучшения свойств материала в результате ориентации определяется рядом параметров — температурой, скоростью и степенью вытяжки, а также степенью ориентации материала. Степень плоскостной вытяжки ε_B определяется с учетом постоянства объема материала до и после вытяжки из соотношения

$$\varepsilon_B = \left(\sqrt{\frac{h_{\text{нач}}}{h_{\text{кон}}}} - 1 \right) 100 \quad (1)$$

где $h_{\text{нач}}$ и $h_{\text{кон}}$ — толщина материала до и после вытяжки.

Степень ориентации Δn , определяемая, например, поляризационно-оптическим методом по величине двойного лучепреломления, принимается за меру (или степень) структурных ориентационных преобразований, учитывающую суммарный эффект, — поляризуемость сегментов основных цепей, а также боковых групп макромолекул [1, с. 165—167].

Для установления оптимальных параметров процесса ориентации необходимы всесторонние исследования взаимосвязи структуры и свойств материала, подвергаемого ориентационному деформированию (вытяжке).

ОРИЕНТАЦИОННОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Исследование процессов ориентационного деформирования аморфных термопластичных полимеров имеет целью определить степень влияния на изменение свойств материалов таких факторов, как степень ориентации, температура и продолжительность вытяжки, схема приложения внешнего силового поля, характер структурных преобразований и т. д.

Ориентационное деформирование можно осуществить при любом физическом состоянии полимера — стеклообразном, эластическом или вязкотекучем [2, с. 78, 3, с. 315]. Исключение составляет состояние полимера в области, соответствующей хрупкому разрушению, т. е. область ниже температуры хрупкости*.

* Под температурой хрупкости $T_{\text{хр}}$ понимается температура, при которой в процессе испытаний на растяжение с заданной скоростью материал начинает претерпевать хрупкое разрушение без остаточных деформаций [4].

Установленные Ю. С. Лазуркиным закономерности [4] изменения механических свойств полимеров в стеклообразном состоянии являются основополагающими и при анализе процессов, сопутствующих ориентационной вытяжке. Им было показано, что проявление вынужденно-эластических деформаций сопряжено с необходимостью приложения существенных по значению напряжений, близких к разрушающим. Кинетика таких деформаций обусловлена температурой и продолжительностью действия внешних напряжений и определяется релаксационными процессами, происходящими в полимерах при их нагружении.

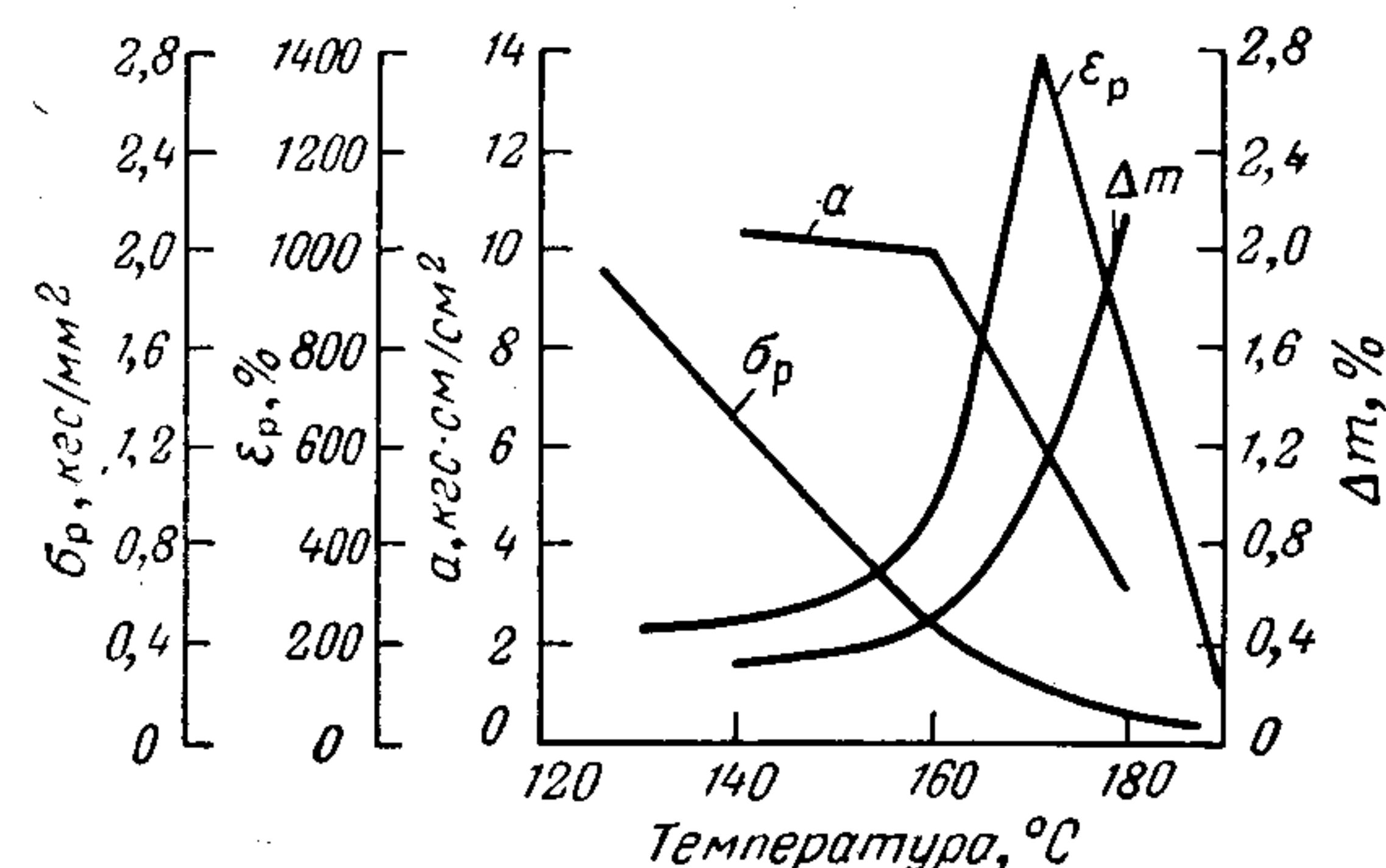


Рис. III.1. Зависимость относительного удлинения при разрыве и разрушающего напряжения при растяжении от температуры испытания, а также потери массы и ударной вязкости ПММА от температуры теплового старения (в течение 5 ч).

Возможность проявления вынужденно-эластических деформаций и достижения желаемого ориентационного эффекта зависит от соотношения скоростей одновременно протекающих в материале процессов, обусловленных действием внешнего напряжения, ориентационного упрочнения и разрушения (возникновения и развития микротрещин). Устранить процессы растрескивания практически не удастся ни варьированием скорости ориентационного растяжения, ни повышением температуры растяжения до значений, близких к температуре стеклования T_c .

Напряжения растяжения, при которых проявляются вынужденно-эластические деформации, достигают существенных значений. Так, для ПММА при температурах всего на 10—15 °C ниже T_c предел вынужденной эластичности составляет 2,5—3,0 кгс/мм², что, естественно, осложняет возможность ориентации в области вынужденно-эластических деформаций. В то же время ориентированный в таких условиях полимер, несмотря на наличие многочисленных микротрещин и даже нарушения сплошности материала, обладает более высокими прочностными и деформационными показателями, чем неориентированный.

В температурной области вязкого течения полимера осуществляются многие технологические операции, сопровождающиеся ориентационными эффектами, такие, как литье под давлением, экструзия и т. д. Однако ориентация листов ПММА, ПС, ПВХ и других в области вязкого течения практически исключена, так как наряду с ориентационными процессами начинают развиваться нежелательные сопутствующие явления, и прежде всего термодеструкция. Иллюстрацией могут служить данные для ПММА. На рис. III.1 показано, как изменяются некоторые характеристики ПММА при повышении температуры.

В области температур, на 30—40 °С превышающих температуру стеклования, деформация полиметилметакрилата достигает максимума. В этом температурном диапазоне возможна весьма существенная степень вытяжки. При более высоких температурах ориентации качество материала резко снижается в результате интенсивной термодеструкции. Известно, что начиная со 160 °С, в ПММА наблюдается заметная потеря массы, а потеря всего лишь 2% массы влечет за собой уменьшение ударной вязкости с 10 до 3 кгс·см/см² (температура испытаний 20 °С). Под влиянием растягивающих напряжений, необходимых для осуществления ориентационной вытяжки, деструкция полимера становится более интенсивной. Поэтому ориентацию аморфных полимеров следует проводить в области эластического состояния, в которой еще отсутствует термодеструкция, большие деформации возможны при малых напряжениях растяжения.

Для обоснованного выбора режима вытяжки в области эластического состояния полимера требуется детальное изучение влияния условий ориентационного растяжения на свойства ориентированных термопластов. Различными авторами предложено несколько теоретических схем ориентационного деформирования линейных полимеров как аморфных, так и аморфно-кристаллических. Наиболее полно они рассмотрены в монографии А. А. Аскадского [3, с. 315] и поэтому здесь подробно рассматриваться не будут.

Развиваемые в последние годы представления [6—12, 15, 17] о квазисетчатом строении аморфных полимеров линейного строения, согласно которым в полимере имеются так называемые физические узлы, образованные межмолекулярными связями нехимического происхождения, позволили использовать некоторые положения кинетической теории упругости для объяснения явлений, сопутствующих ориентационной вытяжке аморфных полимеров. Природа межмолекулярных связей в таких полимерах различна: взаимодействие полярных групп [10], водородные связи, переплетения или перехлесты полимерных цепей [12, 14] и т. д. Возможность применения квазисетчатой модели при исследовании линейных полимеров обуславливается сходством ряда показателей этих полимеров с характеристиками редкосетчатых полимеров. К таким характеристикам относятся деформативность и прочность в эластическом состоянии, фотоупругие свойства и др. В то же время отмечается ряд

различий в строении редкосетчатых и линейных полимеров [27]. При действии теплового и силового полей возможно разрушение непрочных физических межмолекулярных связей, образующих сетку в линейных полимерах, и появление новых. Продолжительность «жизни» физических узлов сетки определяется тепловыми флуктуационными процессами и зависит от природы связей, образующих молекулярный каркас. Разрушение при деформировании наиболее слабых узлов облегчает условия релаксации отдельных участков цепей и, как следствие, их возможный выход из напряженного молекулярного каркаса. Это приводит к перераспределению напряжений по остальным связям молекулярной сетки. Специфичность релаксационных явлений в линейных полимерах может быть объяснена нестабильностью и большей тепловой подвижностью элементов сетки по сравнению с подвижностью сетки каучуков.

Показано [9, 15], что на основе экспериментальных данных расчетным путем можно определить структурные параметры (число узлов молекулярной сетки в единице объема N и значения молекулярного веса цепей между узлами M_c) ориентированных ПММА, ПС и других аналогичных полимеров при двухосном деформировании [28]:

$$\sigma_B = kT \left(\lambda_B^2 - \frac{1}{\lambda_B^4} \right) \quad (2)$$

$$\Delta n = AN \left(\lambda_B^2 - \frac{1}{\lambda_B^4} \right) (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (3)$$

где σ_B — напряжение вытяжки; Δn — степень ориентации; λ_B — степень линейной вытяжки, связанная с ϵ_B соотношением $\lambda_B = \epsilon_B/100 + 1$; $\alpha_1 - \alpha_2$ — разность поляризуемости звена цепи в направлении оси ориентации и в перпендикулярном направлении; T — температура; k — константа Больцмана; A — константа.

Входящие в эти соотношения параметры σ_B , λ_B и Δn определяются экспериментальным путем, а величина M_c — из соотношения

$$M_c = \frac{N_A}{N} \rho \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро; ρ — плотность полимера.

Обязательным условием правомерности использования этих соотношений является сохранение в исследуемой области ϵ_B постоянства отношения значения напряжения вытяжки к степени ориентации, а также полная обратимость ориентационной деформации материала.

Установлено, что как в случае одноосной вытяжки ПММА и ПС [9, 15], так и двухосной ПММА [16] при варьировании температуры и длительности процесса ориентации возникает квазисетчатая структура ориентированного полимера с различной частотой физических узлов (рис. III.2). При вытяжке, осуществляемой при высоких температурах (или малых скоростях растяжения), т. е. в условиях,

обеспечивающих максимально возможное развитие релаксационных процессов, в полимере образуются редкие поперечные связи, но более прочные и термически стабильные (при одной и той же средней степени ориентации). Ниже в качестве примера приведены значения N и M_c для ПММА в зависимости от температуры двухосной вытяжки ($\epsilon_B = 100\%$; $v_B = 6$ мм/мин):

	$T_c + 5^\circ\text{C}$	$T_c + 15^\circ\text{C}$	$T_c + 40^\circ\text{C}$
$N \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$	1,8	1,42	0,95
$M_c \cdot 10^{-3}$	4	5	7,3

Необходимо отметить, что при применении основных положений кинетической теории упругости полимеров к процессам ориентационного деформирования не учитывается ряд факторов, а именно флуктуация физических узлов

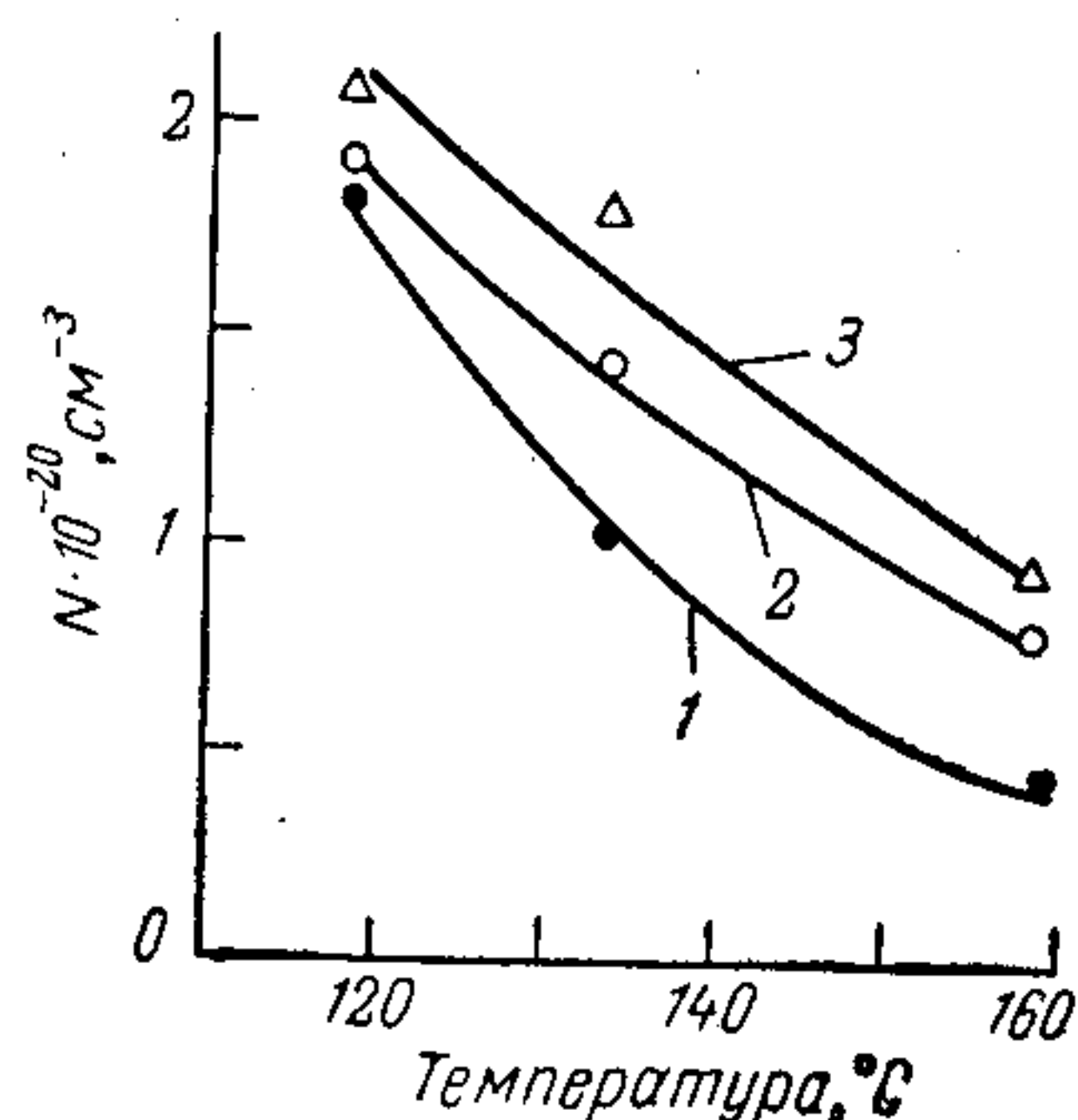


Рис. III.2. Зависимость числа физических узлов молекулярной сетки ориентированного двухосной вытяжкой ПММА от температуры и скорости вытяжки:

1 — $v_B = 0,6$ мм/мин; 2 — $v_B = 6$ мм/мин; 3 — $v_B = 60$ мм/мин.

квасисетки — фактор, способствующий процессу релаксации, и наличие межмолекулярного взаимодействия — фактор, тормозящий релаксационные процессы.

В исследованиях, осуществленных в последние годы [12, 17, 18] и посвященных теоретическому обоснованию ориентационного деформирования аморфных полимеров, в качестве рабочей модели была использована модель перестраивающейся сетки, состоящей из свободносочлененных статистических сегментов. Использование этой модели дает возможность учесть два типа релаксационных процессов. Первый тип релаксационных процессов связан с перестройкой молекулярной сетки при деформировании полимера, внешним проявлением которой является релаксация напряжений. Вторым типом релаксационных процессов обусловлен тормозящим влиянием ван-

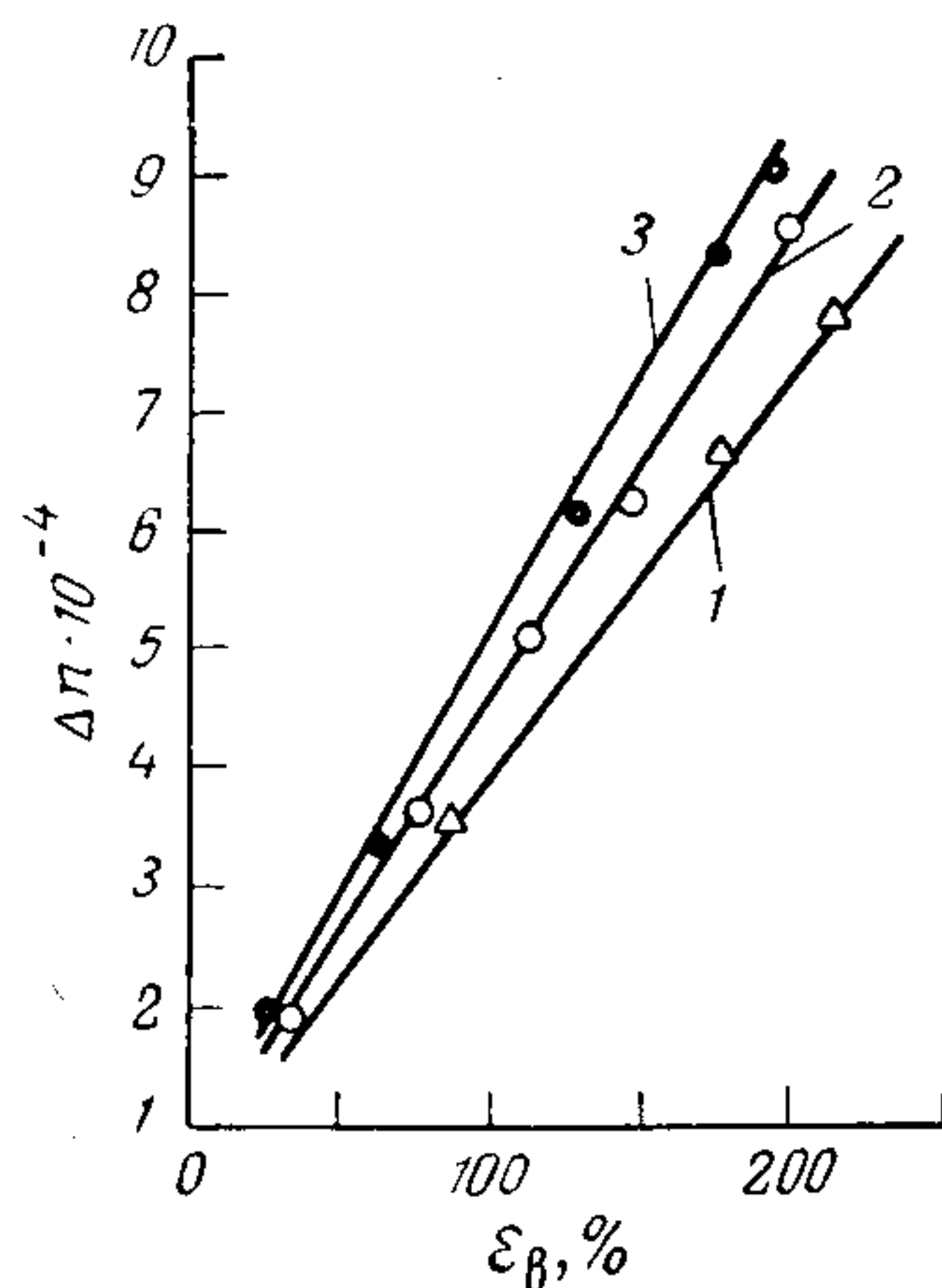


Рис. III.3. Влияние степени и скорости двухосной вытяжки на степень ориентации ПММА:

1 — $v_B = 0,6$ мм/мин; 2 — $v_B = 6$ мм/мин; 3 — $v_B = 60$ мм/мин.

дер-ваальсова взаимодействия, распределенного по всей длине макромолекул и являющегося более слабым, чем локальное взаимодействие. Это взаимодействие является фоном для более прочных локальных взаимодействий. При приложении внешней нагрузки достижение равновесной деформации «запаздывает» вследствие наличия ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Использование квазисетчатой модели термопластов позволяет установить не только качественную, но в некоторых случаях и количественную взаимосвязь структурных изменений, определяемых условиями ориентационного деформирования, с характером изменения свойств ориентированных полимеров в стеклообразном состоянии [12, 38].

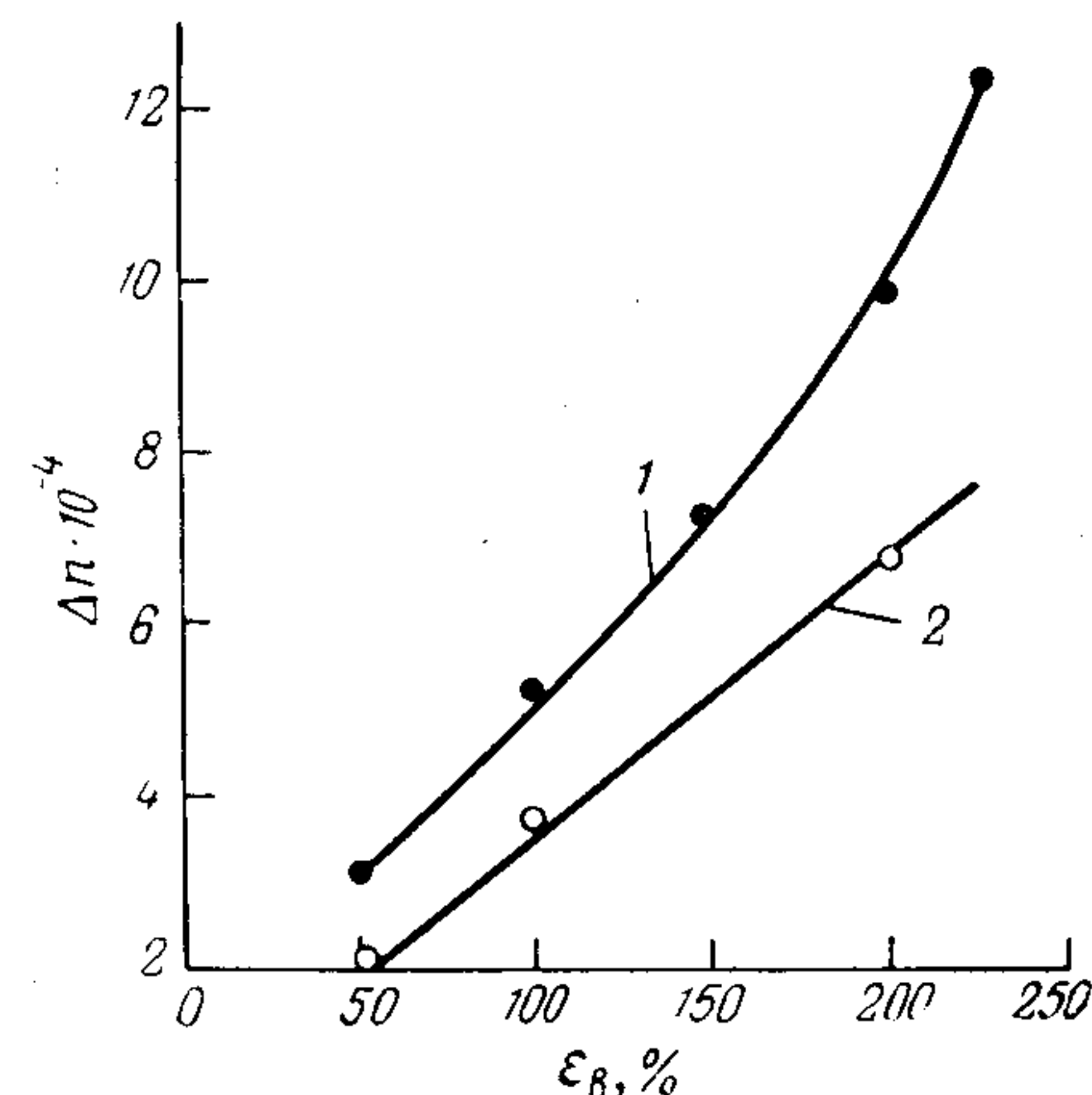


Рис. III.4. Влияние степени и температуры двухосной вытяжки на степень ориентации ПММА:

1 — $T_B = T_c + 5^\circ\text{C}$; 2 — $T_B = T_c + 40^\circ\text{C}$.

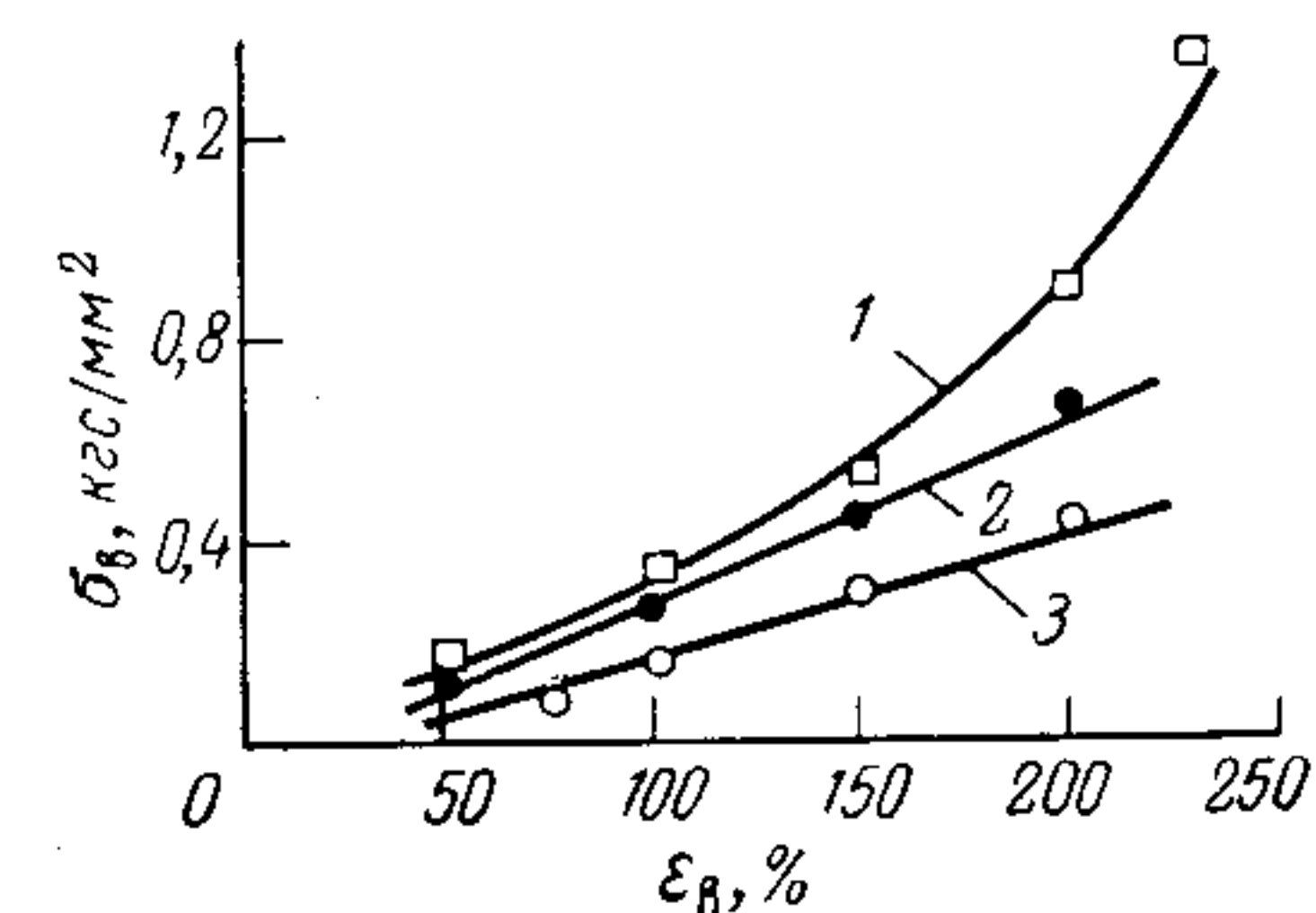


Рис. III.5. Влияние температурных условий вытяжки на напряжение вытяжки ПММА при различных значениях степеней вытяжки:

1 — $T_B = T_c + 5^\circ\text{C}$; 2 — $T_B = T_c + 15^\circ\text{C}$; 3 — $T_B = T_c + 40^\circ\text{C}$.

Мерой структурных преобразований обычно служит степень ориентации, экспериментально определяемая методами инфракрасного дихроизма, поляризационно-оптическим, а также методами рентгеноструктурного анализа [9, 14, 15, 19—23, 52].

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что одна и та же степень ориентации может быть достигнута при различных степенях двухосной вытяжки в зависимости от температуры и продолжительности вытяжки (рис. III.3 и III.4). Аналогичные данные были получены при изучении одноосной ориентации полистирола и полиметилметакрилата [14, 15].

Варьируя температуру и время ориентации, можно получать существенно различающиеся по степени ориентации материалы. Одну и ту же степень ориентации можно достигнуть, изменяя напряжение вытяжки σ_B^* , которое наряду с Δn служит мерой степени ориентации макромолекул (рис. III.5).

* Значения σ_B определяли прямым измерением напряжения вытяжки или по диаграммам изометрического нагрева [24].

При исследовании двухосной и одноосной ориентации [9, 15] установлена область пропорционального изменения значений степени ориентации и напряжений растяжения, в которой можно использовать соотношения (2) и (3) для расчета структурных параметров. Для ПММА, ориентированного двухосной вытяжкой, предельное значение Δn , до которого сохраняется пропорциональная зависимость Δn от напряжения вытяжки, оказалось порядка $3 \cdot 10^{-4}$.

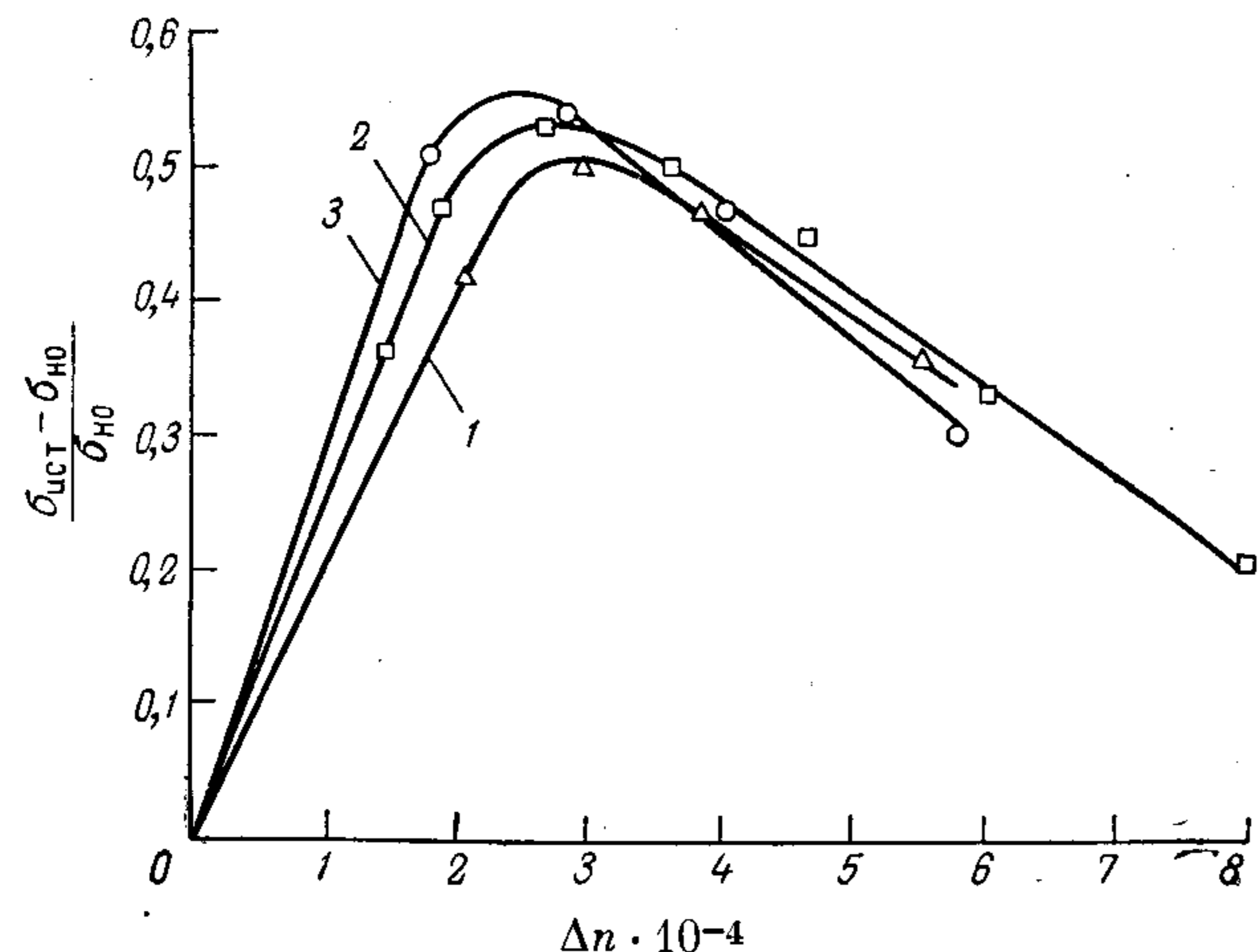


Рис. III.6. Зависимость относительного ориентационного упрочнения от степени ориентации ПММА при различных скоростях вытяжки ($T_{исп} = 20^\circ\text{C}$; $T_B = T_c + 15^\circ\text{C}$):
1 — $v_B = 60$ мм/мин, $K_y = 0,21$; 2 — $v_B = 6,0$ мм/мин, $K_y = 0,26$; 3 — $v_B = 0,6$ мм/мин, $K_y = 0,29$.

Из данных, приведенных на рис. III.6, следует, что примерно до этих же значений относительное ориентационное упрочнение изменяется пропорционально степени ориентации:

$$\frac{\sigma_{ист} - \sigma_{но}}{\sigma_{но}} = K_y \Delta n \quad (5)$$

где $\sigma_{ист}$ — истинная прочность ориентированного полимера; $\sigma_{но}$ — разрушающее напряжение при растяжении неориентированного полимера; K_y — коэффициент относительного упрочнения.

Дальнейшее повышение степени ориентации ($\Delta n > 3 \cdot 10^{-4}$) сопровождается уменьшением ориентационного упрочнения.

Рассмотренная зависимость является общей для ориентированных материалов, полученных в различных температурно-временных условиях вытяжки. Из данных рис. III.6 следует также, что замедление двухосной вытяжки при одних и тех же степенях ориентации сопровождается большим ориентационным упрочнением.

Изменение коэффициента относительного ориентационного упрочнения по мере роста скорости вытяжки связано с изменением струк-

турных параметров, в частности числа узлов молекулярной сетки N . Данные, приведенные на рис. III.7 для ПММА, подтверждают вывод, сделанный в работах по ориентации полистирола [24, 25] о том, что узлы молекулярной сетки ориентированных аморфных полимеров являются наиболее слабыми участками структуры. Аналогичные данные были получены и для других материалов, подвергнутых вытяжке при различных температурах.

Поскольку ориентационные процессы осуществляются в области эластического состояния полимера, приобретенные им деформации являются полностью обратимыми при повторном нагревании материала выше T_c . Исследования релаксационных явлений при повторных нагреваниях ориентированных полимеров позволяют не только

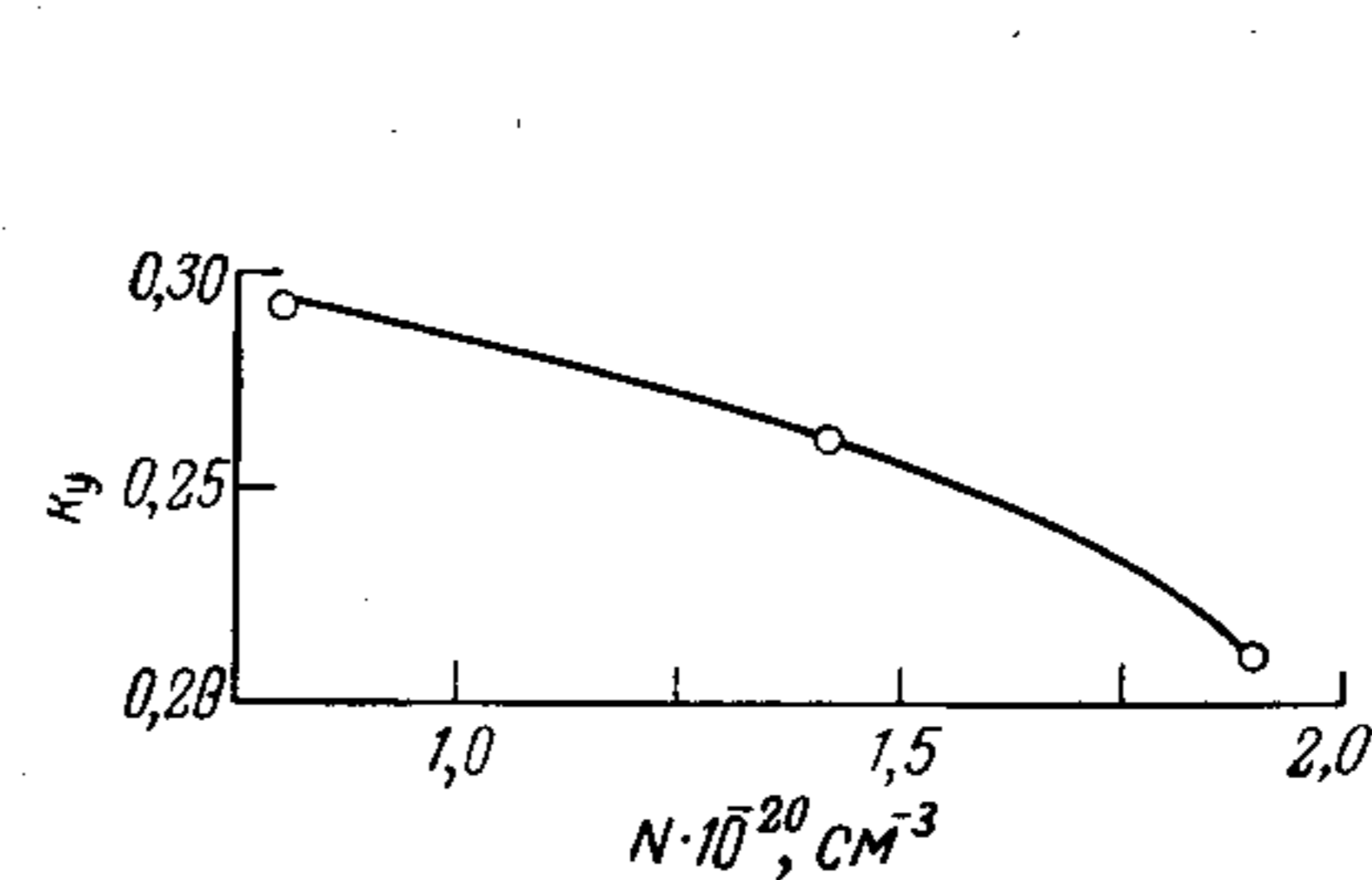


Рис. III.7. Зависимость коэффициента относительного ориентационного упрочнения от числа физических узлов молекулярной сетки ПММА, ориентированного при различных скоростях двухосной вытяжки ($T_B = T_c + 15^\circ\text{C}$).

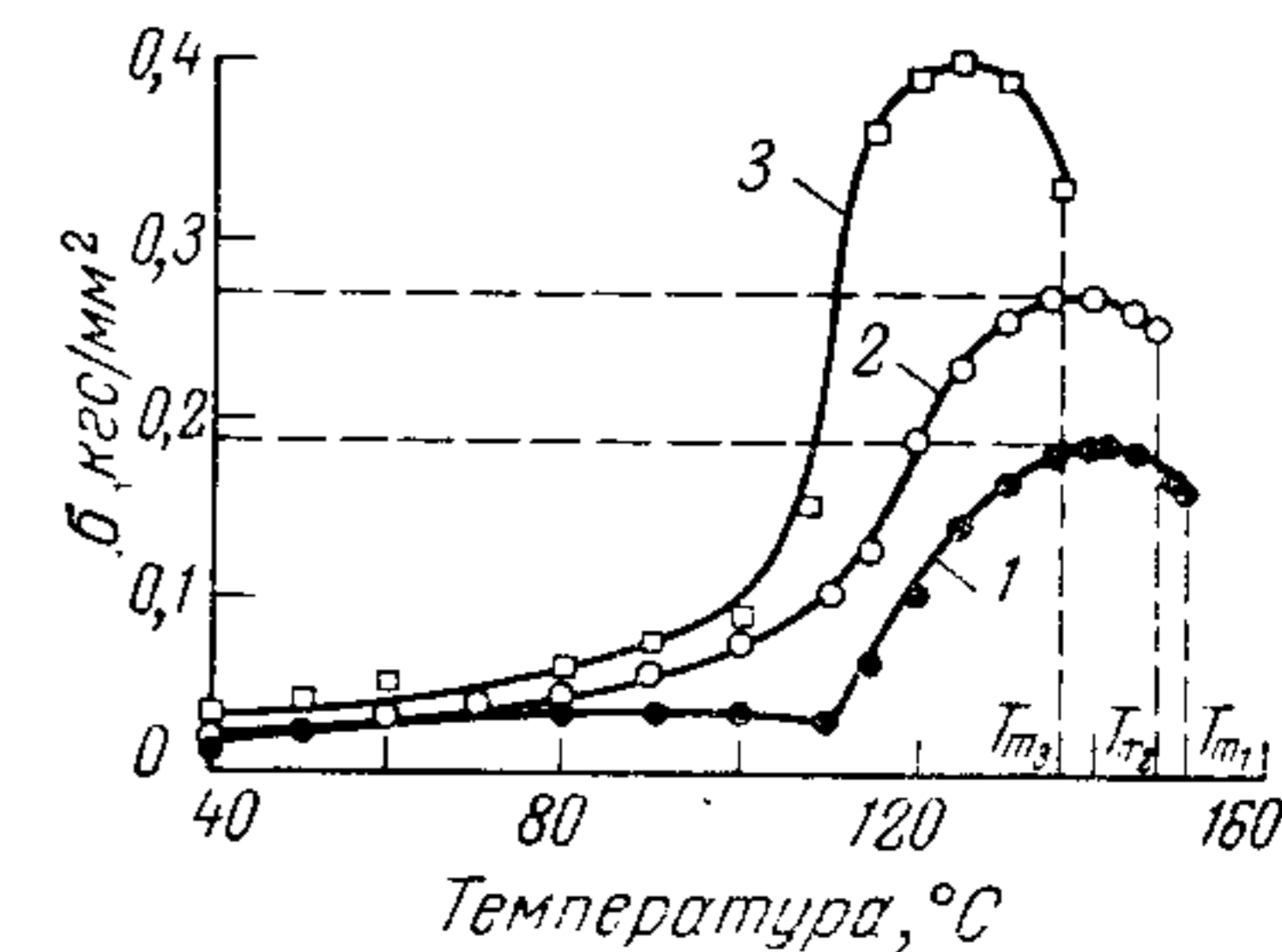


Рис. III.8. Диаграммы изометрического нагрева ПММА, ориентированного при различных скоростях двухосной вытяжкой ($\epsilon_B = 100\%$, $T_B = T_c + 15^\circ\text{C}$):
1 — $v_B = 0,6$ мм/мин; 2 — $v_B = 6,0$ мм/мин; 3 — $v_B = 60$ мм/мин.

получить информацию о стабильности молекулярного каркаса, но и определить такие важнейшие характеристики, как стабильность линейных размеров и температура начала дезориентации.

Весьма интересную информацию дает анализ диаграмм изометрического нагрева (ДИН) двухосно-ориентированного ПММА. Сущность метода заключается в программированном изометрическом нагреве образцов, закрепленных в зажимах испытательной машины (релаксометра), динамометр которой регистрирует рост напряжений по мере прогрева материала. Анализ ДИН позволяет выявить влияние условий ориентационной вытяжки (v_B и T_B) на кинетику дезориентационных процессов, а следовательно, на стабильность линейных размеров.

Из данных, представленных на рис. III.8, видно, что при температурах на $20-50^\circ\text{C}$ ниже T_c начинается дезориентация, которая наступает тем раньше, чем ниже температура или выше скорость вытяжки.

Начало роста напряжений на диаграммах изометрического нагрева связано с частичным разрушением отдельных узлов, образованных физическими связями, что вызывает перераспределение

напряжений по наиболее прочным связям. Резкий спад напряжений при температуре T_m свидетельствует о полном исчезновении связей, удерживающих полимер в растянутом состоянии. Различие в характере кривых ДИН свидетельствует о том, что термически более устойчивыми являются образцы ориентированного ПММА, полученные при высокотемпературной вытяжке или при меньшей скорости, способствующих максимально облегченному и наиболее полному протеканию релаксационных процессов. При низкотемпературной вытяжке наряду с достаточно прочными термически стабильными связями в ориентированный каркас вовлекаются более слабые, менее термостойкие связи, разрушение которых и приводит к более ранней дезориентации материала при его повторном нагреве.

Столь заметное влияние температуры и продолжительности процесса ориентации на степень ориентации, напряжения вытяжки и температуру начала интенсивной дезориентации безусловно должно сказаться и на характере изменения свойств ориентированных материалов в стеклообразном состоянии.

СПОСОБЫ ОРИЕНТАЦИИ ЛИСТОВ

Разработка технологии и аппаратного оформления для изготовления ориентированных листов определяется необходимостью удовлетворения следующих требований:

максимальное улучшение основных прочностных и деформативных свойств, гарантирующих повышение надежности и эксплуатационного ресурса изделий;

равнопрочность материала (отсутствие анизотропии в плоскости листа);

высокие оптические характеристики материалов, рекомендуемых в качестве остекления.

возможность изготовления ориентированных листов различных размеров и толщин.

Наибольшее распространение [5, 29, 46] в последние годы получили методы двухосного растяжения листов из полиметилметакрилата (органических стекол), используемых для остекления современных летательных аппаратов. Сущность этих методов состоит в двухосном (радиальном или многоосном) растяжении ПММА, находящегося в эластическом состоянии, и последующем охлаждении растянутого материала под нагрузкой с целью фиксации достигнутой деформации.

На рис. III.9 представлены принципиальные схемы установок для изготовления крупногабаритных листов ориентированных материалов. Силовая часть установок представляет собой многогранную раму, по периметру которой расположены тянущие узлы [5, 47, 29, 46]. Каждый узел — это коническая или червячная пара, в которой ведомая шестерня, выполняя роль гайки, при вращении сообщает поступательное движение тянущему винту с укрепленным на нем захватом. Все ведущие шестерни соединены цепной передачей

в единую кинематическую схему, обеспечивающую равномерную вытяжку материала. Сохранение прямоугольной формы листа достигается подбором соответствующих скоростей движения тянущих узлов путем изменения шага винтов. Возможны и другие конструктивные решения, например гидравлические или пневматические схемы приложения растягивающего силового поля.

Специфические особенности вытяжки листов термопластов, такие, как ограниченная температурная зона, в которой возможна ориентация, влияние краевого эффекта, склонность к растрескиванию, резкое повышение модуля упругости при понижении температуры и т. д., обуславливают необходимость обеспечить равномерное темпе-

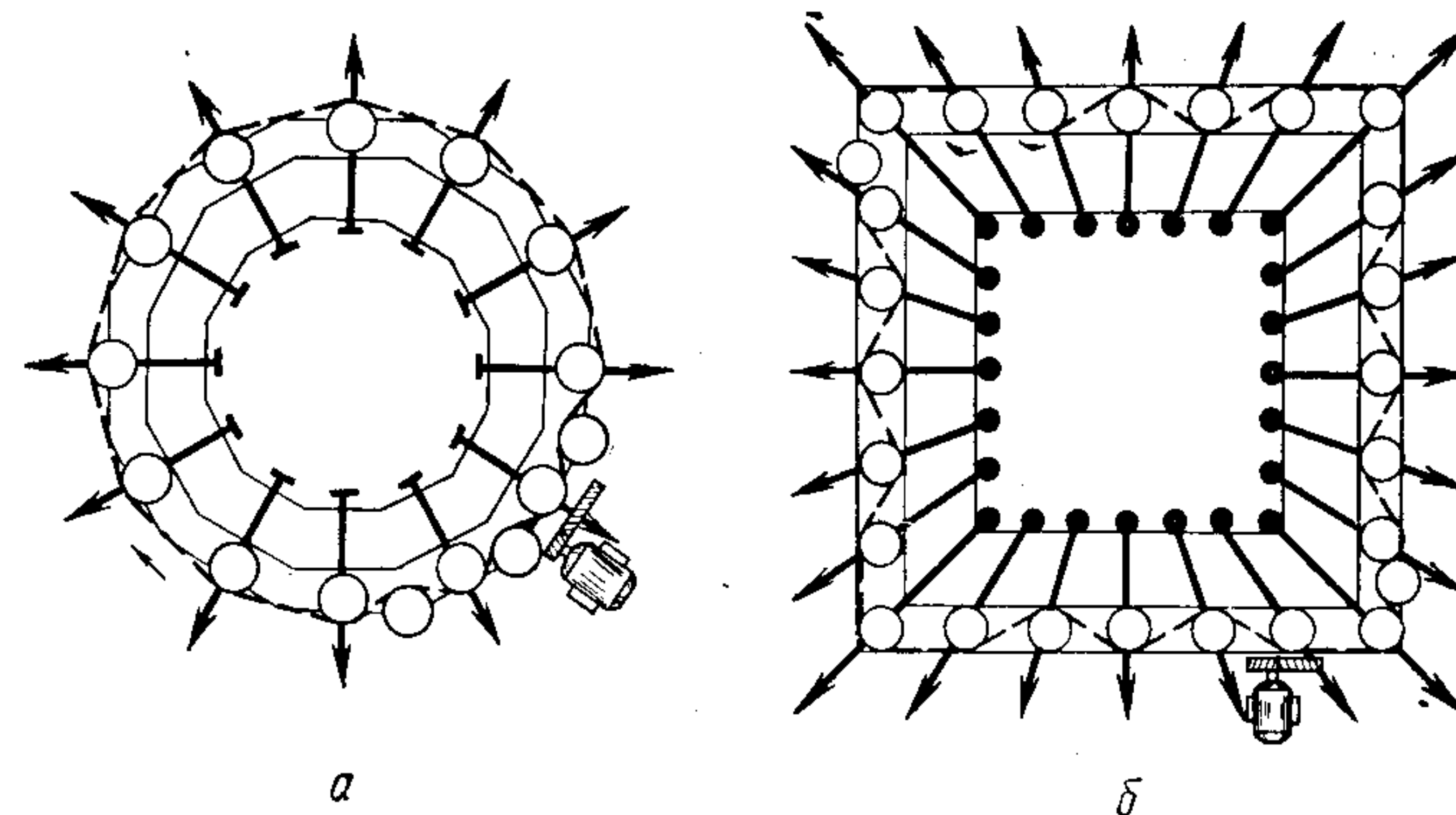


Рис. III.9. Принципиальные схемы установок для двухосной вытяжки термопластов:
а — для получения листов круглой формы; б — для получения листов прямоугольной формы.

ратурное поле в процессе ориентации и последующего охлаждения (допускаемый перепад температур $\pm 3^\circ\text{C}$). Как правило, установки для ориентации снабжены нагревательными устройствами конвекционного или терморadiационного типа. Нагревание терморadiационным способом осуществляется быстро, конструкция нагревательного устройства проста, однако трудно достичь равномерного нагревания растягиваемого материала.

Методом двухосного растяжения изготавливают листы ориентированного органического стекла с высокими оптическими характеристиками. В настоящее время в отечественной практике освоен выпуск листов ПММА размером до 2000×2000 мм со степенью вытяжки до 100%, изотропных в плоскости листа.

В последние годы созданы новые конструкции установок для вытяжки листов толщиной до 100 мм. В конструкции многослойного остекления предусмотрено использование ориентированных стекол толщиной до 25 мм и имеющих степень вытяжки 70% [30].

Двухосное растяжение не является единственным способом изготовления листов ориентированных полимерных материалов. В лабораторно-производственных условиях были опробованы и другие

методы — прессование, каландрование, пневматическое или вакуумное формование полусфер с последующим образованием площадок ориентированного материала путем частичного прогрева купола формованных заготовок и др., различающиеся схемой приложения внешнего силового поля, необходимого для ориентации материала.

Метод так называемого ориентационного прессования известен достаточно давно, прост в техническом отношении, так как не требует специального оборудования и может быть осуществлен на обычных промышленных прессах, снабженных системой обогрева. Однако габариты материалов, получаемых этим методом, ограничены, а в случае использования ориентированных материалов для остекления необходимы трудоемкие операции шлифования и полирования поверхности.

Метод каландрования, являющийся контактным методом и представляющий собой разновидность прессования, предусматривает последовательные операции вытяжки сначала в продольном, а затем в перпендикулярном направлении при температурах ниже T_c ориентируемого материала. Обычно полученные методом каландрования материалы имеют нарушение сплошности поверхности — трещины, сколы, отпечатки, что ограничивает использование этого метода в промышленности.

СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

В исследованиях ориентации полимерных материалов особое место занимает установление взаимосвязи между структурными преобразованиями, происходящими в полимере в результате ориентации, и характером изменения прочностных и деформационных свойств [1, 2, 4, 6, 42, 50]. В процессе ориентации повышается степень упорядоченности структурных элементов и происходит перераспределение связей, ответственных за сопротивление действию напряжения.

Так, в работах [31—36] различие в прочности полимера в направлении вытяжки и перпендикулярном ему объясняется перераспределением эффективного числа валентных связей по объему материала и обогащением ими материала в направлении вытяжки. Этот вывод следует из того, что ориентационные процессы в полимерах не приводят к изменению энергии активации элементарного акта разрушения U_0 (при испытании на долговечность). Величина U_0 , как правило, равна энергии разрыва химических связей. Ориентация полимера приводит лишь к изменению структурно-чувствительного коэффициента γ в соотношении

$$\tau_d = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}}$$

где τ_d — долговечность материала; τ_0 — предэкспоненциальный множитель; U_0 — энергия активации элементарного акта разрушения; σ — напряжение; T — температура; k — константа Больцмана.

На основании этого делается вывод о неизменности природы связей, ответственных за разрушение ориентированного и неориентированного полимера.

Показано [17, 37, 38], что изменение прочностных и деформационных свойств при ориентации связано с появлением анизотропии упругих свойств полимера, т. е. с увеличением модуля упругости в направлении вытяжки и уменьшением его в перпендикулярном направлении. Однако есть работы [39, 40], в которых экспериментально установлено отсутствие анизотропии модуля для ориентированного полимера. Это дает основание авторам считать, что определяющим фактором в процессе разрушения является кооперативный разрыв межмолекулярных связей.

К числу факторов, способствующих упрочнению полимера в результате ориентации, следует отнести также возможное «залечивание» дефектов и нивелирование неоднородностей структуры [41, с. 234]. Наличие микродефектов и неоднородностей структуры приводит к тому, что реальная прочность полимерных материалов, в том числе высокоориентированных волокон и пленок, значительно меньше теоретической прочности, т. е. прочности бездефектной, идеально построенной системы с полной ориентацией полимерных цепей в направлении растяжения и с идеальной их упаковкой. Для кристаллических полимеров — это бездефектная монокристаллическая структура. С этой точки зрения в аморфно-кристаллических полимерах аморфная фаза является дефектной частью структуры. Теоретическая прочность определяется расчетным путем.

Помимо теоретической прочности существует предельно достижимая прочность, т. е. прочность полимера с максимально возможной степенью ориентации [42]. Предельно достижимая прочность может быть рассчитана экстраполяцией экспериментальных данных к 100%-ной ориентации макромолекул и кристаллов. Расчеты показали (табл. III.1), что предельно достижимая прочность волокон составляет $1/3$ — $1/6$ теоретической прочности и в 2—5 раз превышает реальную.

Наиболее полно изучены закономерности изменения свойств при ориентации аморфно-кристаллических полимеров, структурное совершенство которых позволяет применять такие методы исследования, как рентгенокопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, поляризационно-оптические и др. Менее изучены ориентированные аморфные полимеры, поскольку эффект ориентации в них выражен значительно слабее, а исследования структуры прямыми методами затруднены.

В литературе практически отсутствуют данные о взаимосвязи оптимальной степени ориентации аморфных полимеров и показателей, характеризующих свойства материала. Исключение составляет работа [40], в которой такая зависимость установлена для случая одноосной ориентации и работы [16, 23], в которых исследована двухосная ориентация листов аморфных полимеров (на примере ПММА).

Таблица III.1. Реальная, предельно достижимая и теоретическая прочность при растяжении одноосно-ориентированных полимерных волокон [42]

Полимер	Неориентированные волокна реальная прочность, кгс/мм ²	Ориентированные волокна		
		реальная прочность, кгс/мм ²	предельно достижимая прочность, кгс/мм ²	теоретическая прочность, кгс/мм ²
Полиэтилен	1,2—2,0	3,0—3,5	300—500	1900—2000
Полипропилен	2,8—3,2	40—50	120—250	800—900
Поливинилхлорид	4,0—5,0	45	200—300	1000
Поливиниловый спирт	6,3—12,0	70—100	300—450	1650—1700
Полиакрилонитрил	6,0	40—50	200—300	1100—1200
Полиамид 6 (капрон)	4,5	70—80	300—500	1700—2000
Полиоксиметилен	6,0—7,0	—	250—400	1500—1600
Полиэтилентерефталат	5,0—6,0	16—30	250—450	1500—1650
Целлюлоза	—	56,0	200—500	1200—1900
Триацетат целлюлозы	—	13—14	100—250	600—950

Обычно при исследовании механических свойств полимеров необходимую начальную информацию получают из двух типов диаграмм растяжения: условных — полученных при расчете прочности, отне-

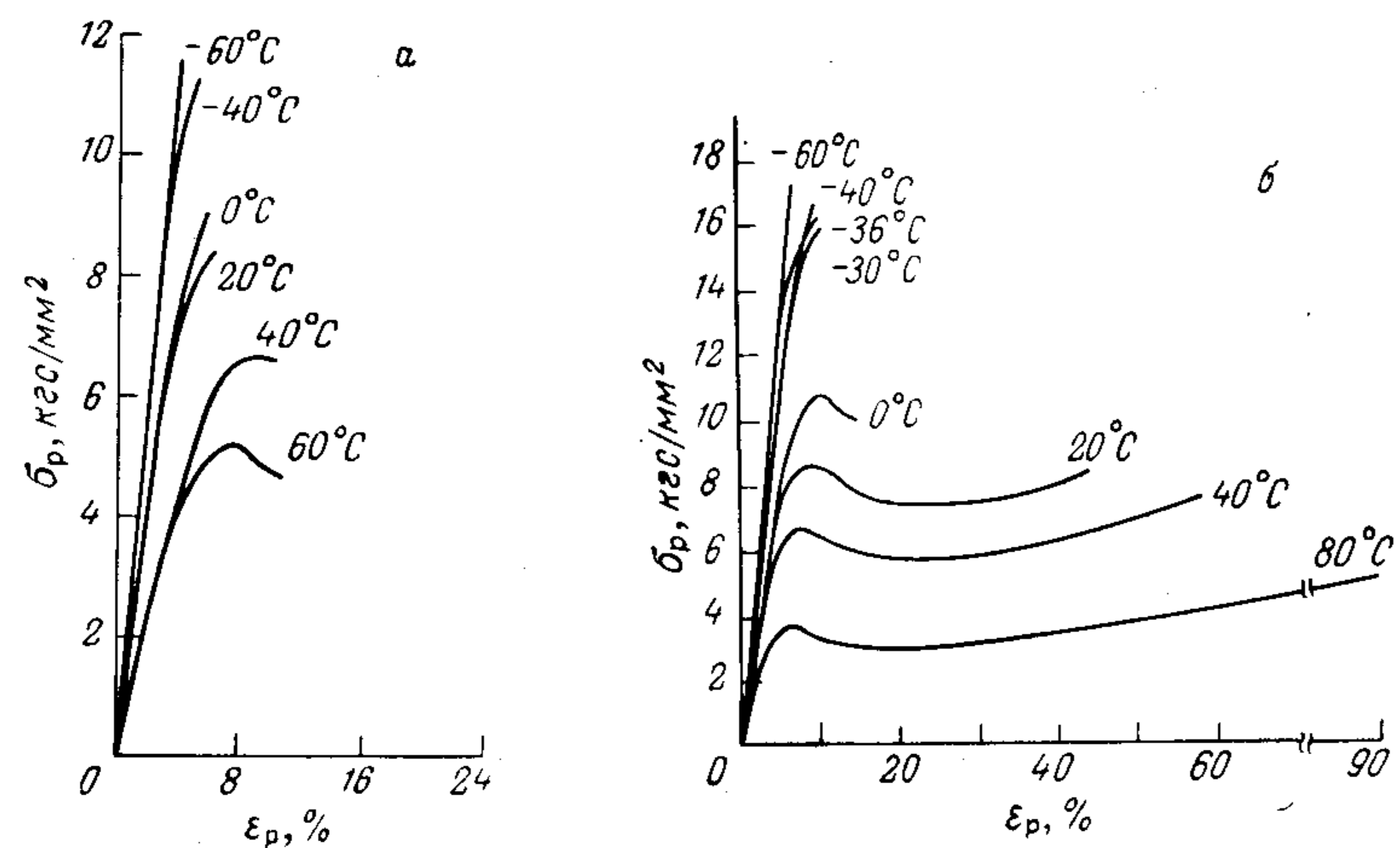


Рис. III.10. Условные диаграммы растяжения неориентированного (а) и ориентированного (б) ПММА ($\epsilon_B = 97\%$).

сенной к исходному сечению образца, и истинных — при расчете прочности и деформационных свойств, отнесенных к конечному сечению образца. На рис. III.10 в качестве примера представлены условные диаграммы растяжения неориентированного и двухосно-

ориентированного ПММА со степенью вытяжки 97%, полученные в диапазоне температур от -60 до $+80$ °С. Анализ диаграмм растяжения свидетельствует о существенном повышении деформативности ориентированного ПММА по сравнению с неориентированным. Аналогичные результаты получены и для одноосно-ориентированных полимеров [4].

С увеличением степени вытяжки ПММА до 80—100% удлинение при разрыве возрастает во всей температурной области проявления вынужденно-эластических деформаций. После достижения предела вынужденной эластичности наблюдается менее резкий спад напряжений. Это обусловлено развитием дополнительных ориентационных процессов в образующейся шейке образца (вследствие предварительной ориентации материала). При $\epsilon_B = 120\%$ удлинение при разрыве листов ПММА уменьшается.

Модуль упругости и предел вынужденной эластичности $\sigma_{вэ}$ ориентированного ПММА с увеличением степени ориентации возрастают, хотя и незначительно. Одной из основных причин повышения предела вынужденной эластичности ориентированных полимеров [4] является наличие в материале аккумулялированных напряжений сжатия, возникших в результате растяжения и зафиксированных в материале при охлаждении после вытяжки. Напряжения сжатия примерно равны напряжению ориентационной вытяжки и возрастают по мере увеличения степени вытяжки.

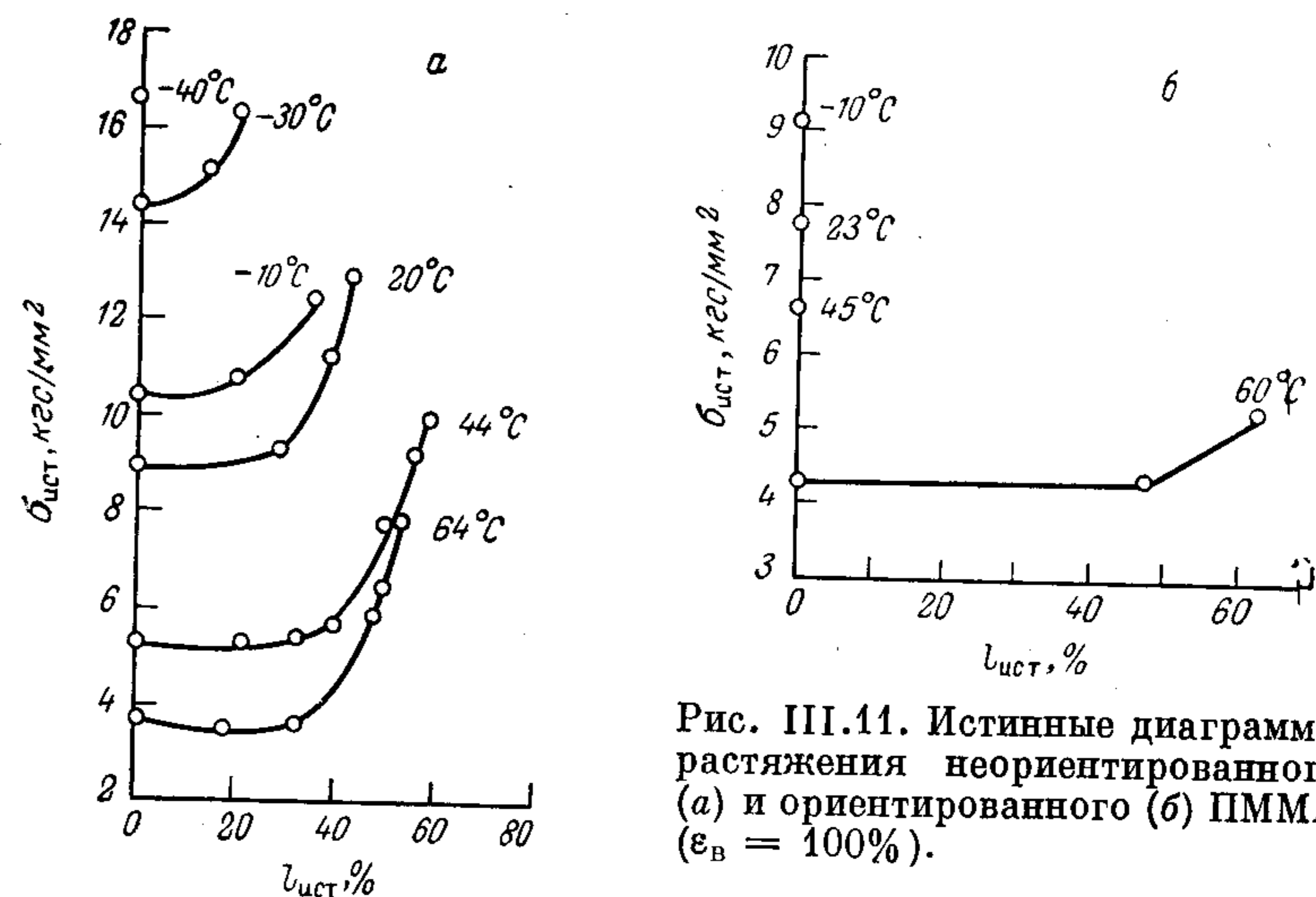


Рис. III.11. Истинные диаграммы растяжения неориентированного (а) и ориентированного (б) ПММА ($\epsilon_B = 100\%$).

Методом накатанных сеток [43] для ПММА были получены истинные диаграммы растяжения, представленные на рис. III.11. С помощью этого метода возможно изучение кинетики деформаций рабочего поля образцов при их растяжении, включая и определение локальных деформаций, например в зоне образования шейки.

Анализ этих диаграмм позволяет выявить некоторые особенности в поведении ориентированного ПММА при испытании на растяжение. Они сводятся к следующему: нет существенного спада напряжений в момент возникновения шейки; истинное напряжение прогрессивно возрастает по мере развития вынужденно-эластических деформаций; значение истинной прочности ориентированного ПММА с одной и той же ϵ_B существенно превышает предел вынужденной эластичности; истинные удлинения при разрыве при температурах испытаний выше T_{xp} мало зависят от температуры, в то время как величина

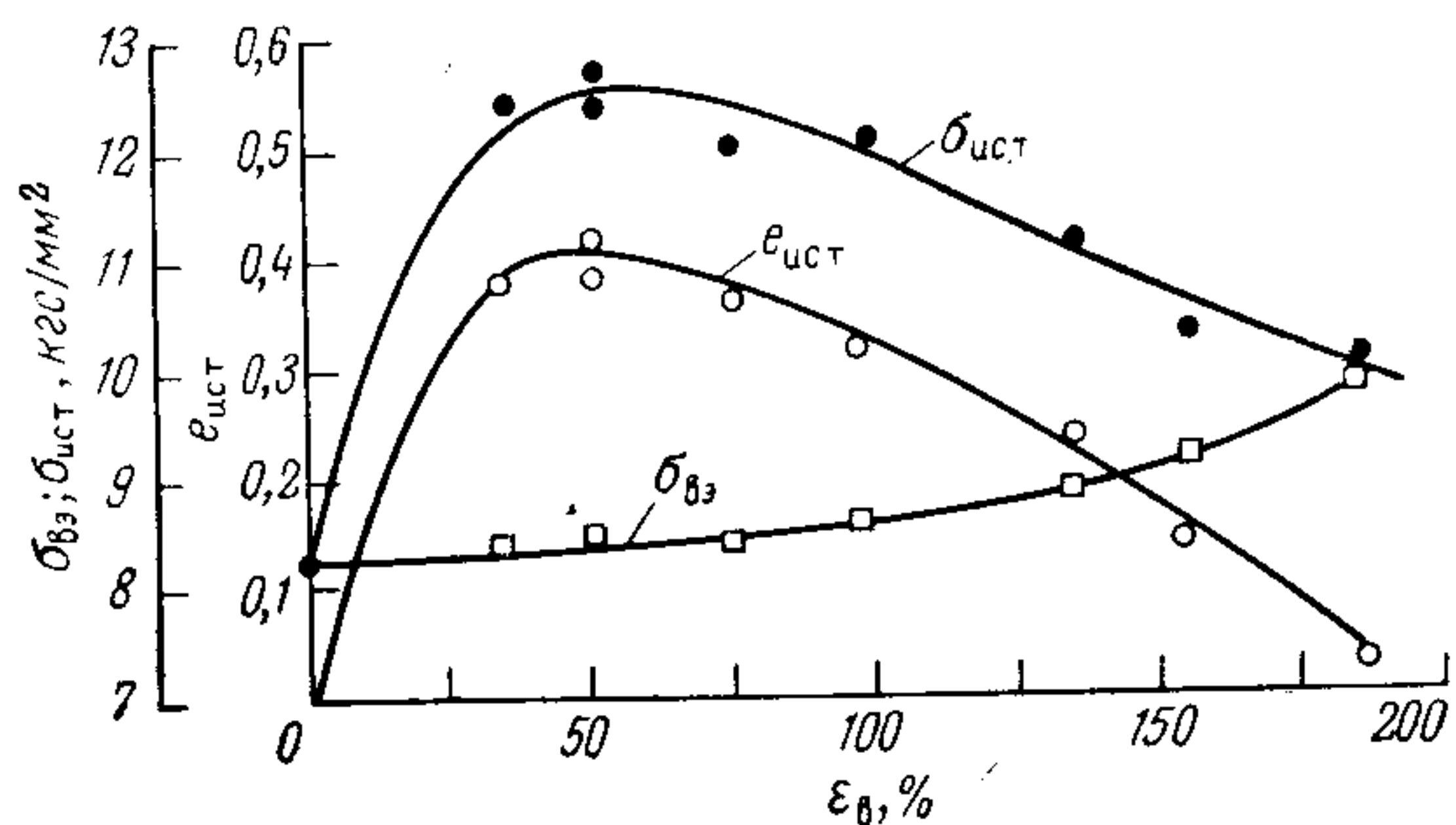
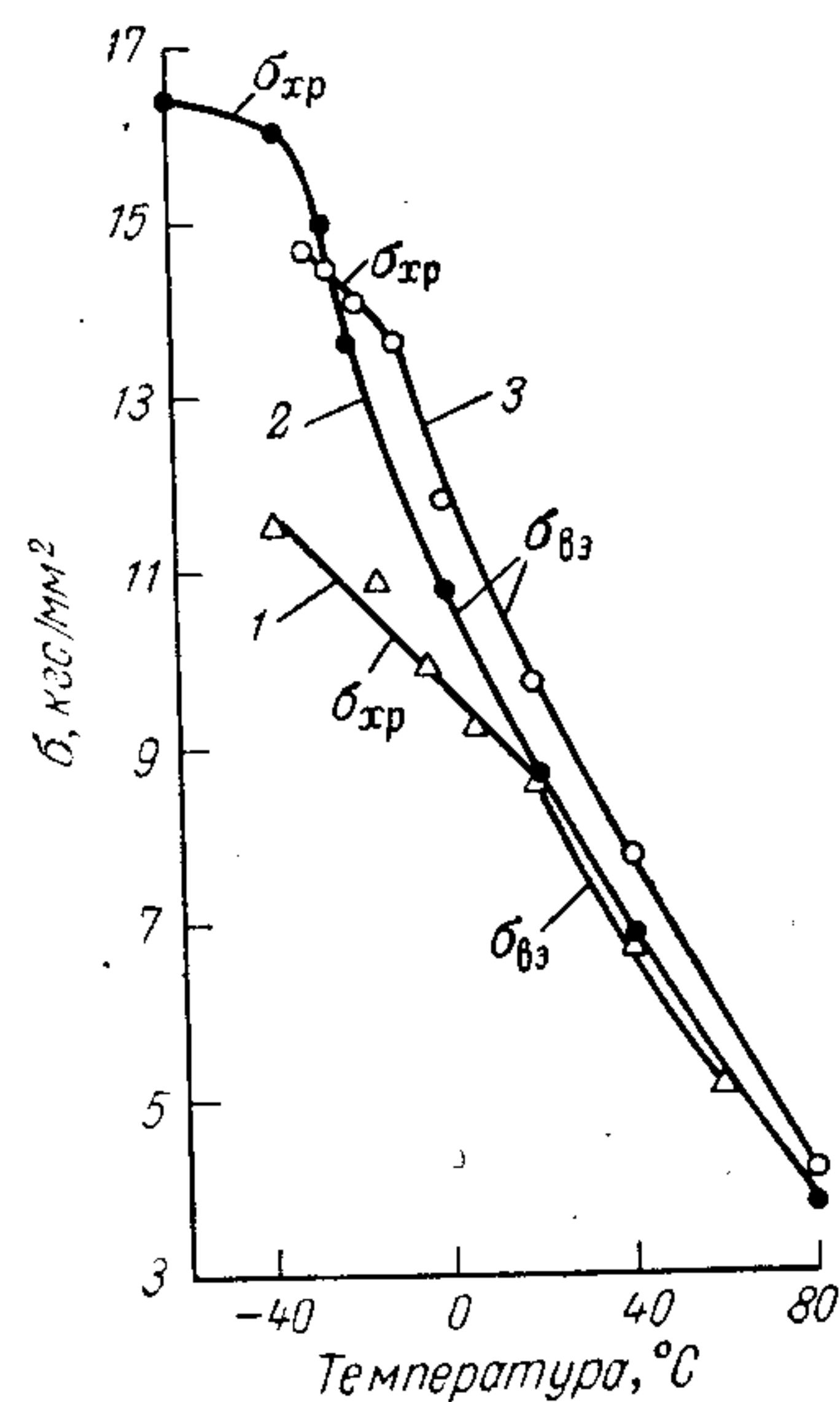


Рис. III.13. Зависимость предела вынужденной эластичности, истинной прочности и истинных разрывных удлинений от степени вытяжки ПММА ($T_B = T_c + 15^\circ\text{C}$, $\nu_B = 6,0$ мм/мин, $T_{исп} = 20^\circ\text{C}$).

Рис. III.12. Температурные зависимости хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности неориентированного (1) и ориентированного (2, 3) ПММА [$\nu_B = 6,0$ мм/мин, $T_B = T_c + 15^\circ\text{C}$, $\epsilon_B = 97\%$ (2), $\epsilon_B = 185\%$ (3)].

относительного удлинения при разрыве существенно изменяется с температурой.

Диаграммы растяжения позволяют сделать вывод о том, что как истинная, так и условная работа разрушения ориентированного ПММА при действии растягивающих напряжений, характеризуемая площадью под кривой растяжения, существенно возрастают по сравнению с работой разрушения неориентированного, что предопределяет возможность длительной эксплуатации деталей из этого материала.

Несмотря на то что прочность ориентированных аморфных термопластов в области температур проявления вынужденно-эластических деформаций мало изменяется, прочность при температурах ниже T_{xp} существенно выше прочности неориентированных полимеров (рис. III.12).

На рис. III.13 приведены зависимости истинных разрывных удлинений, предела вынужденной эластичности и истинной прочности от степени двухосной вытяжки листов ПММА. Установленные

зависимости справедливы в широком диапазоне скоростей (от 0,6 до 60 мм/мин) и температур вытяжки (от T_c до $T_c + 40^\circ\text{C}$). Во всех случаях наблюдается монотонное, но незначительное увеличение предела вынужденной эластичности тем большее, чем ниже температура вытяжки. При $\epsilon_B = 50-70\%$ значения истинного разрывного удлинения и истинной прочности проходят через максимум.

Деформируемость ПММА со степенью вытяжки 200% сопоставима с деформируемостью неориентированного ПММА, претерпевающего при комнатной температуре хрупкое разрушение. Следовательно, степень вытяжки не является однозначным критерием ориентационного эффекта. Экстремальное изменение истинной прочности и деформативности обусловлено соотношением скоростей ориентационного упрочнения и разрушения материала. При больших степенях вытяжки процессы разрушения преобладают. О достижении оптимума свойств при определенных степенях вытяжки свидетельствуют также минимум на кривой $I_{xp}-\epsilon_B$ и максимум на кривой $\sigma_{xp}-\epsilon_B$ (рис. III.14).

Таким образом, обобщая информацию, полученную в результате исследования диаграммы растяжения, следует подчеркнуть, что наряду с повышением деформативности ориентированных аморфных термопластов расширяется температурная область проявления вынужденно-эластических деформаций (преимущественно в результате понижения температуры хрупкости), что и является одной из причин возрастания эксплуатационной надежности ориентированных термопластов.

Наличие максимума на кривых рис. III.13 и III.14, описывающих изменение показателей свойств термопластов с возрастанием степени вытяжки, нельзя объяснить, если оценивать процесс ориентации только с позиции возрастания упорядоченности в расположении макромолекул, поскольку степень ориентации Δn с увеличением степени вытяжки монотонно возрастает. По-видимому, существенный вклад в характер изменения свойств по мере роста степени вытяжки вносит также трансформация плотности упаковки макромолекул. На рис. III.15 приведены электронно-микроскопические снимки с угольных реплик, сделанных с поверхности сколов ориентированного ПММА с различной степенью вытяжки, по которым можно проследить за характером изменения структуры. Для ориентированного ПММА с $\epsilon_B = 30\%$ характерен распад исходных глобул; при дальнейшем повышении степени вытяжки глобулы переходят в фибриллы; все более совершенствуясь, фибриллы располагаются в многогранники, соответственно направлениям радиальной схемы приложения внешнего силового поля растяжения

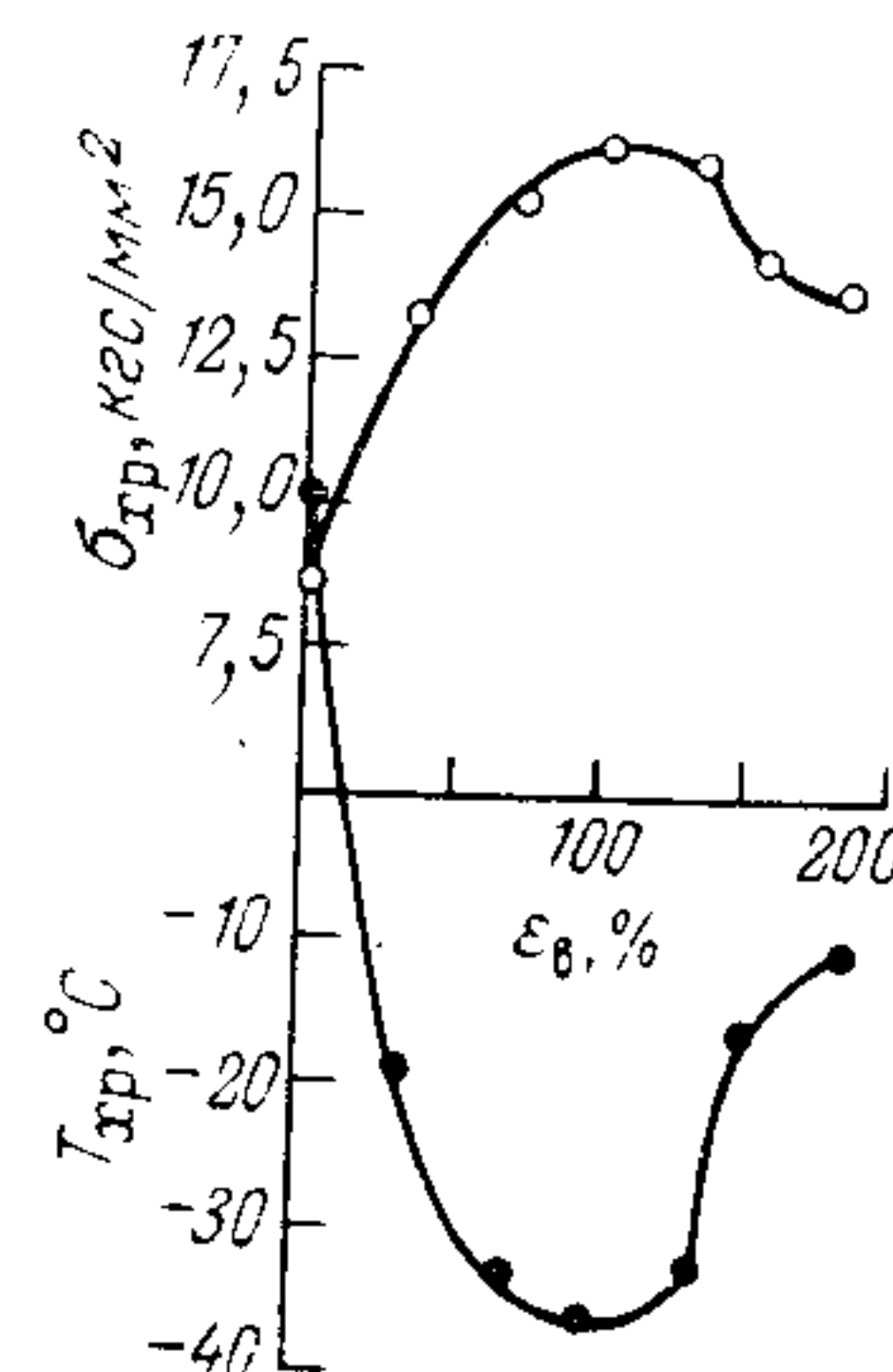


Рис. III.14. Зависимость температуры хрупкости и хрупкой прочности от степени вытяжки ПММА ($\nu_B = 6,0$ мм/мин, $T_B = T_c + 15^\circ\text{C}$).

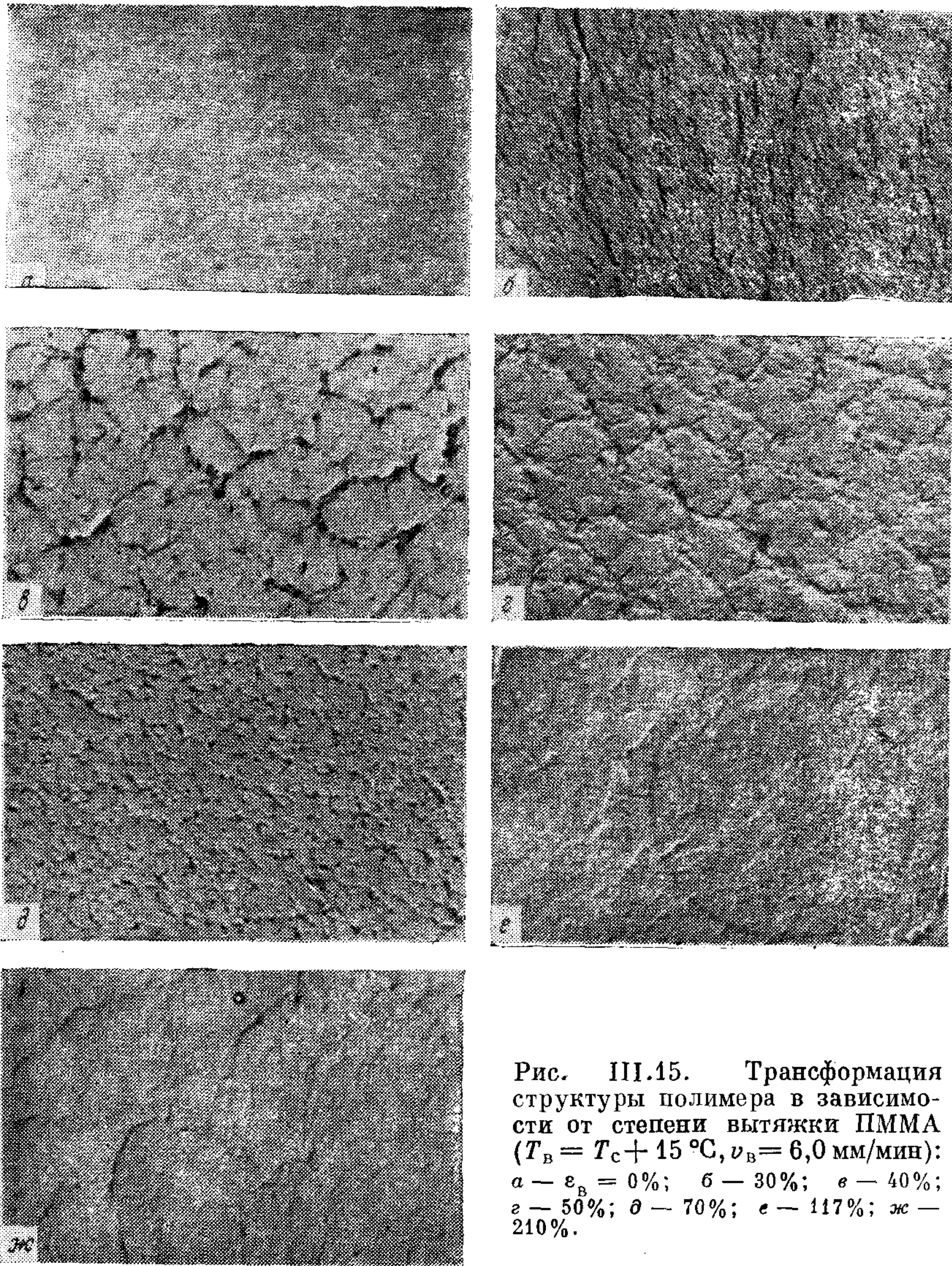


Рис. III.15. Трансформация структуры полимера в зависимости от степени вытяжки ПММА ($T_B = T_c + 15^\circ\text{C}$, $v_B = 6,0$ мм/мин): а — $\epsilon_B = 0\%$; б — 30% ; в — 40% ; г — 50% ; д — 70% ; е — 117% ; ж — 210% .

(сотовые структуры). Когда степень вытяжки достигает 60—70%, начинается разрушение сот. При $\epsilon_B = 120\%$ фибриллы полностью исчезают, в полимере появляются первые признаки разрушения. Этому изменению структуры полимера отвечает снижение прочности и разрывного удлинения. Когда степень вытяжки достигает 140%, появляются микротрещины.

Оптимальная степень вытяжки подбирается по показателям свойств. В качестве примера на рис. III.16 показано изменение удлинений при разрыве ПММА, пластифицированного дибутилфталатом, в зависимости от степени вытяжки, а на рис. III.17 приведены графики зависимости $\sigma_{хр}$ и $T_{хр}$ от степени вытяжки ударопрочного полистирола СНП-С. Аналогичные зависимости получены и для высокопластифицированного ПВХ.

Одним из важнейших показателей конструкционных материалов является их долговечность под нагрузкой. Зависимость долговеч-

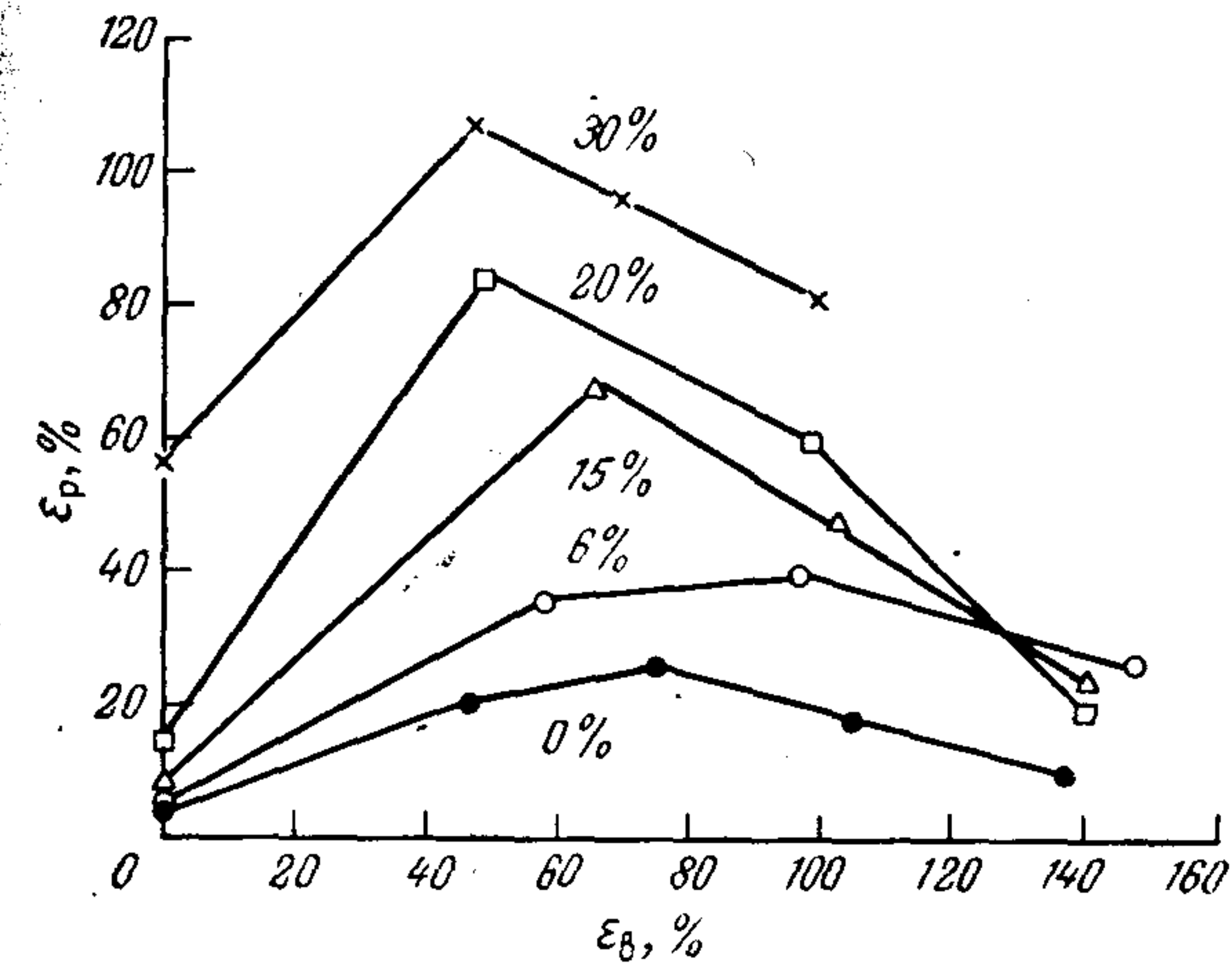


Рис. III.16. Зависимость относительного удлинения при разрыве ПММА с различным содержанием ДБФ от степени вытяжки.

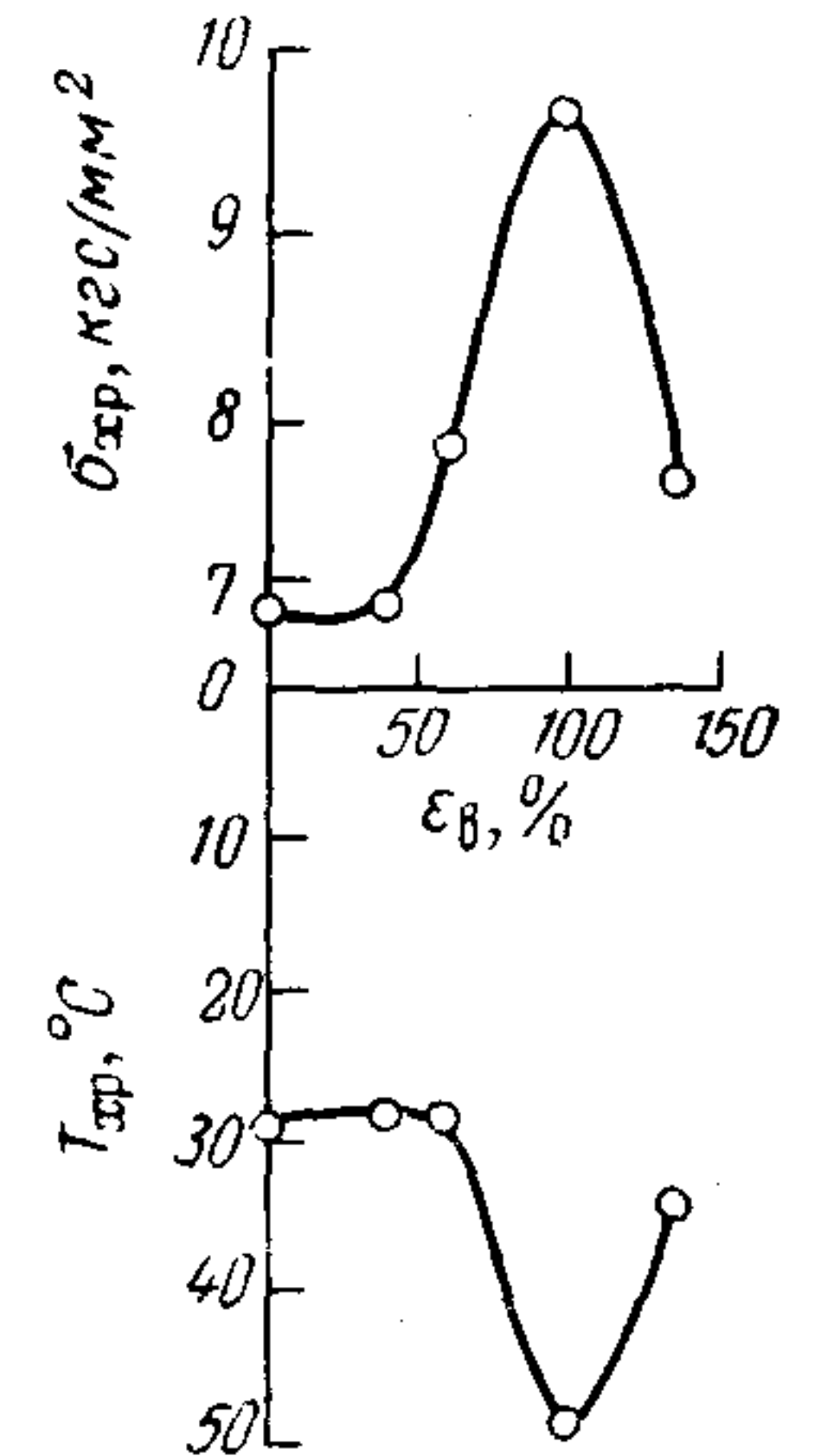


Рис. III.17. Зависимость прочности при $T_{хр}$ и температуры хрупкости ударопрочного полистирола СНП-С от степени вытяжки.

ности от степени вытяжки, а также от температуры испытания для ПММА приведена на рис. III.18. Долговечность ПММА при $\epsilon_B = 50\%$ возрастает на несколько порядков по сравнению с долговечностью неориентированного ПММА. С дальнейшим увеличением степени вытяжки до 80% рост долговечности замедляется. Была сделана попытка на основании температурной зависимости долговечности ПММА неориентированного и ориентированного с $\epsilon_B = 50\%$ при температурах -40 , -60 и -140°C определить энергию активации элементарного акта разрушения полимера (согласно уравнению Журкова). При этом учитывалось anomальное поведение ПММА при испытании его на долговечность, т. е. смещение полюса при экстраполяции прямых линий зависимости $\lg \tau_d = f(1/T)$ [32]. Поэтому энергия активации разрушения определялась из усредненной прямой зависимости U от σ , построенной на основании рассчитанных по уравнению

$$U = kT \cdot 2.3 \lg(\tau_d/\tau_0)$$

значений U для каждой экспериментальной точки. Полученная таким методом энергия активации разрушения неориентированного ПММА равна 37 ккал/моль, ориентированного — 40 ккал/моль. Близкие значения энергии разрушения ориентированного и неориентированного ПММА свидетельствуют о том, что элементарные акты разрушения обусловлены одними и теми же связями, ответственными за прочность полимера.

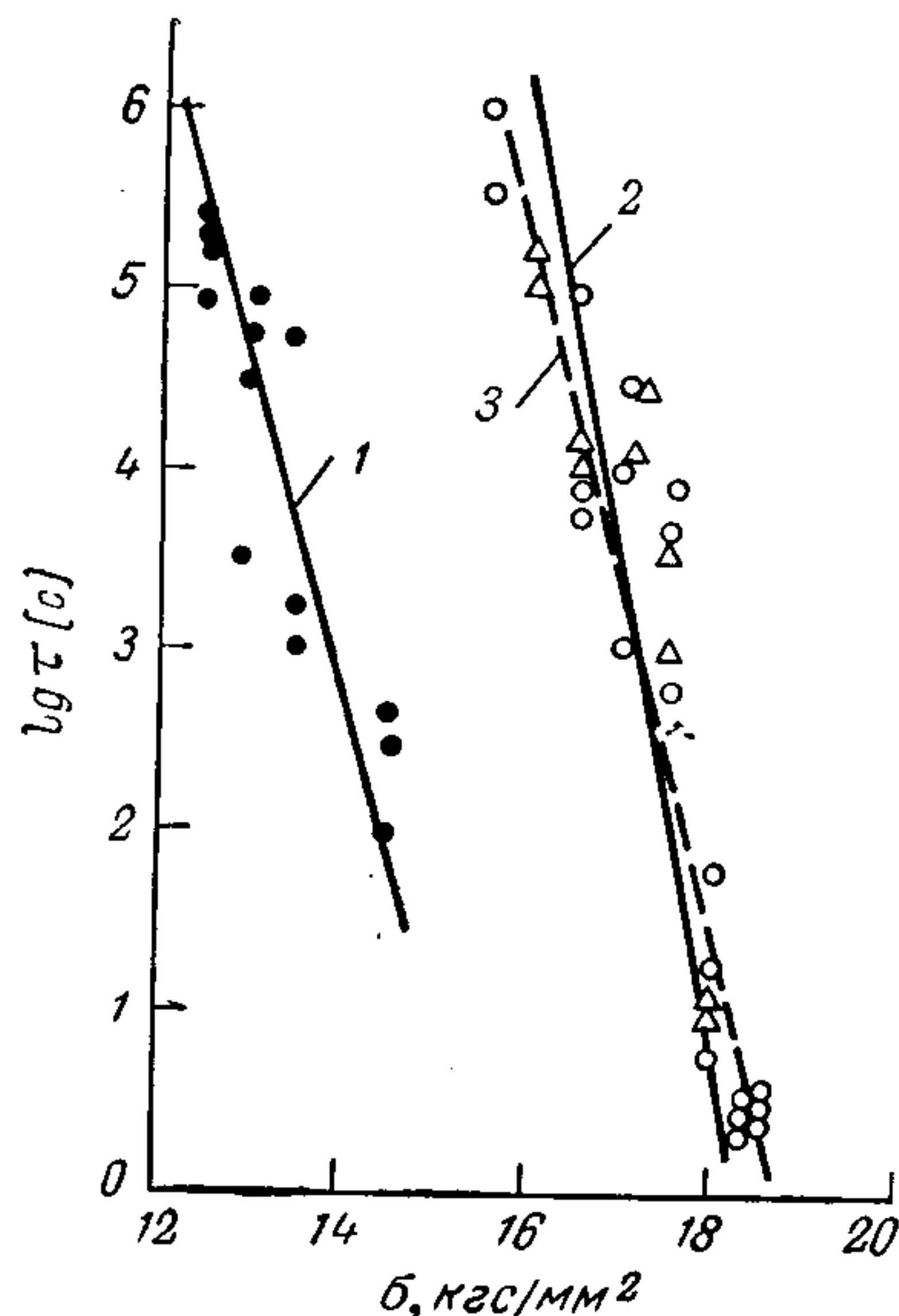


Рис. III.18. Зависимость долговечности от напряжения для неориентированного (1) и ориентированного (2, 3) ПММА [$\epsilon_B = 50\%$ (2) и 80% (3)].

На рис. III.19 приведен график такой зависимости для полиметилметакрилата при комнатной температуре. Стойкость к растрескиванию ориентированных стекол с $\epsilon_B = 50\%$ возрастает на два порядка по сравнению со стойкостью неориентированных. При дальнейшем увеличении степени вытяжки стойкость к растрескиванию прогрессивно повышается. При $\epsilon_B > 100\%$ полимер практически не растрескивается.

Несколько иначе выглядит зависимость стойкости к растрескиванию от степени вытяжки при одновременном действии напряжений растяжения и растворителя (рис. III.20). Ее можно описать следующим уравнением

$$\lg \tau' = \lg \theta - \gamma_p \lg \sigma \quad (6)$$

где τ' — продолжительность действия растворителя на нагруженный образец до появления трещин; σ — напряжение растяжения; γ_p , θ — константы для данного полимера и растворителя.

Двухосная ориентация термопластов существенно повышает их стойкость к растрескиванию при действии напряжений растяжения. Мерой стойкости к растрескиванию служит продолжительность пребывания образца под нагрузкой до появления первых трещин (τ').

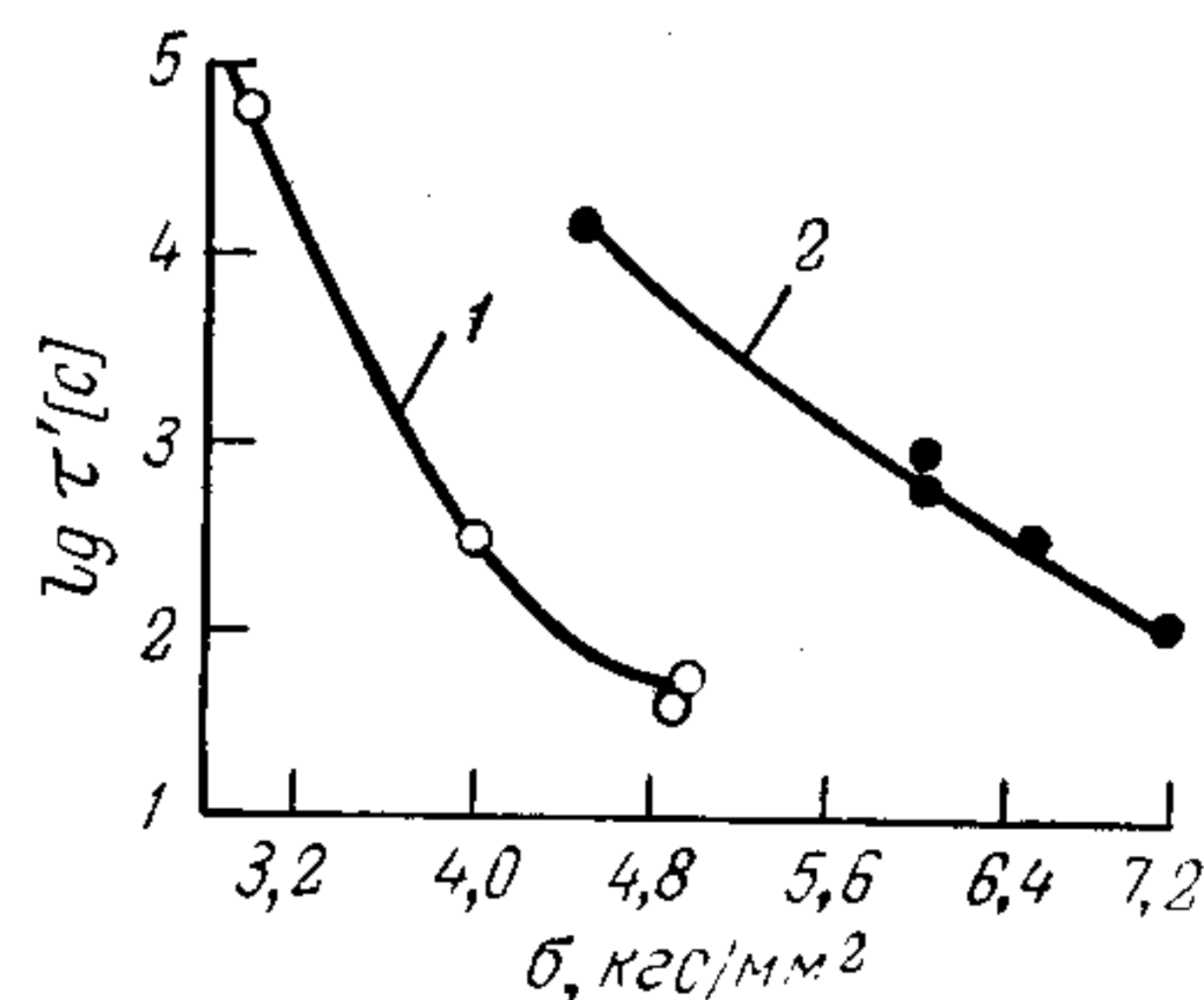


Рис. III.19. Зависимость времени до начала появления микротрещин в неориентированном (1) и ориентированном ($\epsilon_B = 50\%$) ПММА (2) от напряжений растяжения.

В данных условиях испытаний кривые зависимости τ' от σ ориентированного ПММА со степенью вытяжки 50 и 70% сливаются. Это свидетельствует о возможности оптимизации степени вытяжки по показателю стойкости к растрескиванию при одновременном действии напряжения и растворителя. Такого явления не наблюдается в отсутствие растворителя.

По-видимому, при действии только растягивающих напряжений на ориентированный аморфный термопласт преимущественно образуются «трещины серебра» [44, 45], поскольку в этом случае наиболее ярко проявляется способность ориентированного ПММА к вынужденно-эластическим деформациям. При одновременном действии напряжений растяжения и растворителя происходит разрыв набухшего слоя под действием растягивающих напряжений и расклинивание образовавшихся микротрещин растворителем.

Повышенные деформативность и прочность ориентированного ПММА, его большая стойкость к поверхностному растрескиванию обуславливают и большую стойкость к концентраторам напряжений. Стойкость к концентраторам напряжений повышается с увеличением степени вытяжки. При $\epsilon_B = 50-70\%$ ориентированные стекла из ПММА становятся практически нечувствительными к концентраторам напряжений. Ниже приведены данные о влиянии надреза в форме отверстия диаметром 3 мм на прочность ПММА:

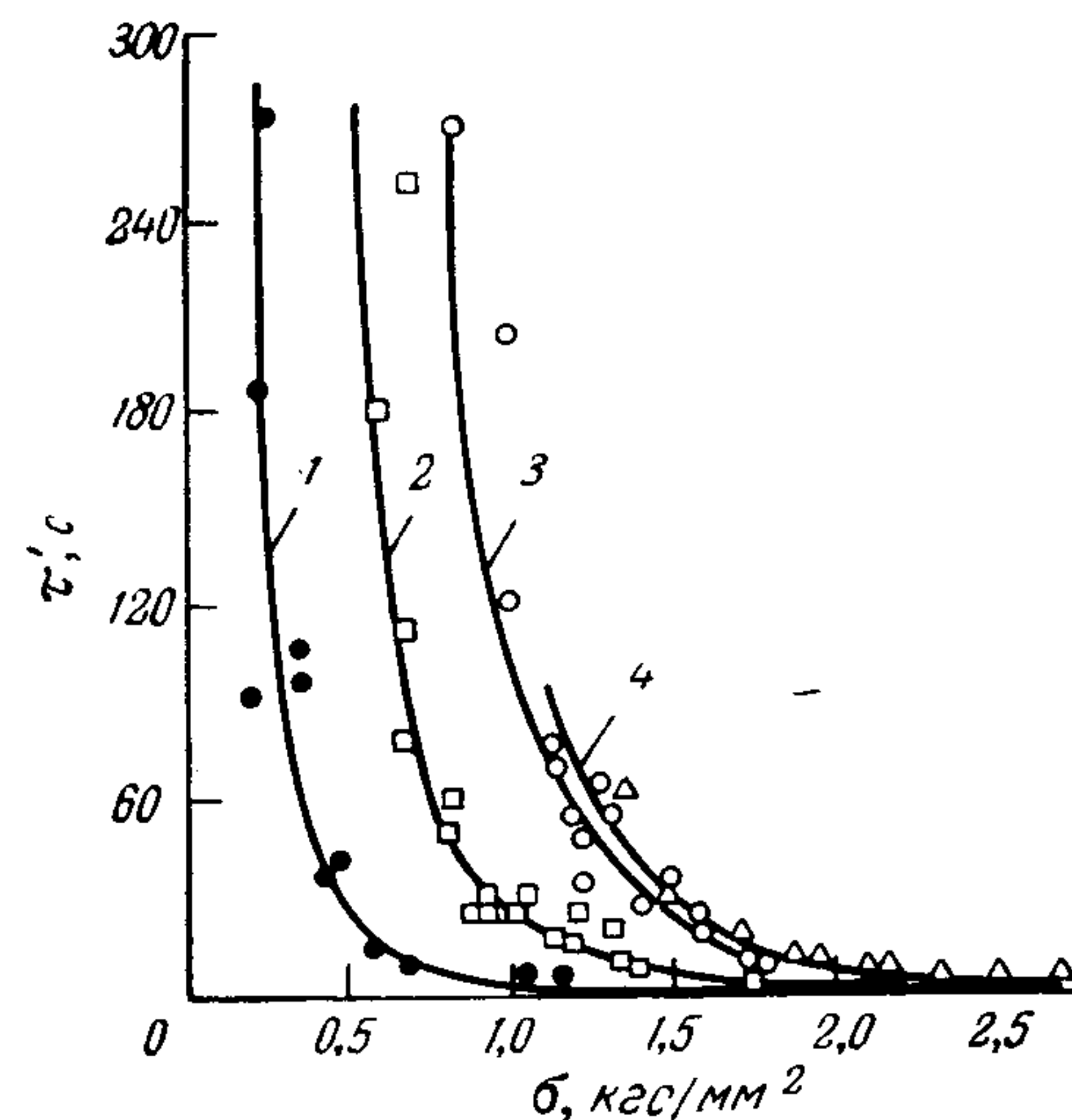


Рис. III.20. Зависимость времени до начала растрескивания поверхности ПММА при действии ацетона от напряжений растяжения: 1 — неориентированный ПММА; 2 — $\epsilon_B = 30\%$; 3 — 50% ; 4 — 70% .

	Неориентированный ПММА	Ориентированный ПММА $\epsilon_B = 50\%$
Разрушающее напряжение при кручении, кгс/мм ²		
без отверстия	9,2	9,5
с отверстием	5,6	9,9
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²		
без отверстия	8,0	8,4
с отверстием	4,5	8,6

Общеизвестно, что ориентация полимеров приводит к анизотропии физико-механических свойств ориентированных материалов.

Достаточно убедительно это показано на примере одноосно-ориентированных материалов (блоков, пленок и волокон). Исследованию анизотропии свойств двухосно-ориентированных полимеров посвящено мало работ, но и они дают интересную информацию о тех структурных преобразованиях, которые сопутствуют ориентации и имеют большое практическое значение.

В плоскости листа размером до 2000×2000 мм ориентированный ПММА обладает изотропностью показателей таких свойств, как прочность при растяжении, удлинение при разрыве, модуль упругости и ударная вязкость [46, 47]. Однако испытания образцов, вырезанных под различными углами, в том числе и под углом 90° , по отношению к плоскости ориентации показали наличие анизотропии механических свойств (по диаграммам растяжения), долговечности, коэффициента теплопроводности, сорбционных свойств и др. На рис. III.21 представлена схема раскроя образцов для осуществления этих испытаний. Результаты данные об анизотропии механических свойств, полученные по диаграммам растяжения, приведены на полярных диаграммах на рис. III.22.

При повышении температуры испытания наблюдается характерное для полимеров уменьшение показателей прочности и рост деформативности. Однако при испытаниях на растяжение под углом, близким к 90° по отношению к плоскости ориентации, даже при 80°C материал претерпевает хрупкое разрушение без остаточных деформаций. В этом случае сокращается температурный интервал проявления вынужденно-эластических деформаций. Так, если для образцов, вырезанных в плоскости листа, этот интервал (между T_c и T_{xp}) составляет 152°C , то для образцов, вырезанных перпендикулярно плоскости листа, он составляет 25°C . Показатели прочности и деформативности образцов, вырезанных под углами 30 и 60° к плоскости вытяжки, занимают промежуточное положение между образцами, вырезанными в плоскости листа и перпендикулярно ей.

Сравнение долговечности образцов ПММА (рис. III.23) показало, что долговечность образцов, вырезанных под углом 90° к плоскости ориентации, существенно меньше (при одинаковом напряжении), чем образцов, вырезанных в направлении плоскости ориентации. Было установлено, что даже незначительное изменение уровня напряжений приводит к резкому изменению долговечности — график зависимости $\lg \tau_d = f(\sigma)$ близок к вертикальной прямой. Изменение $\lg \tau_d$ от σ достаточно хорошо описывается уравнением Журкова [31, 48].

Энергия активации элементарного акта разрушения U_0 (рис. III.24) для образцов, вырезанных под углом 90° к плоскости ориентации [32, с. 754—763], составляет 32 ккал/моль, что весьма близко к значениям U_0 для неориентированного ПММА (37 ккал/моль) и для образцов, вырезанных в плоскости ориентации (40 ккал/моль). Это позволяет предположить, что в процессе двухосной ориентации не происходит принципиального изменения характера связей, ответственных за разрушение, а лишь возможно их

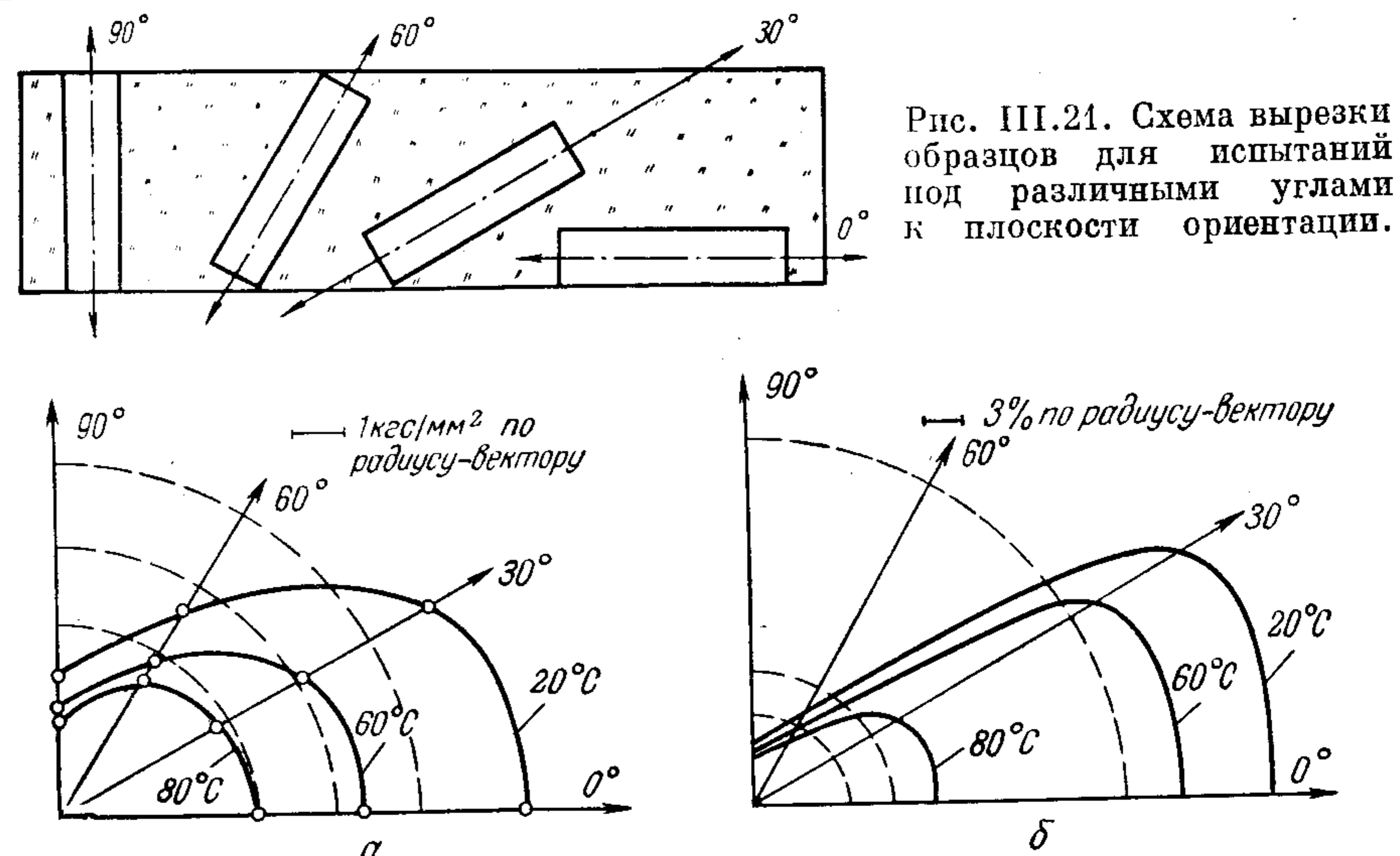


Рис. III.21. Схема вырезки образцов для испытаний под различными углами к плоскости ориентации.

Рис. III.22. Полярные диаграммы анизотропии разрушающего напряжения при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) ориентированного ПММА со степенью вытяжки 62% в зависимости от направления вырезки образцов по отношению к плоскости ориентации (пунктир — диаграммы для неориентированного материала).

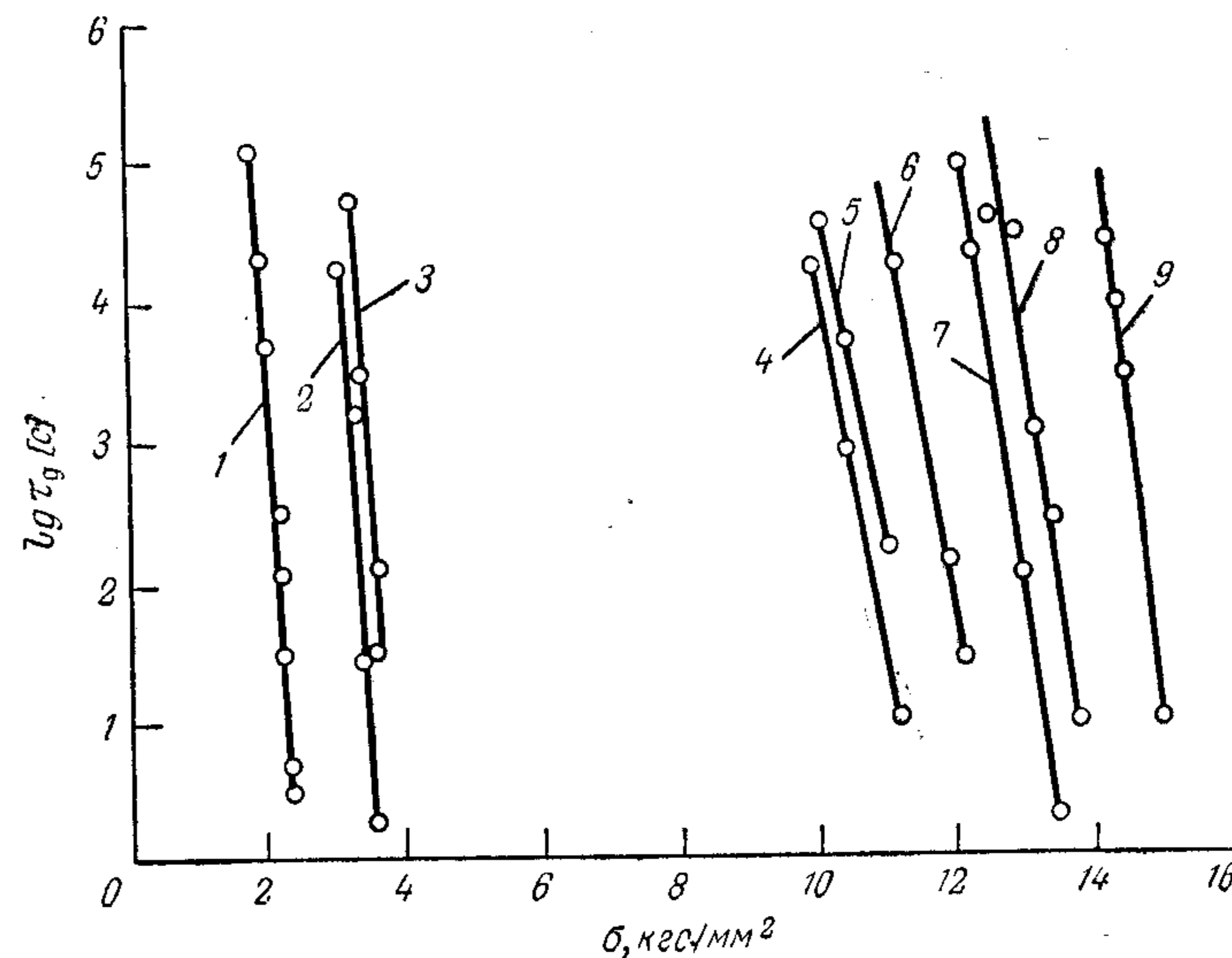


Рис. III.23. Долговечность образцов ориентированного ПММА, вырезанных в направлении плоскости ориентации (7, 8, 9) и перпендикулярно к ней (1, 2, 3) и образцов неориентированного ПММА (4, 5, 6) при различных температурах испытания:

1 — плюс 40°C ; 2, 4, 7 — минус 40°C ; 3, 5, 8 — минус 60°C ; 6, 9 — минус 80°C .

перераспределение. Материал в направлении, совпадающем с плоскостью ориентации, обогащается (рост долговечности на несколько порядков), а в направлении по толщине материала — обедняется связями, ответственными за прочность (по сравнению с неориентированным полимером).

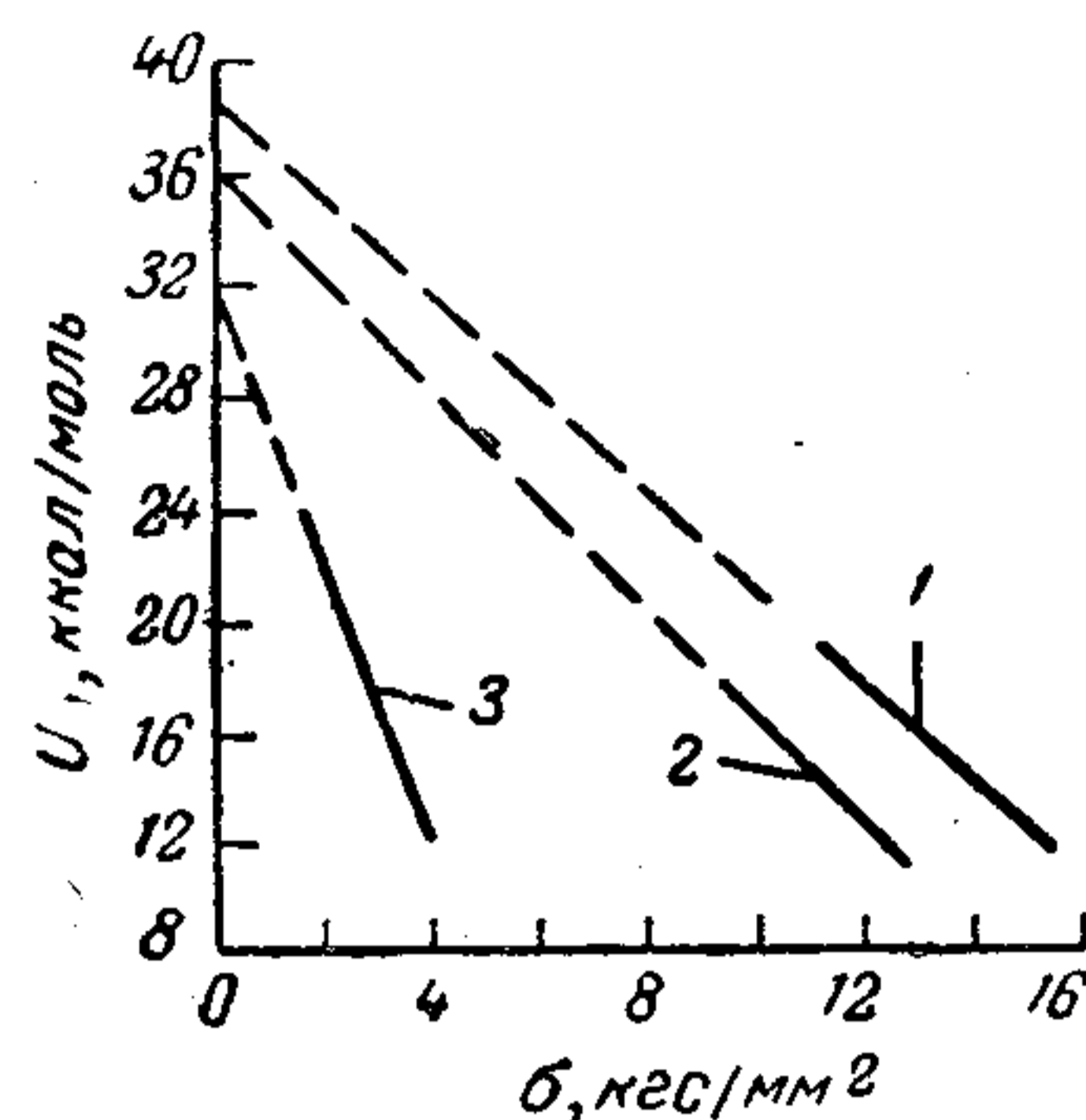


Рис. III.24. Зависимость энергии активации разрушения от напряжения для образцов ориентированного ПММА ($\epsilon_v = 52\%$), вырезанных в плоскости листа (1) и перпендикулярно ей (3), и для образцов неориентированного ПММА (2).

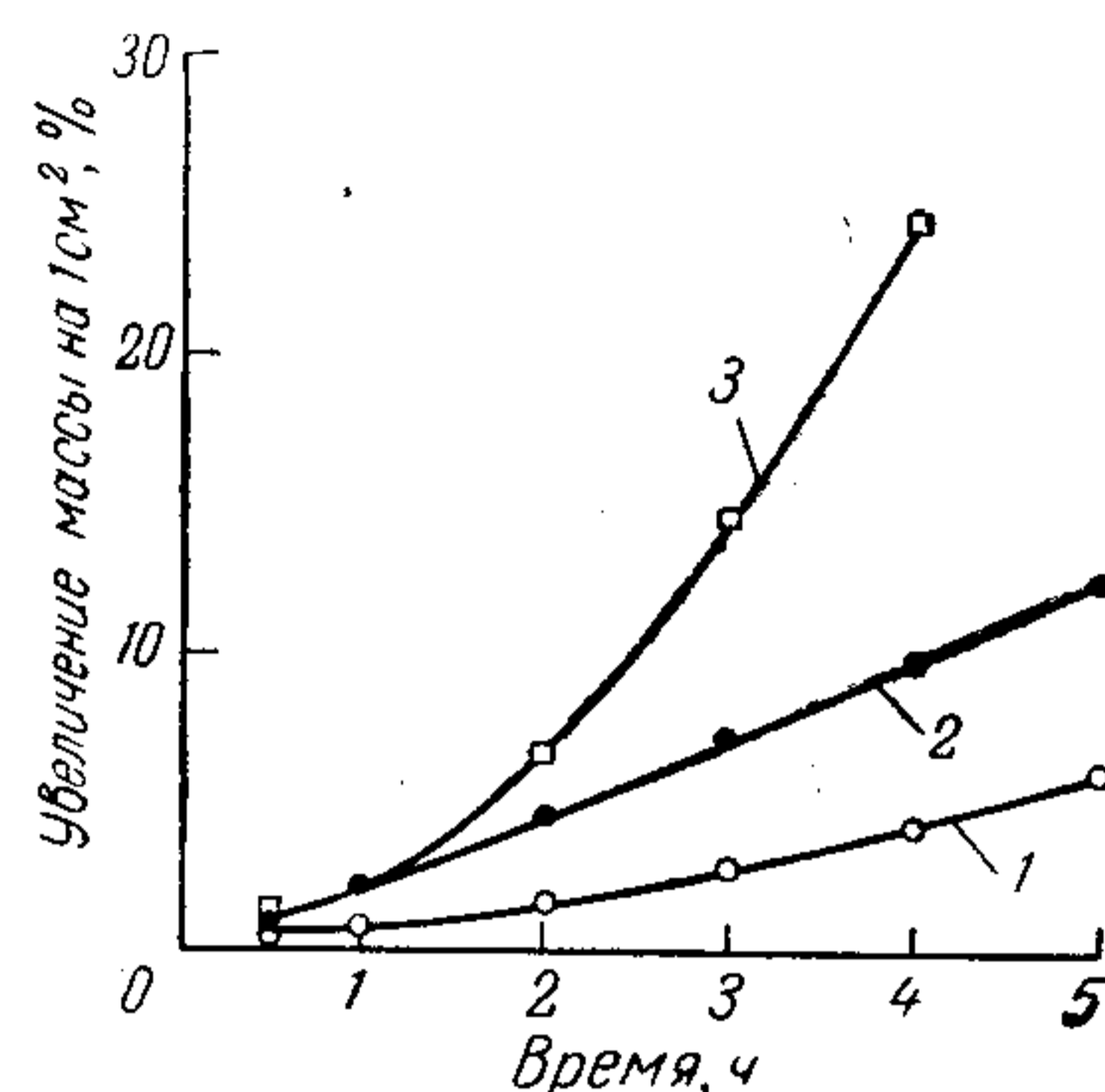


Рис. III.25. Кинетика набухания образцов неориентированного (1) и ориентированного (2, 3) ПММА ($\epsilon_v = 50\%$), вырезанных в направлении плоскости ориентации (2) и перпендикулярно ей (3).

Анизотропия свойств ориентированного листового термопласта проявляется и в кинетике набухания (рис. III.25), а также в значениях газопроницаемости и коэффициента теплопроводности [49].

Таблица III.2. Свойства листового ПММА ($\epsilon_v = 50-60\%$)

Показатели	Материал	Температура испытаний, °C		
		-60	20	80
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	Ориентированный	14,4	8,3	3,4 *
	Неориентированный	11,5	7,8	3,9 *
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, кгс/мм ²	Ориентированный	18,3	15,0 *	5,0 *
	Неориентированный	14,8	12,5	6,0
Относительное удлинение при разрыве, %	Ориентированный	4,0	20,0	60 *
	Неориентированный	2,2	4,0	31,5 *
Модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²	Ориентированный	585	320	160
	Неориентированный	500	305	200
Стрела прогиба при статическом изгибе, мм	Ориентированный	8,5	23,0 *	23,0 *
	Неориентированный	—	10,8	23,0
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	Ориентированный	31,5	33,5	50,0
	Неориентированный	15,0	14,5	16,5

* Образцы не разрушились.

Ниже приведены данные о значениях коэффициента диффузии D и коэффициента проницаемости P для гелия ПММА в зависимости от направления движения газа по отношению к плоскости ориентации при 30 °C:

	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	$P \cdot 10^8, \text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \frac{\text{ат}}{\text{см}} \cdot \text{с}$
$D_{\text{неор}}$	2,45	$P_{\text{неор}}$ 2,7
D_{90°	2,45	P_{90° 5,0
D_{0°	4,57	P_{0° 2,7

Таким образом, свойства листов аморфных термопластов, подвергнутых двухосной вытяжке, изотропны в плоскости ориентации и имеют существенную анизотропию в направлениях под углом к плоскости листа. Основные свойства ориентированного органического стекла из полиметилметакрилата со степенью вытяжки 50—60% приведены в табл. III.2.

ФОРМОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

При выборе метода переработки листов ориентированных термопластов необходимо стремиться к сохранению, а желательно и к улучшению свойств материала в изделии, а также к получению деталей с минимальными остаточными напряжениями.

Большинство листов из термопластов формируют в условиях эластического деформирования. Однако нагревание выше T_c и эластическое деформирование материалов, подвергнутых предварительной двухосной вытяжке, сопряжены с определенными технологическими трудностями в связи с дезориентацией.

Релаксационные процессы, развивающиеся в ориентированных листах при нагревании до температур, близких к T_c , обуславливают дезориентацию, а следовательно, и изменение линейных размеров изделий, т. е. их усадку. На рис. III.26 в качестве примера представлены данные об изменении размеров образцов неориентированного и ориентированного ($\epsilon_v = 50\%$) органического стекла при нагревании до температур, близких к T_c , полученные дилатометрическим методом. Начальная стадия нагревания характеризуется увеличением линейных размеров в результате термического расширения материала. При температурах на 50 °C ниже T_c принципиального различия в поведении ориентированного и неориентированного стекла не наблюдается. Последующее повышение температуры интенсифицирует релаксационные процессы вследствие повышения гибкости макромолекул. При этом возрастает роль усадочных явлений, которые начинают превалировать над тепловым расширением и вызывают резкое сокращение линейных размеров изделия.

При выборе температурных режимов переработки листов ориентированных материалов существенную роль играет температура начала усадки, которая зависит от скорости и температуры вытяжки. Меньшее влияние оказывает степень вытяжки. С увеличением ϵ_v

до 200% температура усадки снижается всего на 5—7 °С. Формование ориентированных листов выше T_c возможно только при условии жесткого крепления заготовки по периметру с целью предотвращения усадки. С помощью такого технологического приема методами пневмо- и вакуум-формования, прессования и др. можно перерабатывать ориентированные листы в зоне эластических деформаций. При этом давление формования должно быть выше, чем давление формования неориентированных полимеров, на величину усилий, затрачиваемых на ориентационную вытяжку.

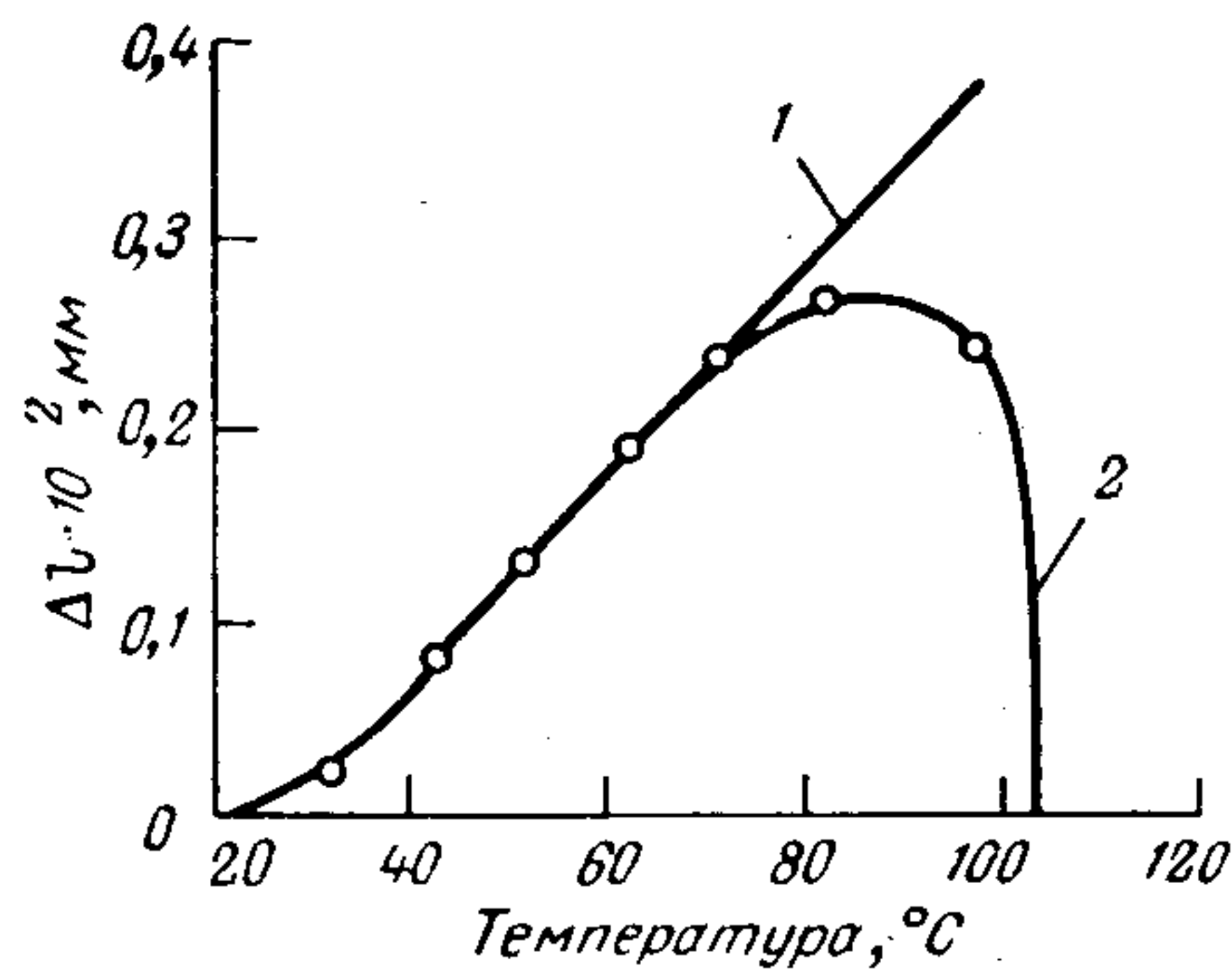


Рис. III.26. Изменение размеров при нагревании неориентированного (1) и ориентированного (2) ПММА ($\epsilon_v = 50\%$).

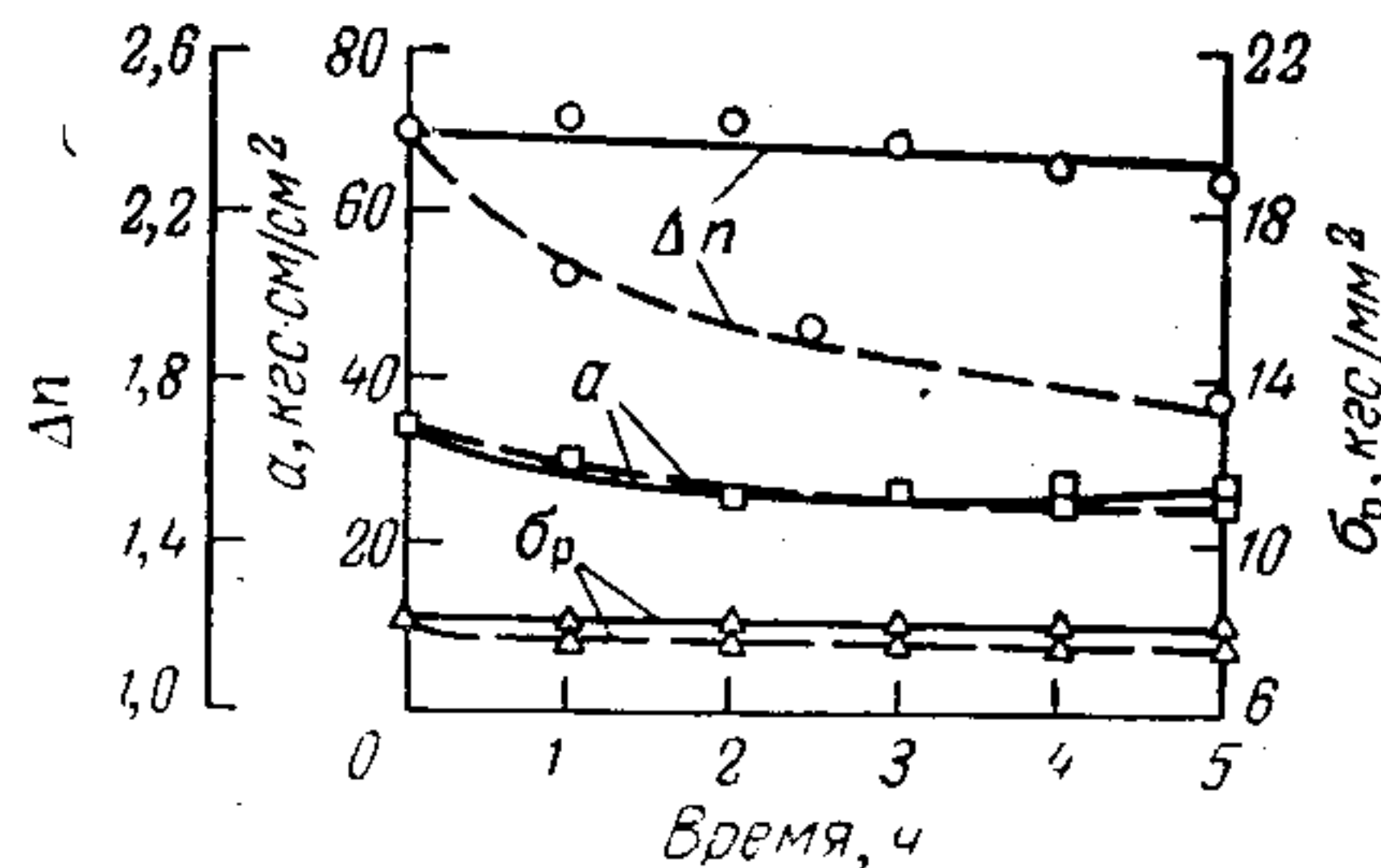


Рис. III.27. Зависимость степени ориентации, разрушающего напряжения при растяжении и ударной вязкости ориентированного ПММА ($\epsilon_v = 50\%$) от температуры (сплошные линии — $T = T_c + 15^\circ\text{C}$, пунктирные — $T = T_c + 40^\circ\text{C}$, температура испытания 20 °С).

Установление предельно допустимых температур формования ориентированных материалов в условиях, исключающих усадку, невозможно без количественной оценки изменения степени ориентации Δn , а следовательно, и свойств материала в зависимости от температуры и продолжительности нагревания. На рис. III.27 в качестве примера представлены данные об изменении степени ориентации и некоторых свойств ориентированного органического стекла, жестко закрепленного по контуру, при $T_c + 15^\circ\text{C}$ и $T_c + 40^\circ\text{C}$. Представленные данные свидетельствуют о том, что наиболее заметные изменения Δn происходят лишь после термообработки ориентированного материала при высоких температурах ($T_c + 40^\circ\text{C}$), причем наиболее интенсивно в начальный период.

Таким образом, даже в жестко закрепленных заготовках происходит некоторое (хотя и небольшое) снижение степени ориентации. Повторная термообработка ориентированного материала при температурах, равных температуре его вытяжки, не оказывает существенного влияния на изменение степени ориентации и основных физико-механических свойств. Поэтому в качестве оптимальной температуры формования листов ориентированных термопластов

рекомендуются температуры их вытяжки. В общем случае предельные температуры формования ограничены значениями температур, на 30—40 °С превышающих T_c .

При исследовании процессов формования ориентированных термопластов было показано, что их можно формовать и при температурах ниже T_c , т. е. в области стеклообразного состояния. При этом отпадает необходимость в достаточно сложной технологической оснастке для надежного закрепления заготовки по периметру и исключается разрыв ориентированных листов в процессе формования вследствие локальных перегревов. Кроме того, получаются детали с высоким качеством поверхности и с требуемыми оптическими показателями (при формовании прозрачных термопластов).

Формовать этим способом неориентированные материалы невозможно, так как возникающие при таких температурах напряжения обуславливают обычно появление значительных остаточных напряжений, вызывающих в свою очередь растрескивание, а в некоторых случаях и разрушение изделий в процессе эксплуатации.

Поскольку ориентированные термопласты характеризуются высокими показателями деформационных свойств и стойкостью к поверхностному растрескиванию, детали из них можно формовать при температурах на 20—30 °С ниже T_c , т. е. в условиях, в которых длительное воздействие температур не приводит к интенсивной усадке. В практике изготовления деталей из ориентированных стекол этот метод получил название «холодного» формования. После окончания формования детали длительно термостатируют при той же температуре для уменьшения остаточных напряжений. При этом происходит частичная релаксация напряжений, возникающих при формовании. Из данных, приведенных на рис. III.28, следует, что для такого метода формования предыстория получения ориентированных листов имеет большое значение: чем выше температура и продолжительность ориентационной вытяжки листов, тем легче протекает релаксация напряжений (рис. III.28).

Целесообразность применения методов формования при температурах ниже T_c была подтверждена многолетней успешной эксплуатацией изделий из ориентированных органических стекол. Профили и изделия несложной формы из ориентированных листов поливинилхлорида и полипропилена также рекомендуется получать методом «холодного» формования [68]. Таким методом были изготовлены и

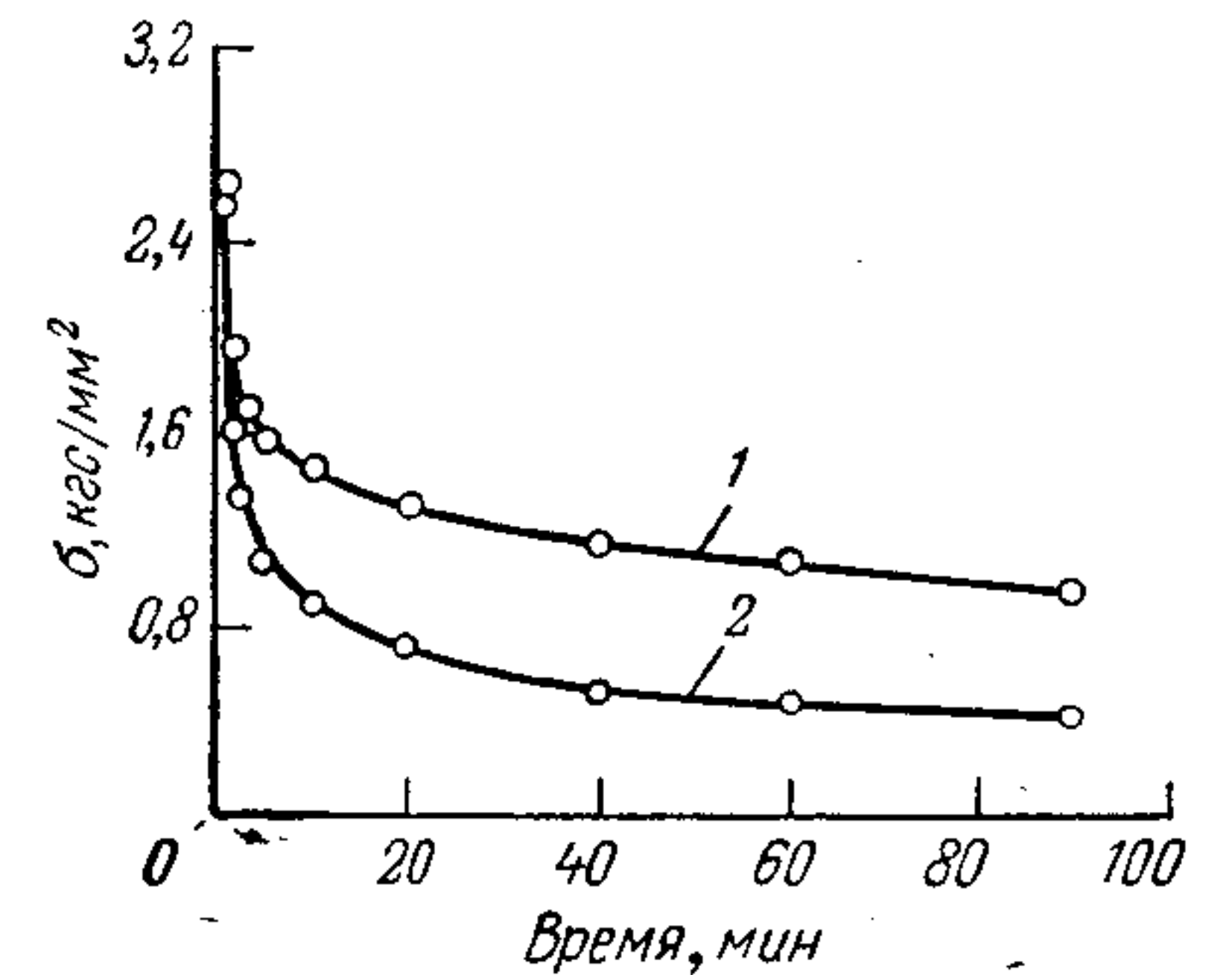


Рис. III.28. Релаксация напряжений изгиба при длительном нагреве при 90 °С ПММА, ориентированного при $T_v = T_c + 5^\circ\text{C}$ и $v_v = 60$ мм/мин (1) и при $T_v = T_c + 40^\circ\text{C}$ и $v_v = 0,6$ мм/мин (2).

крупногабаритные изделия толщиной до 15 мм, сохраняющие свойства, присущие ориентированным листам. Растрескивания деталей, полученных таким методом, в процессе эксплуатации не происходит.

Большое практическое значение имеют так называемые совмещенные методы, позволяющие сочетать в единый цикл процессы ориентации и изготовления деталей. К ним относятся методы, в которых формование проводится непосредственно в установках для получения ориентированных листов [5, 29, 46]. В этом случае после двухосной вытяжки лист не охлаждают, а на него накладывают формообразующую оснастку и формуют изделие 2—3 мин. Формование может быть осуществлено как бесконтактными методами (для изделий, имеющих форму тел вращения), так и контактными с применением протяжных формообразующих колец или вакуумируемых матриц. В зависимости от размеров деталей и габаритов ориентированных листов можно одновременно изготавливать несколько деталей.

Особое место занимают методы, объединяющие в единый цикл процессы экструдирования профильных изделий типа труб или тонких листов с последующей вытяжкой — растяжением, раздувом или другими способами.

В последние годы успешно зарекомендовали себя способы изготовления труб и емкостей для агрессивных сред из полиэтилентерефталата, поликапролактамов и др., подготовленные в виде одноосно-ориентированных лент, которые оформляют в изделия методом намотки.

В заключение следует сказать, что сочетание таких свойств ориентированных листов из термопластов, как прочность при низких температурах, стойкость к растрескиванию и к концентрации напряжений, ударная вязкость и др., обуславливают их хорошие эксплуатационные свойства. Это в свою очередь позволяет существенно повысить прочность изготовленных из них деталей и в несколько раз увеличить эксплуатационный ресурс при одновременном повышении надежности конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. 223 с.
2. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М., «Химия», 1964. 387 с.
3. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., «Химия», 1973. 442 с.
4. Лазуркин Ю. С. Докторская диссертация. ИФП АН СССР, 1954.
5. Перов Б. В., Гудимов М. М. Ориентированное органическое стекло. М., Оборонгиз, 1959. 48 с.
6. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., «Химия», 1971. 325 с.
7. Виче F., J. Appl. Phys., 1955, v. 25, p. 738—741.
8. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М., «Химия», 1964. 315 с.
9. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф., ФТТ, 1962, т. 4, № 10, с. 2689—2691.

10. Милагин М. Ф., Шишкин Н. И., Гобараева А. Д., ФТТ, 1964, т. 6, № 6, с. 1413—1417.
11. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф., «Механика полимеров», 1966, № 3, с. 323—327.
12. Бартенев Г. М., Валишин А. А., Перов Б. В., Осикина Е. С., «Механика полимеров», 1970, № 5, с. 771—779.
13. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В., «Механика полимеров», 1966, № 2, с. 163—166; 1966, № 3, с. 435.
14. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В., ФТТ, 1963, т. 5, № 11, с. 8113—8119.
15. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф., Гобараева А. Д., ФТТ, 1963, т. 5, № 12, с. 3456—3461.
16. Перов Б. В., Осикина Е. С., Волкова В. П., «Механика полимеров», 1971, № 1, с. 17—19.
17. Валишин А. А. Кандидатская диссертация. МГПИ им. Ленина, 1973.
18. Бартенев Г. М., Валишин А. А., «Механика полимеров», 1972, № 6, с. 1021—1029.
19. Журков С. Н. и др., «Механика полимеров», 1965, № 4, с. 612—615.
20. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф., Гобараева А. Д., «Механика полимеров», 1967, № 6, с. 1048—1053.
21. Новак Н. И., Веттегрень В. И., Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 706—708.
22. Stein R. S., J. Appl. Phys., 1961, v. 32, p. 1280—1284.
23. Перов Б. В., Осикина Е. С., Куклин Э. А., «Механика полимеров», 1971, № 4, с. 586—593.
24. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В., ФТТ, 1963, т. 5, № 11, с. 3114—3118.
25. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф., Гобараева А. Д., ФТТ, 1964, т. 6, № 5, с. 1413—1415.
26. Неверов А. Н., Перов Б. В., Жердев Ю. В., Высокомол. соед., т. 10, 1969, № 5, с. 1059—1062.
27. James H., Guth E., J. Polymer Sci., 1946, v. 4, p. 153—159.
28. Трелоар Л. Р. Физика упругости каучука. М., Издательство, 1953. 230 с.
29. Перов Б. В., Каргин В. А., Гудимов М. М., Вестн. машиностроения, 1960, № 1, с. 70—73.
30. Product. Eng., 1970, v. 41, № 15, p. 70, 71.
31. Журков С. Н., Нарзулаев Б. И., ЖТФ, 1953, т. 23, с. 1677—1679.
32. Регель В. Р. В кн.: Энциклопедия полимеров. Т. 1. Под ред. В. А. Каргина. М., «Советская энциклопедия», 1972, с. 754—763.
33. Журков С. Н., Савостин А. Я., Томашевский Э. Е., ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 303—306.
34. Журков С. Н., Закревский В. А., Томашевский Э. Е., ФТТ, 1964, т. 6, с. 1912—1915.
35. Закревский В. А., Томашевский Э. Е., Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 7, с. 1295—1297.
36. Велцев С. Н., Веттегрень В. И., Новак И. И., «Механика полимеров», 1970, № 3, с. 433—435.
37. Степанов А. В., ЖЭТФ, 1949, т. 19, с. 1973—1975.
38. Бартенев Г. М., Валишин А. А., «Механика полимеров», 1968, № 6, с. 1, 100—107.
39. Бессонов М. И., Кузнецов М. Н., Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 761—763.
40. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В., Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 2, с. 215—218.
41. Кобеко П. Л. Аморфные вещества. М., Изд-во АН СССР, 1952. 280 с.
42. Перепелкин К. Е. Структурная обусловленность механических свойств высокоориентированных волокон. М., НИИТЭХИМ, 1970. 60 с.

43. Фридман Я. Б., Зилова Т. К. Изучение пластической деформации и разрушения методом накатанных сеток. М., Оборонгиз, 1962. 198 с.
44. Бессонов М. М., Кувшинский Е. В., ФТТ, 1961, т. 3, № 9, с. 50—52.
45. Saueg I. A., Hsio U. D., Trans. ASME, 1953, v. 75, p. 805—806.
46. Перов Б. В. и др. Авт. свид. 130664, 1960; Бюлл. изобр., 1960, № 15.
47. Гудимов М. М., Каргин В. А., Перов Б. В., Думнов М. В., ДАН СССР, 1959, т. 128, с. 715—718.
48. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 11, с. 1703—1705.
49. Кириллов В. Н., Перов Б. В. и др., Высокомол. соед., т. 12, № 11, 851—854, 1970.
50. Сагаласов Г. В. и др., Пласт. массы, 1966, № 8, с. 234—237.
51. Соколова Т. Н., «Механика полимеров», 1966, № 5, с. 643—650.
52. Keedy D. A., Powers J., Stein R. S., J. Appl. Phys. 1960, v. 31, p. 70—75.

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

И. Г. БАБАЕВСКИЙ

Для расширения ассортимента термопластов на основе сравнительно небольшого числа традиционных полимеров широко используется совмещение полимеров различной природы. В таких полимер-полимерных термопластичных композициях часто удается достигнуть совершенно нового сочетания свойств не только варьированием свойств исходных компонентов и их объемного соотношения, но и регулированием характера распределения полимеров друг в друге и взаимодействия их между собой.

Степень диспергирования полимеров друг в друге и характер взаимодействия в первую очередь определяются взаимной растворимостью полимеров, оцениваемой их термодинамической (равновесной) совместимостью [1—7]. Способность аморфных полимеров (как и низкомолекулярных жидкостей) к взаимному растворению характеризуется уменьшением изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) при смешении ΔG_c :

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T \Delta S_c \quad (1)$$

где ΔH_c и ΔS_c — изменение энтальпии и энтропии при смешении.

Если ΔG_c имеет отрицательное значение, взаимное растворение компонентов энергетически выгодно и возможно образование равновесной гомогенной смеси. При положительном ΔG_c растворение энергетически невыгодно и образование такой системы невозможно. Знак и величина ΔH_c при смешении полимеров определяют изменение изобарно-изотермического потенциала в значительно большей степени, чем при смешении низкомолекулярных жидкостей, поскольку при увеличении молекулярного веса энтропийный вклад резко уменьшается [2, 3]. Поэтому, определив ΔH_c для двух неполярных полимеров, можно предсказать их термодинамическую совместимость: полимеры будут совместимы при $\Delta H_c \leq 0$. Значение ΔH_c при смешении двух неполярных полимеров можно приблизительно рассчитать, не используя теорию растворов жидкостей.

При смешении неполярных жидкостей изменение энтальпии примерно равно изменению свободной энергии системы без учета изменения объема в изобарно-изотермических условиях [4]:

$$\Delta H_c \approx \Delta E_1 = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

где $v_1, v_2, \delta_1, \delta_2$ — объемные доли и параметры растворимости полимеров 1 и 2.

Это уравнение можно использовать в виде [9]:

$$\Delta H_c = \frac{(x_1 M_1 \rho_2)(x_2 M_2 \rho_1)}{(x_1 M_1 \rho_2 + x_2 M_2 \rho_1)} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

где $x_1, x_2, M_1, M_2, \rho_1, \rho_2$ — весовые доли, молекулярный вес звеньев и плотность полимеров 1 и 2 соответственно.

Параметры растворимости могут быть легко рассчитаны или взяты из справочных таблиц [5]. Для сополимеров параметры растворимости подчиняются правилу аддитивности.

Из уравнений (2) и (3) следует, что полимеры термодинамически совместимы только при очень близких значениях параметров растворимости, так как тогда $\Delta H_c \approx 0$. Для ряда пар полимеров установлено, что если значение ΔH_c находится в интервале $0,1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-9}$ кал, то полимеры совместимы, а если $\Delta H_c > 1 \cdot 10^{-9}$ кал, то полимеры несовместимы [9].

Квадрат параметра растворимости представляет собой плотность энергии когезии. Экспериментально установлено, что если разность плотностей энергии когезии $\delta_1^2 - \delta_2^2$ по абсолютному значению меньше $0,016$ кал/см³, то полимеры должны быть термодинамически совместимы, независимо от величины и знака ΔH_c [10].

Термодинамическую совместимость полимеров можно оценить, используя параметры растворимости для расчета параметров взаимодействия полимеров ($\chi_{1,2}$) по уравнению [5]:

$$\chi_{1,2} = \frac{V_c}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

где V_c — мольный объем смеси полимеров.

Полученную величину сопоставляют с критическим значением параметра взаимодействия $\chi_{1,2,кр}$, которое соответствует критической точке на фазовой диаграмме бинарной системы, определяющей предел совместимости [5]. Критическое значение параметра взаимодействия рассчитывается по уравнению

$$\chi_{1,2,кр} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{x_1 v_1}} + \frac{1}{\sqrt{x_2 v_2}} \right]^2 \quad (5)$$

где $x_1 = (V_1/V_c) n_1$; $x_2 = (V_2/V_c) n_2$; V_1, V_2 — мольные объемы мономерного звена полимеров 1 и 2; n_1, n_2 — степень полимеризации полимеров 1 и 2; V_c — мольный объем смеси, принимаемый равным 100 см³/моль [5].

Если $\chi_{1,2} > \chi_{1,2,кр}$, то полимеры термодинамически несовместимы при выбранных объемных соотношениях. Чем больше разница между параметром взаимодействия и критическим параметром взаимодействия, тем меньше область совместимости.

Равновесную совместимость полимеров можно оценить и расчленением параметров растворимости на две составляющие — дисперсионную δ_d и поляризационную δ_p , характеризующие дисперсионное и полярное взаимодействие [11]. Для каждого полимера в координатах $\delta_p - \delta_d$ получается соответствующая точка; по раз-

ности расстояний от начала координат оценивается совместимость полимеров: чем она меньше, тем больше область совмещения.

Теоретические расчеты и экспериментальные исследования равновесной совместимости полимеров показали, что большинство полимеров способно к полному взаимному растворению только в очень узком интервале температур, соотношений компонентов и их молекулярных весов [1—11]. Всего несколько пар полимеров можно отнести к взаимно растворимым в широком интервале соотношений. В табл. IV.1 приведены интервалы концентраций, в которых эти пары полимеров образуют однородные растворы. Сближения параметров растворимости можно достигнуть регулированием типа и соотношения звеньев в статистических сополимерах. Поэтому совместимы обычно статистические сополимеры с одним общим типом звеньев.

Таблица IV.1. Примеры термодинамически совместимых полимеров [7- 9]

Первый полимер	Второй полимер	Разность параметров растворимости полимеров $\delta_1 - \delta_2 = \Delta \delta$	Интервал весовых долей 1-го полимера, в котором образуются однородные смеси
Сополимер стирола и акрилонитрила (САН 80 : 20)	Сополимер бутадиена и акрилонитрила (БАН 65 : 35)	9,5 — 9,78 = — 0,28	0,70—1,00
Сополимер винилхлорида и винилацетата (ВХ-ВА 90 : 10)	Поливинилацетат (ПВА)	9,53 — 9,56 = — 0,03	0,50—0,60
Полистирол (ПС)	Сополимер бутадиена и стирола БАС 45 : 55 БАС 75 : 25	9,10 — 8,6 = 0,5 9,10 — 8,48 = 0,62	0,40 0,40
Поливинилхлорид (ПВХ)	Полифениленоксид Сополимер бутадиена и акрилонитрила (БАН 60 : 40)	9,10 — 9,0 = 0,1 9,52 — 9,68 = — 0,16	0—1,0 0,9—0,20
Полиметилметакрилат (ПММА)	Поливинилхлорид (ПВХ)	9,71 — 9,52 = 0,19	0—1,0
Ацетобутират целлюлозы	Полиэтилакрилат Сополимер бутадиена и акрилонитрила (БАН 60 : 40)	9,71 — 9,42 = 0,29 10,4 — 9,68 = 0,72	0,20 1,0—0,80
Полиакриловая кислота	Полиэтиленоксид	2,5	0—1,0
Сополимер стирола и акриловой кислоты (90 : 10)	Сополимер бутилакрилата и акриловой кислоты (90 : 10), нейтрализованный КОН	—	0,20—0,90

Если в смеси двух полимеров возникает сильное межмолекулярное взаимодействие (диполь-дипольные, водородные или ионные связи), которого нет в каждом полимере, то вклад энтропийного

члена в уравнение (1) резко возрастает и полимеры могут быть совместимыми даже при большом и положительном значении ΔH_c , т. е. при большой разнице в параметрах растворимости. Этим объясняется взаимная растворимость ацетобутирата целлюлозы и сополимера бутадиена и акрилонитрила (60 : 40), полиакриловой кислоты и полиэтиленоксида, сополимера стирола и акриловой кислоты (90 : 10) и ионизированного сополимера бутилакрилата и акриловой кислоты. Поскольку полярное взаимодействие резко изменяется с изменением температуры, взаимная растворимость двух полимеров с ярко выраженными полярными контактами в значительной степени определяется температурой.

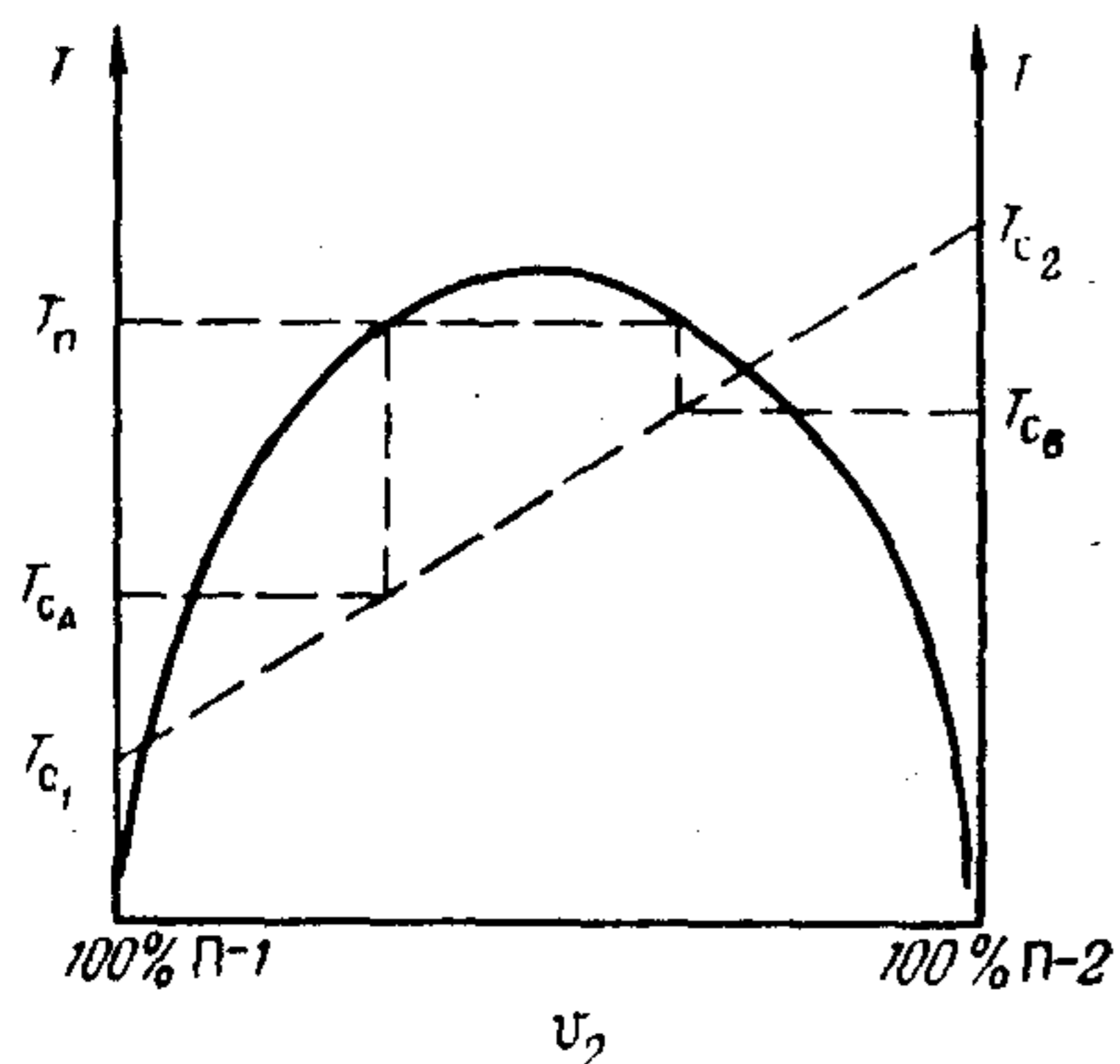


Рис. IV.1. Фазовая диаграмма двухкомпонентной полимерной смеси.

Анализ фазового состояния смесей термодинамически полностью или частично совместимых полимеров затруднен отсутствием четко выявленных фаз и границ их раздела в полимерах [1, 12]. Это обусловлено микрогетерогенностью полимеров. В классическом анализе фазового состояния двухкомпонентной смеси полимеров смесь считается однофазной, если полимеры полностью совместимы на сегментальном или макромолекулярном уровне, двухфазной — если возникает граница раздела между фазами А и В, каждая из которых состоит из индивидуальных компонентов или из гомогенной смеси компонентов. Баланс энергии для полимера 1 в фазах А и В описывается уравнением Гильдебранда — Флори — Хаггинса [2, 11]:

$$\begin{aligned} \ln v_{1,A} + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) (1 - v_{1,A}) + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 (1 - v_{1,A})^2 = \\ = \ln v_{1,B} + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) (1 - v_{1,B}) + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 (1 - v_{1,B})^2 \end{aligned} \quad (6)$$

где $v_{1,A}$, $v_{1,B}$ — объемные доли полимера 1 в фазах А и В; V_1 , V_2 — молярные объемы полимеров 1 и 2.

Аналогичное уравнение может быть записано для полимера 2. Пользуясь этими уравнениями, можно получить фазовую диаграмму равновесного состояния двухкомпонентной смеси полимеров. На рис. IV.1 схематически изображена фазовая диаграмма для двух аморфных полимеров (П-1 и П-2) с температурами стеклования $T_{c1} < T_{c2}$. Однофазная смесь (область над кривой) имеет одну $T_{c1,2}$, находящуюся между T_{c1} и T_{c2} . В идеальном случае она находится на прямой, соединяющей T_{c1} и T_{c2} . В двухфазной системе (ниже кривой) каждая фаза содержит некоторое количество обоих компо-

нентов, и температуры стеклования фаз (T_{cA} и T_{cB}) могут быть найдены на фазовой диаграмме: если, например, полимеры были совмещены до наступления равновесия при некоторой температуре T_n , то пунктирными линиями на диаграмме показано, как определяются T_{cA} и T_{cB} .

Термодинамический анализ совместимости полимеров и фазового состояния полимерных композиций характеризует состояние смеси полимеров в условиях равновесия. В реальных условиях совмещения полимеров процессы их взаимного растворения или разделения фаз в решающей степени определяются кинетическими параметрами, связанными с условиями смешения и физическим состоянием полимеров. Высокая вязкость полимеров затрудняет достижение равновесия из-за малой скорости диффузии макромолекул. С другой стороны, механическим путем можно добиться любого уровня диспергирования даже несовместимых полимеров и на любой стадии смешения охлаждением ниже T_c снизить скорость диффузии макромолекул и стабилизировать достигнутую стадию смешения, придав ей псевдоравновесный (метастабильный) характер. Если один или оба полимера находятся в застеклованном состоянии, то степень диспергирования, достигнутая на стадии совмещения, будет сохраняться неограниченно долго, несмотря на термодинамическую несовместимость компонентов. При нагревании выше T_c изменяется характер распределения компонентов в смеси вследствие стремления к равновесию, т. е. к разделению фаз, если смесь состоит из термодинамически несовместимых полимеров, или к взаимному растворению термодинамически совместимых полимеров.

Метастабильную структуру полимерных смесей можно регулировать и стабилизировать при температурах выше T_c с помощью привитых и блок-сополимеров [13—15], содержащих звенья, аналогичные звеньям в макромолекулах полимеров, участвующих в образовании смеси, или совместимых с этими полимерами. Привитые и блок-сополимеры в этом случае выполняют функцию эмульгаторов. Они могут быть предварительно получены и введены в композицию или образовываться непосредственно в процессе совмещения полимеров, чаще всего при получении полимерных композиций синтезом одного из полимеров в присутствии другого.

Достигнутое при смешении псевдоравновесное распределение полимеров может быть стабильно зафиксировано с сохранением термопластичности композиции превращением компонента, образующего дисперсную фазу, в сетчатый полимер.

Полимерные смеси обычно изготавливают механическим смешением расплавов на вальцах, в закрытых смесителях или в экструдерах. Распределение компонентов при этом определяется мощностью оборудования, режимом смешения и соотношением вязкостей полимеров. Как правило, более вязкий компонент независимо от его объемной доли создает непрерывную фазу, менее вязкий — дискретную [16]. Для снижения вязкости расплавов полимеров

смещение необходимо проводить при максимально высокой температуре, а для ускорения процесса прибегают к высоким скоростям сдвига. Однако эти условия являются благоприятными и для протекания механохимической и термоокислительной деструкции, приводящей к изменению структуры полимеров [17]. Поэтому более целесообразно получать полимер-полимерные композиции смешением латексов или суспензий полимеров [4].

В латексе полимер находится в виде тонкодиспергированных частиц, слипанию которых препятствуют эмульгаторы и суспензионная среда. Коагуляция полимеров из смеси латексов проходит с одинаковой скоростью, поскольку скорость коагуляции зависит только от типа эмульгатора и не зависит от типа полимера. После коагуляции смесь полимеров гомогенизируется перемешиванием расплава в экструдере или закрытом смесителе. Существенным недостатком этой технологии является невозможность удаления загрязняющих смесь эмульгаторов и коагулянтов. В то же время применение латексов или суспензий не только облегчает смешение полимеров, но и позволяет легко регулировать состав полимеров и характер диспергирования. Это достигается подбором размера частиц полимера в латексе или суспензии и фиксированием их формы предварительным поперечным соединением макромолекул и прививкой к ним соответствующих полимерных цепей.

Процессы получения смеси полимеров с образованием сетчатых полимеров и привитых или блок-сополимеров обычно совмещаются. С этой целью проводят полимеризацию одного мономера в латексе или суспензии второго полимера, частицы которого набухают в данном мономере [4, 18]. В этих условиях одновременно проходит гомополимеризация, прививка мономера к макромолекулам другого полимера с частичным образованием поперечных связей в нем. После окончания полимеризации суспензию коагулируют и гомогенизируют в расплаве.

Широко распространенными являются способы получения полимерных композиций распределением первого полимера в мономерах или олигомерах, способных образовывать второй полимер [4, 19]. Иногда смешивают два мономера или олигомера, поочередно превращающиеся в полимеры в различных условиях [20]. При этом образование композиций сопровождается сложными процессами разделения фаз [20, 21]. Все эти методы обеспечивают возможность варьирования характера распределения компонентов и стабилизации композиций образованием привитых или блок-сополимеров или превращением дисперсного компонента в сетчатый полимер.

Таким образом, способ и условия совмещения компонентов и фиксирования псевдоравновесных состояний полимер-полимерных композиций часто в большей мере обуславливают характер распределения компонентов и их взаимодействие между собой, чем термодинамическая совместимость полимеров. В процессе получения полимер-полимерных композиций очень мала вероятность достижения равновесного состояния. Обычно совмещение заканчивается

фиксированием неравновесной структуры, и большинство полимер-полимерных композиций представляет собой дисперсию одного полимера с различной формой и размером частиц в непрерывной фазе другого [1, 4, 8]. Часто образуются так называемые взаимопроникающие структуры, когда ни один из компонентов не является четко выраженной непрерывной или дисперсной фазой. Такие структуры обычно образуются при соотношении компонентов, близком к области инверсии фаз, когда происходит превращение дисперсной фазы в непрерывную, а непрерывной в дисперсную. В полимер-полимерных композициях

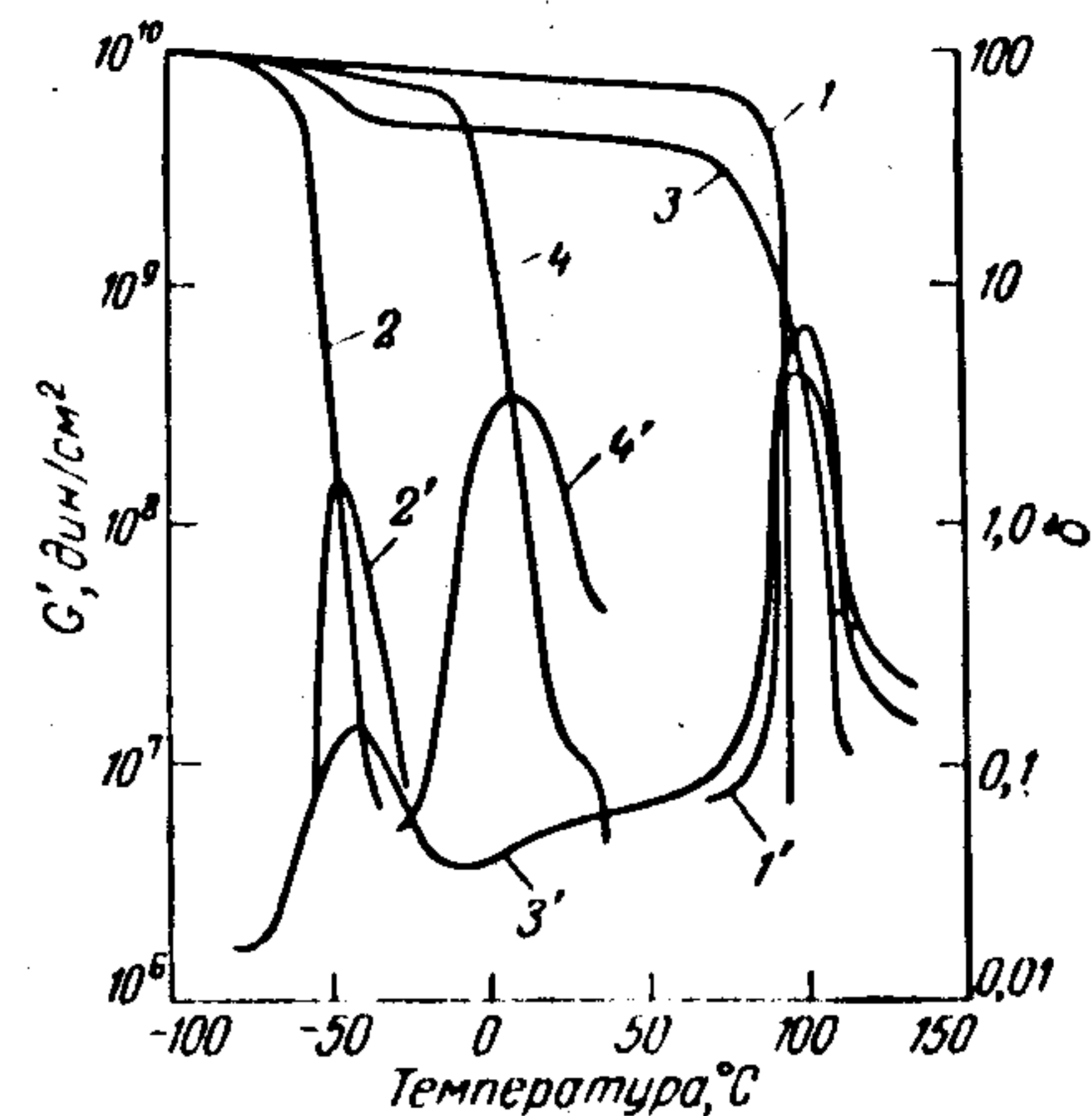


Рис. IV.2. Температурные зависимости динамического модуля упругости (1—4) и показателя механических потерь (1'—4') [4]:

полистирола (1, 1'), статистического сополимера стирола и бутадиена (30/70) (2, 2'), гетерогенной смеси полистирола и бутадиена (3, 3'), статистического сополимера стирола и бутадиена, состав которого аналогичен составу предыдущей смеси (4, 4').

фазы в непрерывную, а непрерывной в дисперсную. В полимер-полимерных композициях

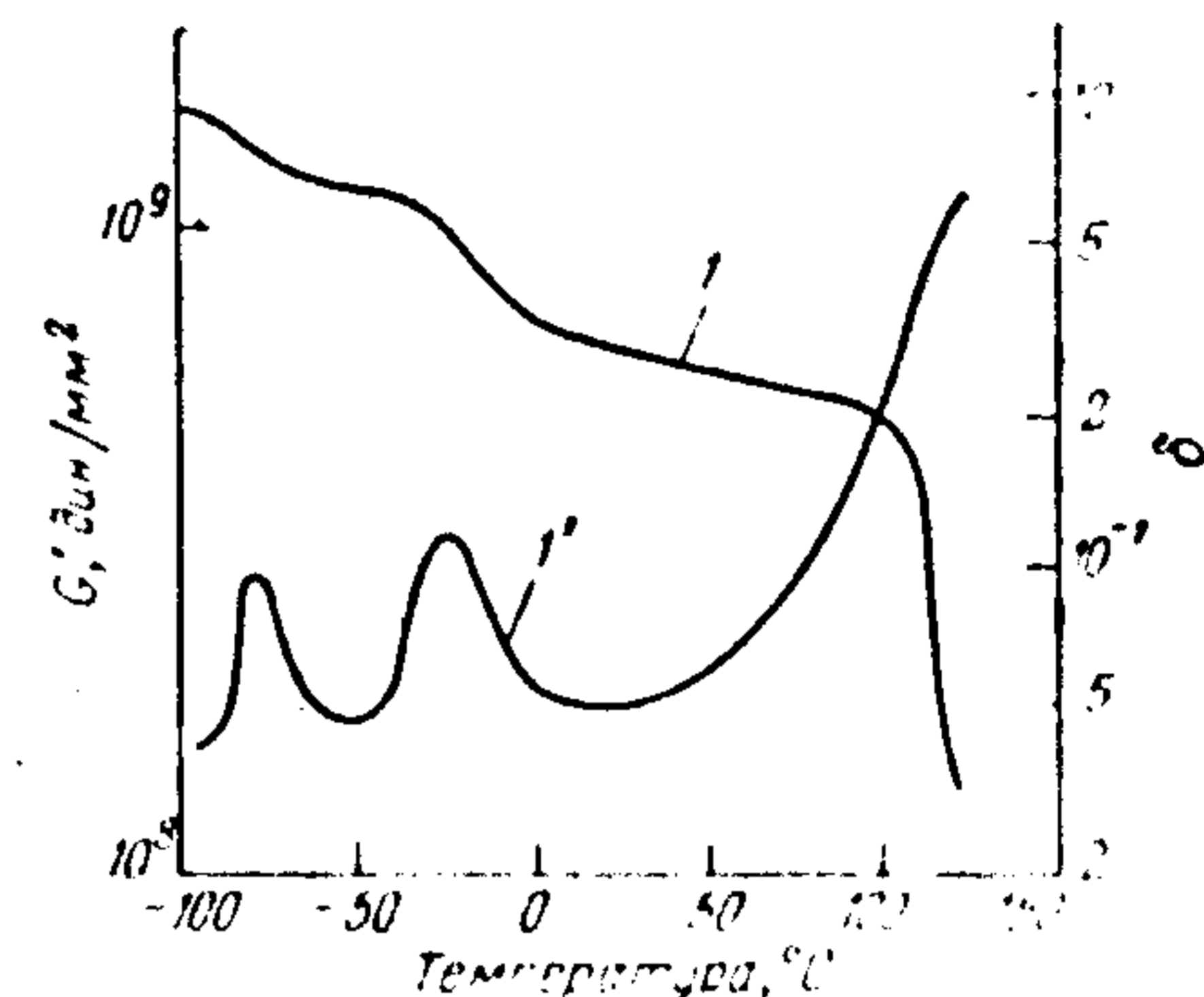


Рис. IV.3. Температурные зависимости динамического модуля упругости (1) и показателя механических потерь (1') смеси сополимера стирола и акрилонитрила (72/28) с 15% сополимера бутадиена и акрилонитрила (67/33) и с 7% блок сополимера стирола и бутадиена [4].

возможна также микрогетерогенность дисперсной фазы вследствие диспергирования полимера непрерывной фазы в частицах дисперсной [22]. Очевидно, что при способности полимерных компонентов к кристаллизации, структура композиций еще более усложняется.

Для изучения характера распределения компонентов и их взаимодействия в полимерных композициях используют оптические методы и электронную микроскопию и определяют температурные переходы [4, 8, 23—32]. Наиболее эффективным являются методы исследования температурных переходов, особенно динамические методы [24, 25, 27, 28]. Рис. IV.2 и IV.3 иллюстрируют широкие возможности этих методов в исследовании полимер-полимерных композиций. Сопоставление свойств композиций со свойствами

индивидуальных компонентов дает возможность определять характер распределения компонентов, степень их изменения в процессе получения композиции или образование новых фаз.

СПЛАВЫ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Создание полимер-полимерных композиций, получаемых совмещением термопластичных полимеров в вязкотекучем состоянии (сплавов термопластичных полимеров), резко расширяет ассортимент термопластов конструкционного назначения с регулируемым

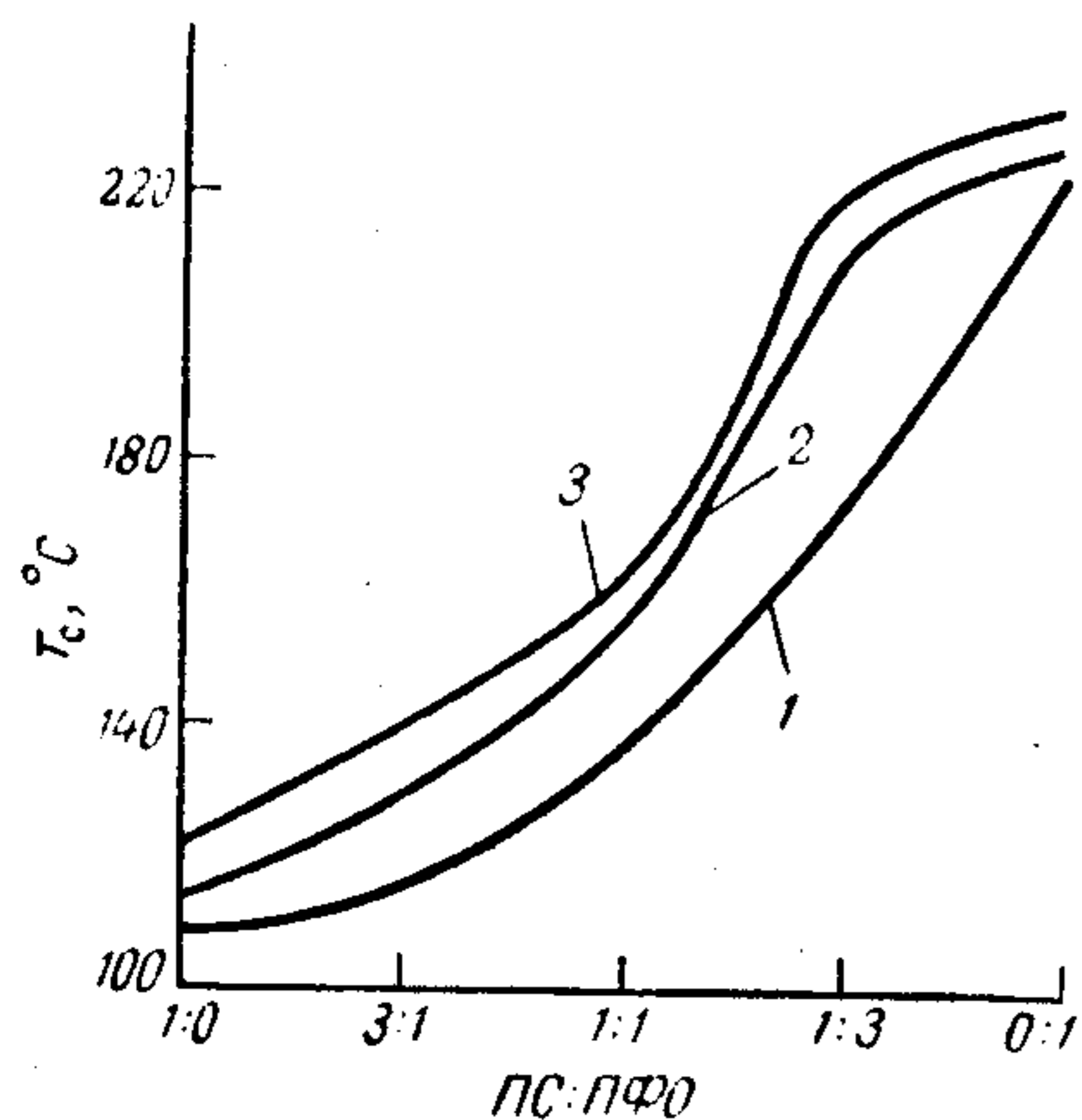


Рис. IV.4. Зависимость T_g сплава ПФО—ПС от соотношения компонентов:

1 — дифференциальная сканирующая калориметрия; 2 — динамический механический метод; 3 — диэлектрический метод.

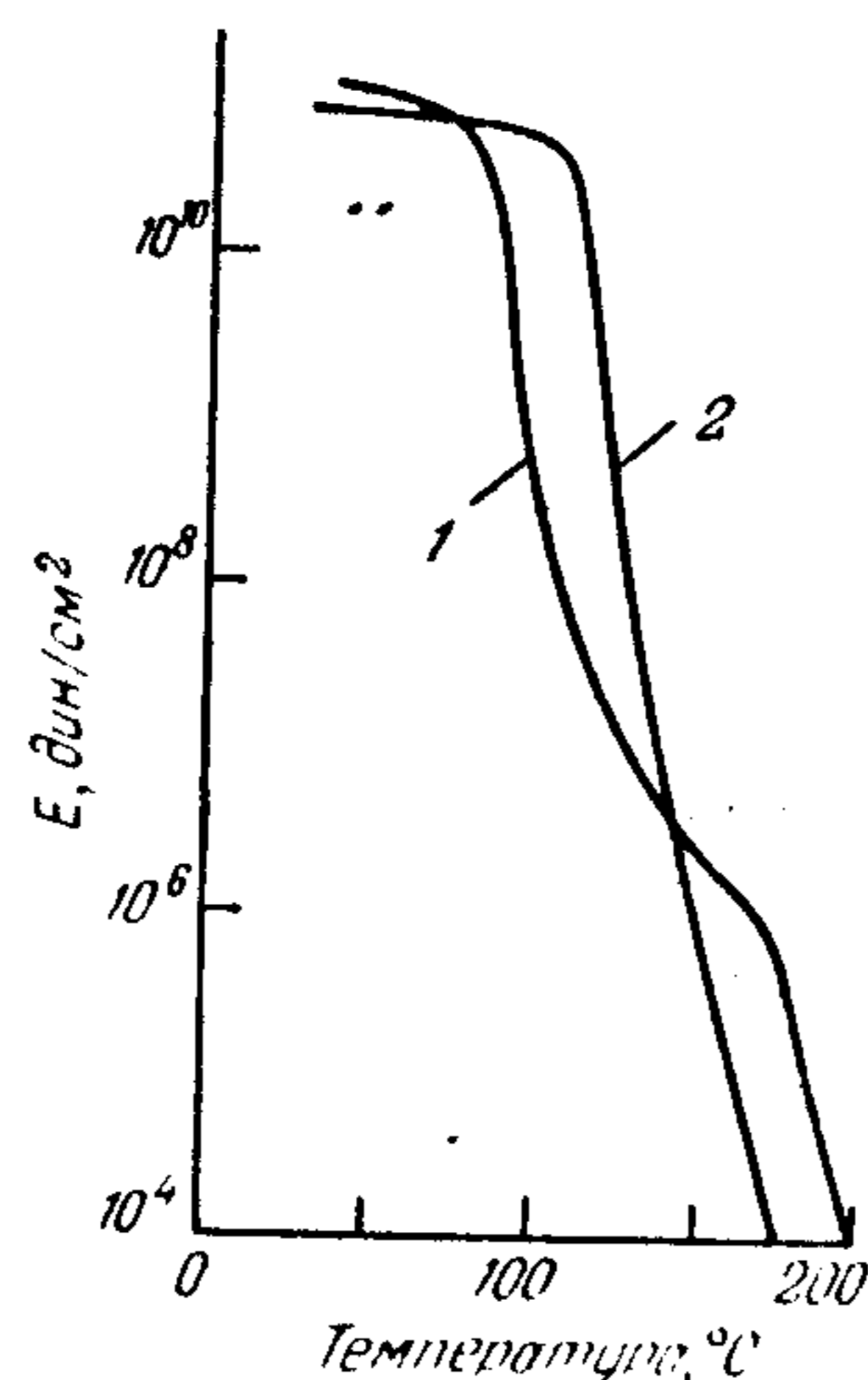


Рис. IV.5. Температурная зависимость модуля упругости композиции ПФО—ПС после выдержки при 100 °C в течение 7 (1) и 90 (2) суток [11].

сочетанием технологических и эксплуатационных свойств. Получение сплавов термопластичных полимеров с использованием так называемых вторичных полимеров является, кроме того, наиболее рациональным путем решения важнейшей проблемы утилизации отходов термопластов [42].

Для достижения оптимального сочетания свойств сплавов термопластичных полимеров требуется оптимальный выбор компонентов и их соотношения, способов и условий получения композиции и фиксации ее структуры. Несмотря на перспективность этого метода, систематических исследований в этой области еще очень мало, и выход таких материалов в промышленность пока незначителен.

Широкое практическое применение [33, 34] нашел сплав аморфных термопластичных полимеров I группы, эксплуатируемых в стеклообразном состоянии (см. гл. I) — полистирола и полифениленоксида (ПФО — ПС). Сплав этих термодинамически совместимых

полимеров характеризуется более низкой температурой текучести и значительной большей текучестью расплава, а также более высокими диэлектрическими показателями, но более низкой теплоустойчивостью, чем исходный ПФО. На рис. IV.4 показана зависимость T_g , определяемой различными способами, от состава сплава ПФО — ПС. Оптимальное сочетание теплоустойчивости и текучести сплава, очевидно, достигается сравнительно легко. Анализ кривых, приведенных на рис. IV.5 [11], показывает, что при некоторых условиях сплав ПФО — ПС является гетерогенным (на кривой 1 проявляется

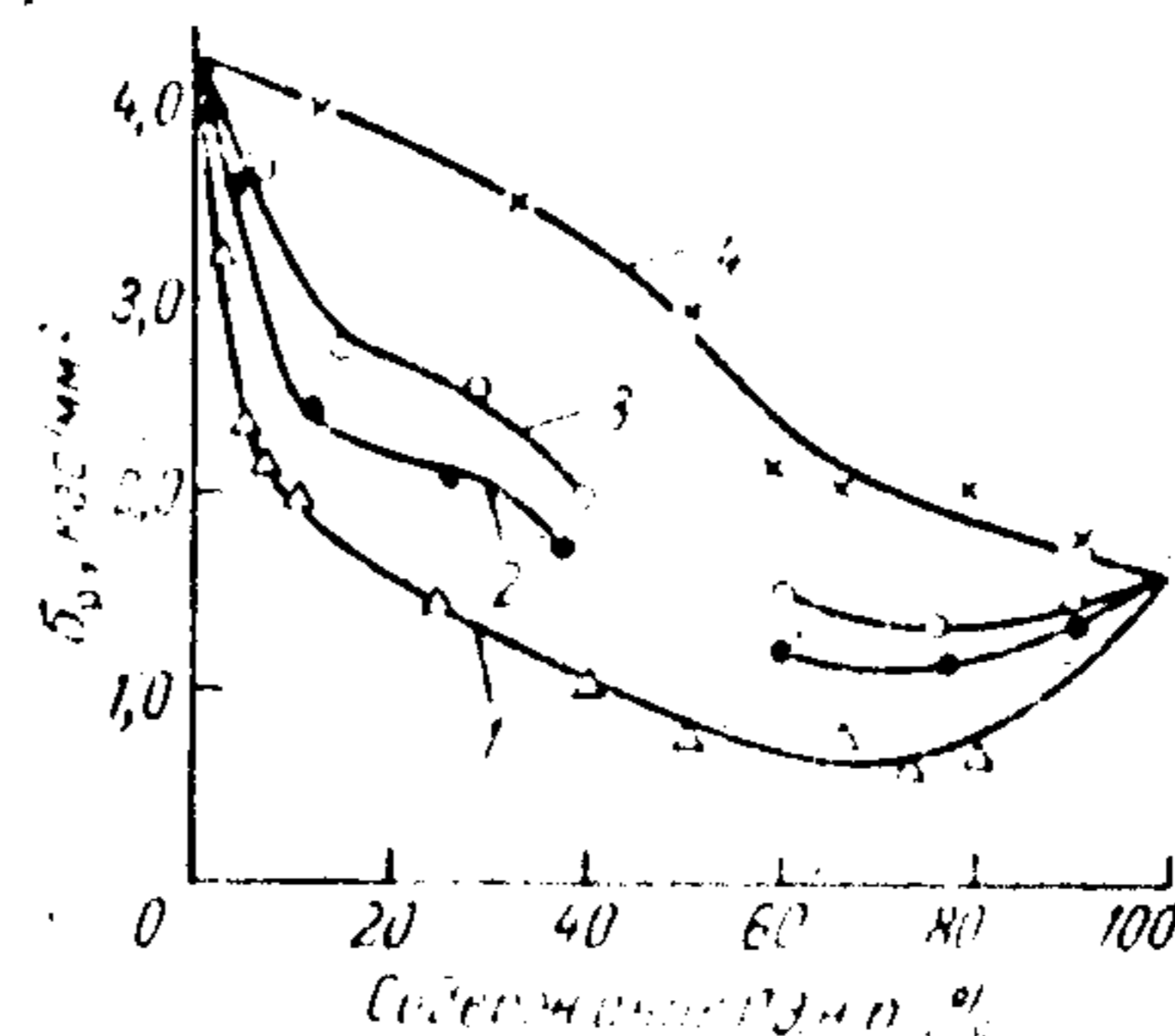


Рис. IV.6. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от состава композиции ПС—ПЭ в п. [37]:

1 — механическая смесь ПС и ПЭ в п. в расплаве; 2 — смесь ПС и ПЭ в п. с 5% привитого сополимера; 3 — смесь ПС и ПЭ в п. с 30% привитого сополимера; 4 — привитой сополимер ПС и ПЭ.

две T_g), и только длительный отжиг при температуре выше температуры стеклования ПС приводит к образованию гомогенной смеси (кривая 2).

Описан сплав поликарбоната и полисульфона (ПК — ПСу), гетерогенный в интервале 5—95% ПСу [35, 36]. Свойства сплава в решающей степени определяются соотношением компонентов и степенью диспергирования их друг в друге. Инверсия фаз происходит при содержании ПСу 75% и в области этой концентрации достигается оптимальное сочетание свойств.

Примерами сплавов аморфных полимеров I группы с кристаллическими полимерами II и III группы являются сплавы полистирола с этиленом низкой плотности (ПС — ПЭ) [37—40], полистирола и полиамида (ПС — ПА) [39, 40], поликарбоната и полиэтилентерефталата (ПК — ПЭТФ) [41]. Модуль упругости первых двух сплавов складывается практически по правилу аддитивности из модулей упругости компонентов с учетом их объемных долей [37—40]. Показатели прочности сплавов обычно ниже рассчитываемых по правилу аддитивности (рис. IV.6, кривая 1). Это характерно для несовместимых

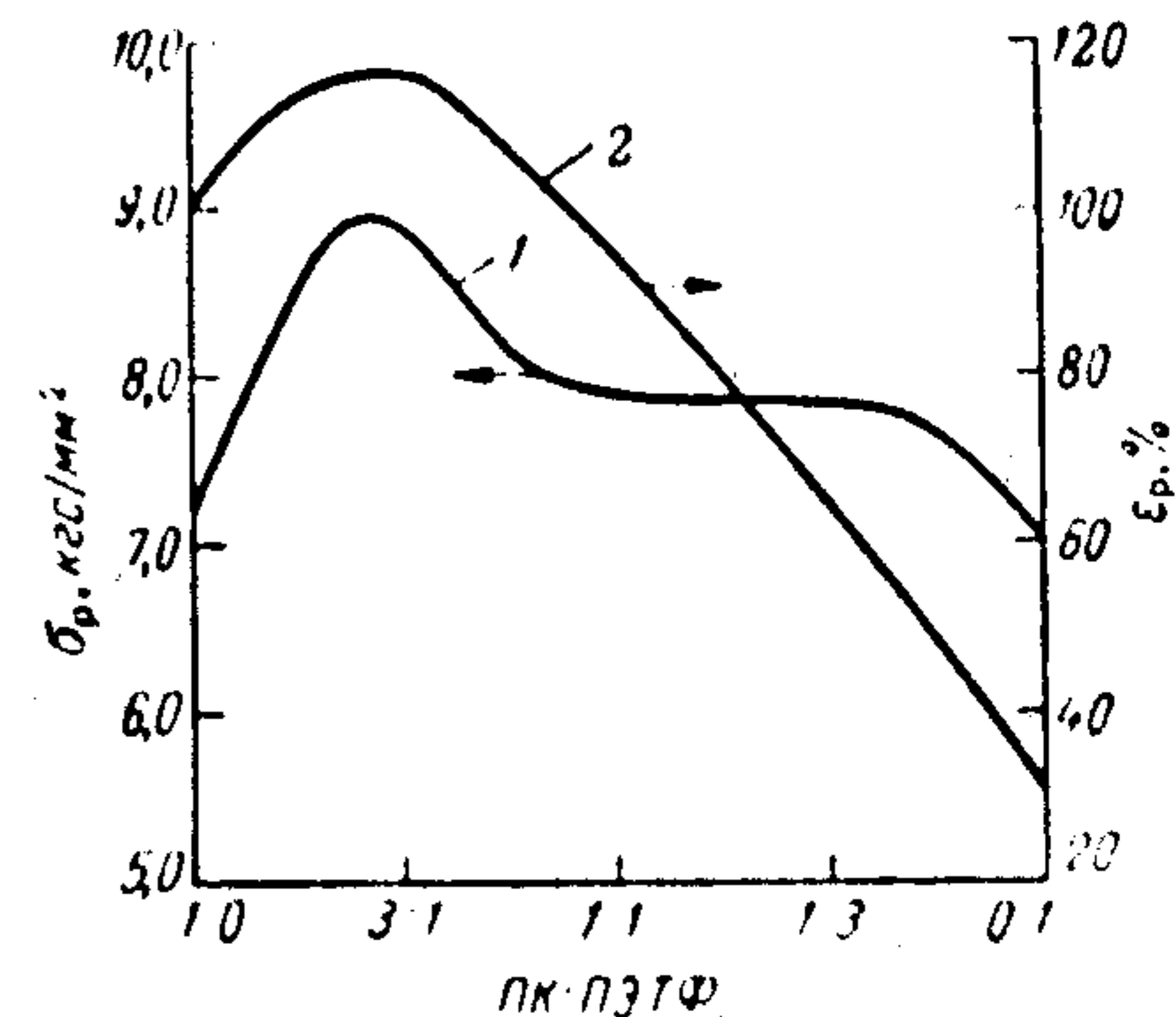


Рис. IV.7. Зависимость физико-механических свойств смеси ПК—ПЭТФ от соотношения компонентов [41].

полимеров и объясняется гетерогенностью структуры смеси и слабой адгезионной связью между компонентами. Если в состав сплава ПС — ПЭ ввести блок-сополимер стирола и этилена, то струк-

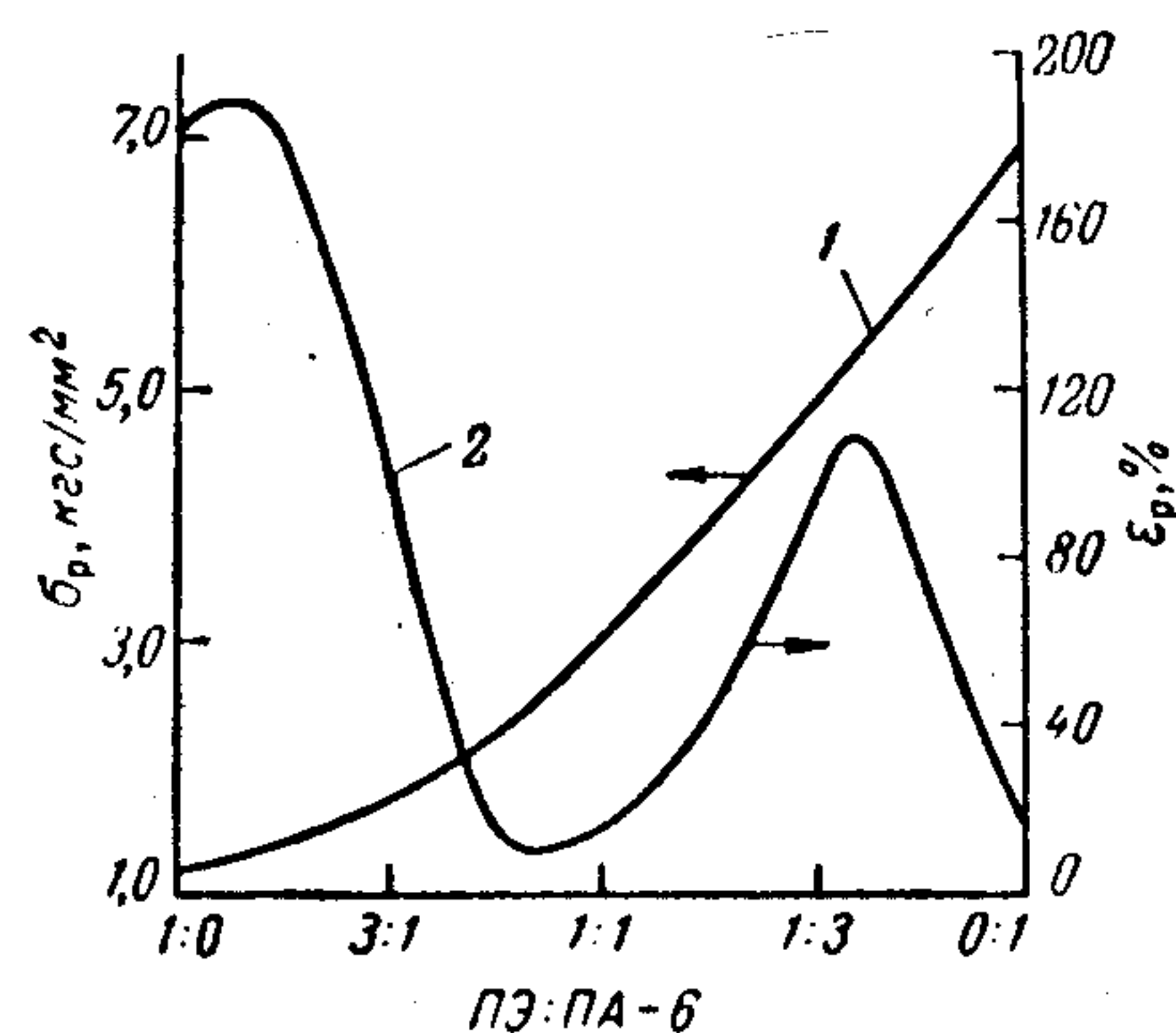


Рис. IV.8. Зависимость физико-механических свойств смеси ПЭ—ПА от соотношения компонентов [42].

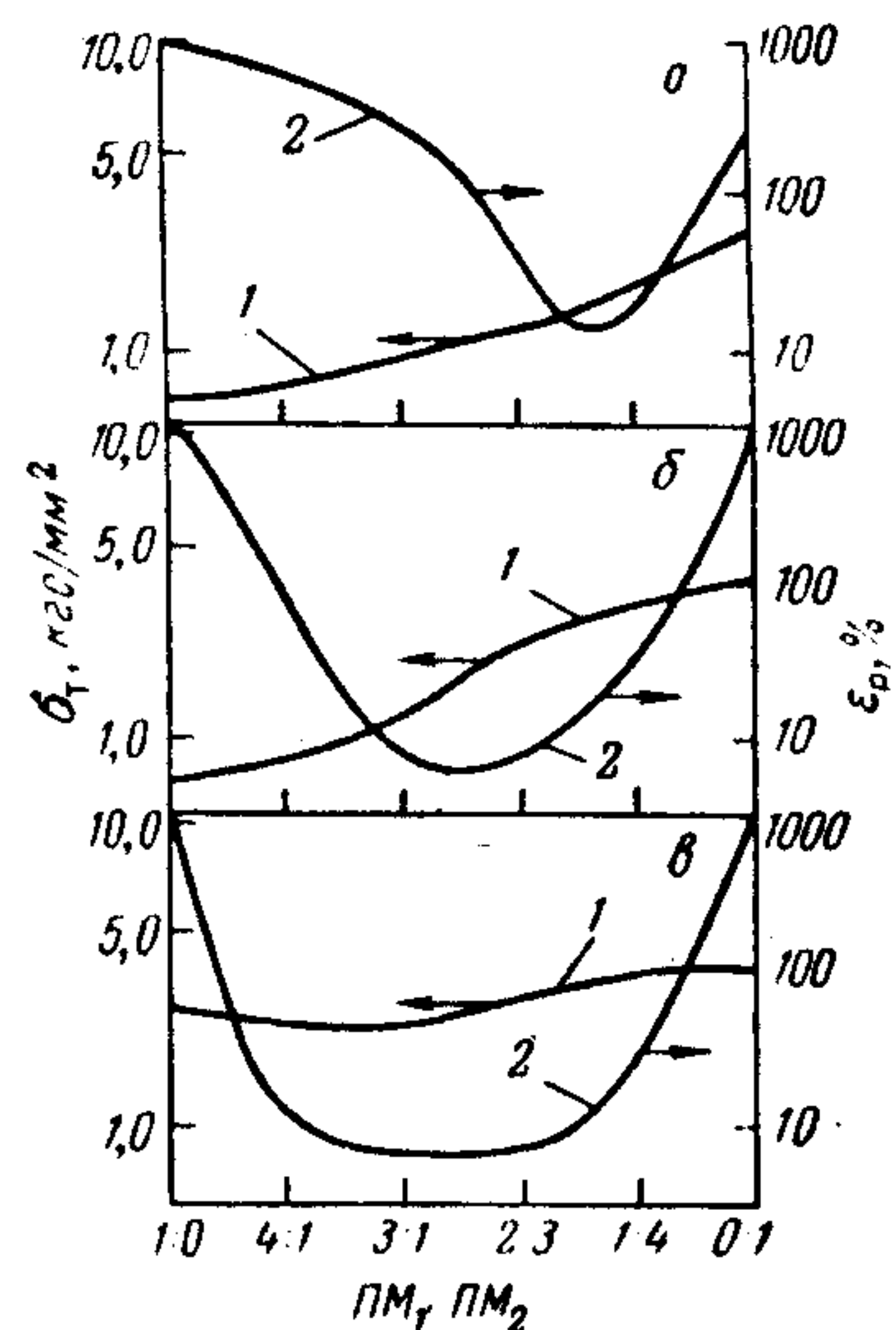
тура сплава стабилизируется и повышается прочность сцепления компонентов. Это приводит к резкому возрастанию прочности сплава (рис. IV.6, кривые 2—4) [37—40]. Однако применение привитых сополимеров ПС — ПА не улучшило свойств сплава ПС — ПА [39]. В сплавах ПК—ПЭТФ при небольших количествах ПЭТФ возможна совместимость компонентов и показатели прочности оказываются выше рассчитываемых по правилу аддитивности (рис. IV.7) [41].

Показатели прочностных свойств сплавов кристаллизующихся полимеров II и III группы, например полиамида и полиэтилена (ПЭ — ПА), полиамида и полипропилена (ПА — ПП) ниже ожидаемых по правилу аддитивности (рис. IV.8 и IV.9, кривые 1—3)

Рис. IV.9. Кривые σ — ϵ ПП (1), ПА (2) механической смеси ПА и ПП (6:8) (3) механической смеси ПА и ПП (6:8) с прививкой ПП на ПА (4), механической смеси ПА и ПП (5:5) с прививкой ПП на ПА (5) и механической смеси ПА и ПП (7:3) с прививкой ПП на ПА (6) [39].

Рис. IV.10. Зависимость физико-механических свойств композиций от их состава:

а — ПЭ и п. — ПЭ в. п.; б — ПЭ и п. — ПП; в — ПЭ в. п. — ПП [43].



[39—42]. Если же процесс совмещения полимеров сочетать с образованием привитых сополимеров (например, в сплав ПА — ПП вводят сополимер полипропилена с малеиновым ангидридом, способным химически реагировать с полиамидом), то механические показатели сплавов резко возрастают (рис. IV.9, кривые 4—6).

Кристаллизующиеся полиолефины — ПЭ и ПП — термодинамически совместимы, однако их сплавы представляют собой сложные полукристаллические образования (полиалломеры) [43, 44], в которых компоненты кристаллизуются отдельно. Механические свойства таких сплавов (предел текучести и модуль упругости) при всех соотношениях компонентов отвечают правилу аддитивности (рис. IV.10, кривая 1) [43]. Относительное удлинение при разрыве (при соотношении компонентов приблизительно 1:1) проходит через резко выраженный минимум (рис. IV.10, кривая 2). Причиной такого необычного поведения не может быть малая прочность сцепления между компонентами, поскольку введение сополимеров ПЭ и ПП не сопровождается заметным изменением механических свойств [43]. Очевидно, причина лежит в особенностях кристаллизации полимеров из растворов их друг в друге.

ЭЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ (УДАРОПРОЧНЫЕ) ТЕРМОПЛАСТЫ

Одним из основных путей развития современного полимерного материаловедения является нахождение способов создания материалов, обладающих заданным, часто необычным, сочетанием свойств. Это достигается структурным модифицированием существующих широко распространенных полимеров. Для конструктивных термопластов важнейшей задачей является создание материалов, сочетающих технологичность термопластичных полимеров с достаточно высокой жесткостью, теплостойкостью, статической прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам. Такое сочетание свойств реализуется в высококристаллических полимерах II и III групп (см. гл. I), структура которых в температурном интервале $T_c \leq T < T_{пл}$ представляет собой жесткую кристаллическую фазу с небольшим объемом эластичной аморфной фазы. Большинство аморфных или аморфно-кристаллических полимеров с низкой степенью кристаллическости, эксплуатируемых в стеклообразном состоянии (полимеры I группы), обладает низкой или нестабильной устойчивостью к ударным нагрузкам, особенно при наличии концентраторов напряжений. Это в первую очередь относится к таким технически важным полимерам, как полистирол, полиметилметакрилат, поливинилхлорид. Повысить ударную прочность таких полимеров без резкого снижения других показателей удается диспергированием в них небольшого количества эластичных полимеров, образующих эластичную дисперсную фазу в жесткой стеклообразной матрице термопластичного полимера. Такие гетерофазные термопластичные полимерные материалы получили название эластифицированных (ударопрочных) термопластов.

Оптимальный эластифицирующий эффект, т. е. максимальное увеличение ударной прочности без резкого снижения жесткости, теплостойкости и статической прочности, достигается при оптимальной структуре гетерофазного термопласта (форма и размер частиц эластичной фазы, их объемная доля и характер распределения в жесткой матрице), максимальной прочностью частиц эластичной фазы и прочностью их сцепления с матрицей. Все эти факторы в решающей степени определяются выбором компонентов, способом и условиями их сочетания. Поэтому основное внимание в этом разделе уделяется выяснению влияния состава и способов получения важнейших типов эластифицированных термопластов на их структуру и свойства.

Эластифицированные полимеры и сополимеры стирола, метилметакрилата и акрилонитрила

Полистирол и полиметилметакрилат, сополимеры стирола с метилметакрилатом, акрилонитрилом или с другими мономерами относятся к наиболее распространенным термопластичным полимерам, обладающим рядом достоинств, к которым относятся доступность и дешевизна исходных мономеров, многообразие промышленных методов синтеза, хорошие эксплуатационные и технологические свойства. Однако перечисленные полимеры в стеклообразном состоянии обладают наиболее низкой среди конструкционных термопластичных полимеров ударной прочностью — стандартная ударная вязкость их не превышает 10—20 кгс·см/см² при испытаниях образцов без надреза и 2—5 кгс·см/см² — с надрезом.

Широкие перспективы эластифицирования полимеров и сополимеров стирола, метилметакрилата и акрилонитрила обусловлены главным образом возможностью регулируемого сочетания их с полибутадиеном и сополимерами бутадиена со стиролом, акрилонитрилом и метилметакрилатом. Значительно реже в качестве эластификаторов применяют другие эластомеры — полиизопрен, сополимеры этилена и пропилена, акриловые каучуки и т. д.

В настоящее время налажено промышленное производство эластифицированных термопластов на основе полимеров и сополимеров стирола, метилметакрилата и акрилонитрила, различающихся способом изготовления, типом и соотношением компонентов (табл. V.2). В СССР эластифицированные термопласты на основе полистирола и сополимеров стирола и акрилонитрила выпускаются под общим названием ударопрочные полистиролы. За рубежом ударопрочным полистиролом называется только эластифицированный полистирол. Эластифицированные сополимеры стирола и акрилонитрила получили название пластиков АБС, а эластифицированные полиметилметакрилат и сополимеры метилметакрилата со стиролом и (или) акрилонитрилом — пластиков МБС [8, 4, 45—47].

В промышленности эластифицированные термопласты получают синтезом полимеров из соответствующих мономеров в присутствии эластомера (в блоке, растворе или суспензии). При этом протекает

Таблица IV.2. Состав промышленных эластифицированных термопластов на основе полимеров и сополимеров стирола, метилметакрилата и акрилонитрила

Эластифицированные термопласты	Матрица	Эластификатор
Ударопрочные полистиролы	Полистирол	Полибутадиен, статистические, блок- и привитые сополимеры бутадиена и (или) изобутилена со стиролом
Пластики АБС	Сополимеры стирола и акрилонитрила	Полибутадиен, статистические, блок- и привитые сополимеры бутадиена и акрилонитрила, бутадиена и стирола
Пластики МБС	Полиметилметакрилат, сополимеры стирола и метилметакрилата, метилметакрилата и акрилонитрила	Статистические, блок- и привитые сополимеры бутадиена и стирола, бутадиена и акрилонитрила, бутадиена и метилметакрилата, бутадиена, метилметакрилата и акрилонитрила, акриловые эластомеры

блок- и (или) привитая сополимеризация мономеров с эластомером по двойным связям [8, 4, 45—47] и образуется устойчивая гетерофазная смесь полимеров.

Ударопрочный полистирол обычно получают блочной полимеризацией стирола с растворенным в нем эластификатором [48, 18]. Условия проведения полимеризации в решающей степени определяют характер распределения фаз и взаимодействия между ними и, следовательно, свойства материала. Уже на начальной стадии полимеризации стирола происходит разделение фаз: образующийся полимер выделяется в самостоятельную фазу, распределяясь в растворе эластомера в стироле [21]. На более глубокой стадии полимеризации наступает инверсия фаз: непрерывной фазой становится раствор полимера в мономере, а дисперсной — эластомер, набухший в мономере (рис. IV.11). Одновременно происходит прививка стирола в результате передачи цепи на эластомер и поперечное соединение макромолекул эластомера с участием двойных связей вплоть до образования сетчатого полимера в дисперсной фазе.

На начальной стадии процесса необходимо интенсивно перемешивать реакционную массу для тонкого диспергирования эластификатора во время инверсии фаз. В противном случае может образоваться нерастворимая, так называемая взаимопроникающая структура [21]. В некоторых случаях процесс проводят в присутствии инертного растворителя, который вводят в реакционную смесь для понижения ее вязкости и улучшения теплообмена. Чаще полимеризацию стирола с растворенным в нем эластомером проводят суспензионным методом в водной среде [48, 18, 21]. Суспендирование реакционной массы в воде осуществляется на стадии, когда степень конверсии стирола достигает 25—30%, т. е. после инверсии фаз.

Полученный эластифицированный полистирол может быть «разбавлен» дополнительным количеством полистирола смешением суспензий или расплавов.

В полученном таким способом ударопрочном полистироле размер частиц эластичной фазы колеблется от 1—4 до 10—25 мкм, а фактическая объемная доля диспергированной эластичной фазы превышает объемную долю вводимого в мономер эластомера в 3—4 раза, достигая 10—40% (объемная доля введенного эластомера 3—10%) [45, 49]. Столь резкое увеличение объемной доли эластичной фазы является следствием не только образования привитых сополимеров полистирола и эластомера, но и

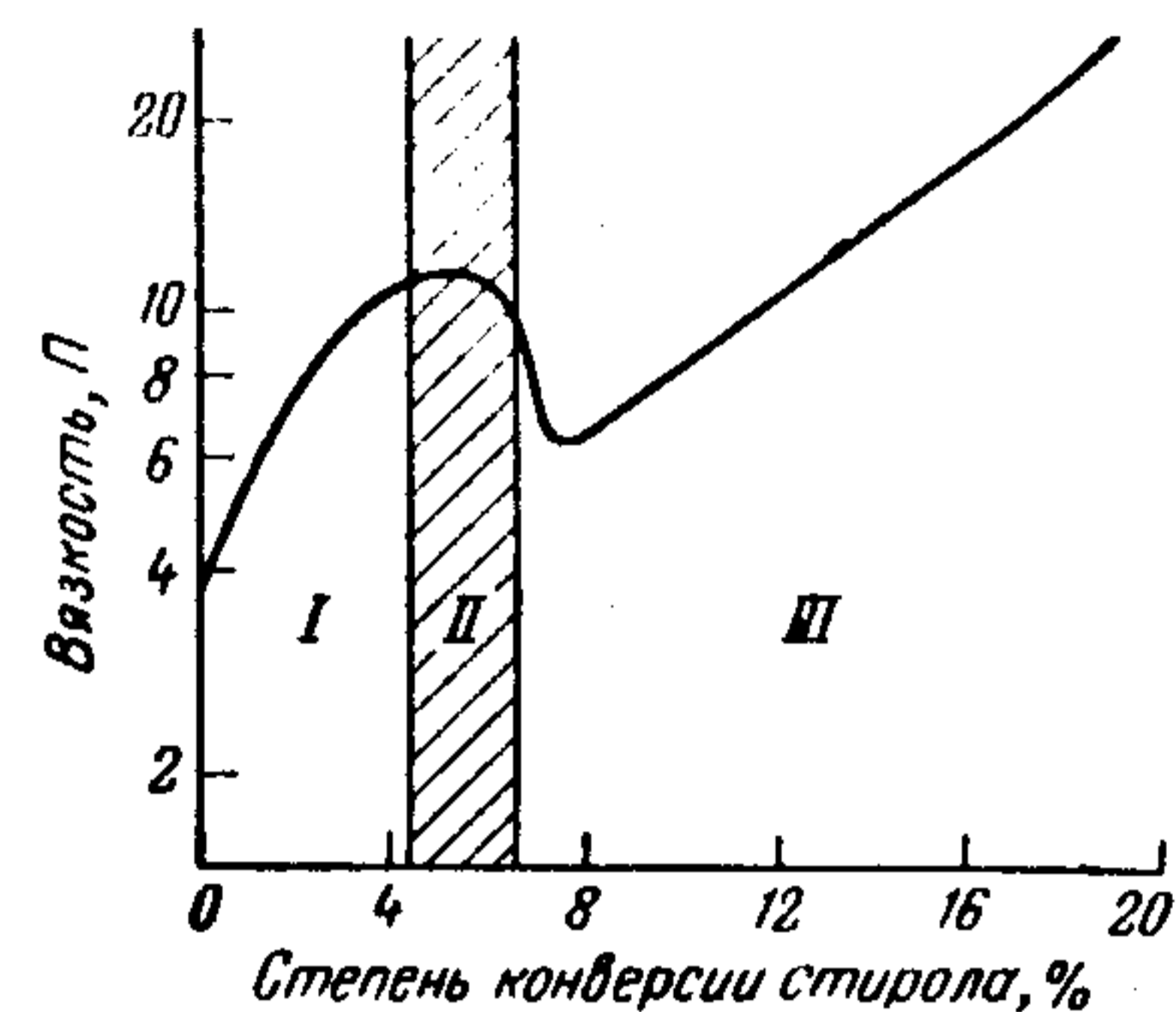


Рис. IV.11. Изменение вязкости раствора полибутадиена в стироле в процессе полимеризации (2% стабилизатора и интенсивное перемешивание) [21]:

I — непрерывная фаза — раствор полибутадиена в стироле; II — область инверсии фаз; III — непрерывная фаза — раствор полистирола в стироле.

и включения полистирола в частицы эластичной фазы в процессе инверсии фаз. Это подтверждается микростероженной структурой частиц эластичной фазы (рис. IV.12) — каждая частица представляет собой непрерывную эластичную фазу с распределенными в ней микрочастицами термопластичного полимера. Размер частиц эластичной фазы, характер распределения в них термопластичного полимера, а следовательно, количество и свойства эластичной фазы и эффект эластифицирования в решающей степени определяются условиями синтеза — скоростью полимеризации стирола с растворенным в нем эластомером и условиями перемешивания раствора на начальной стадии полимеризации. Полученная структура типа «эмульсия в эмульсии» фиксируется в результате сопутствующих реакций привитой сополимеризации и превращения эластомера в сетчатый полимер.

Пластики АБС и МБС обычно получают эмульсионной полимеризацией смеси мономеров (стирола или метилметакрилата с акрилонитрилом) в присутствии латекса эластомера, частицы которого могут быть подвергнуты предварительной вулканизации [8, 4, 45—47, 19, 50]. Смесь мономеров суспендируется в латексе каучука и полимеризуется эмульсионным способом. В процессе полимеризации на частицах эластомера образуется слой термопластичного полимера. Вследствие набухания частиц эластификатора в мономерах в частицах протекает блок- и привитая сополимеризация мономеров с макромолекулами эластомера вплоть до образования сетчатой структуры. Полученную смесь коагулируют, обычно после «разбавления» ее эмульсией термопластичного полимера, полученной эмульсионной полимеризацией, и гомогенизируют в расплаве. Латекс эластификатора с привитым на его частицах термопластичным поли-

мером можно использовать для эластификации других термопластов, в которых способны растворяться блоки привитых цепей, например поливинилхлорида (см. раздел «Эластифицированный поливинилхлорид»).

В эластифицированных термопластах, получаемых таким способом, в отличие от полученных полимеризацией в растворе, размер, структуру и свойства частиц эластичной фазы удается более четко регулировать, подбирая размер частиц латекса эластомера и степень прививки, которая определяется количеством избыточного эмульгатора, типом инициатора, продолжительностью диффузии мономера в частицы и т. п. [8, 4, 45—47]. Размер частиц латекса эластомера

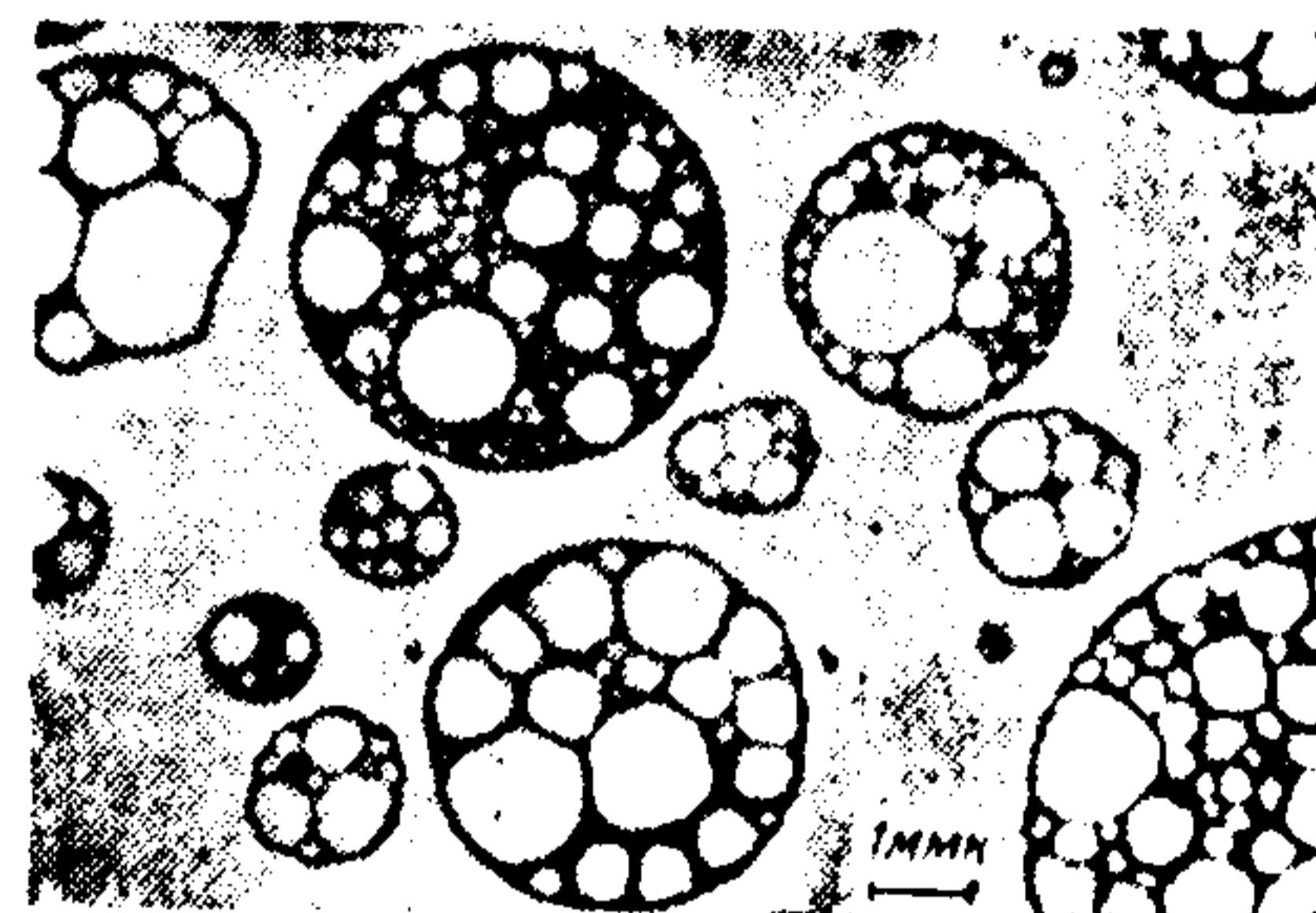


Рис. IV.12. Микрофотография среза ударопрочного полистирола, полученного полимеризацией стирола с растворенным полибутадиеном [67].

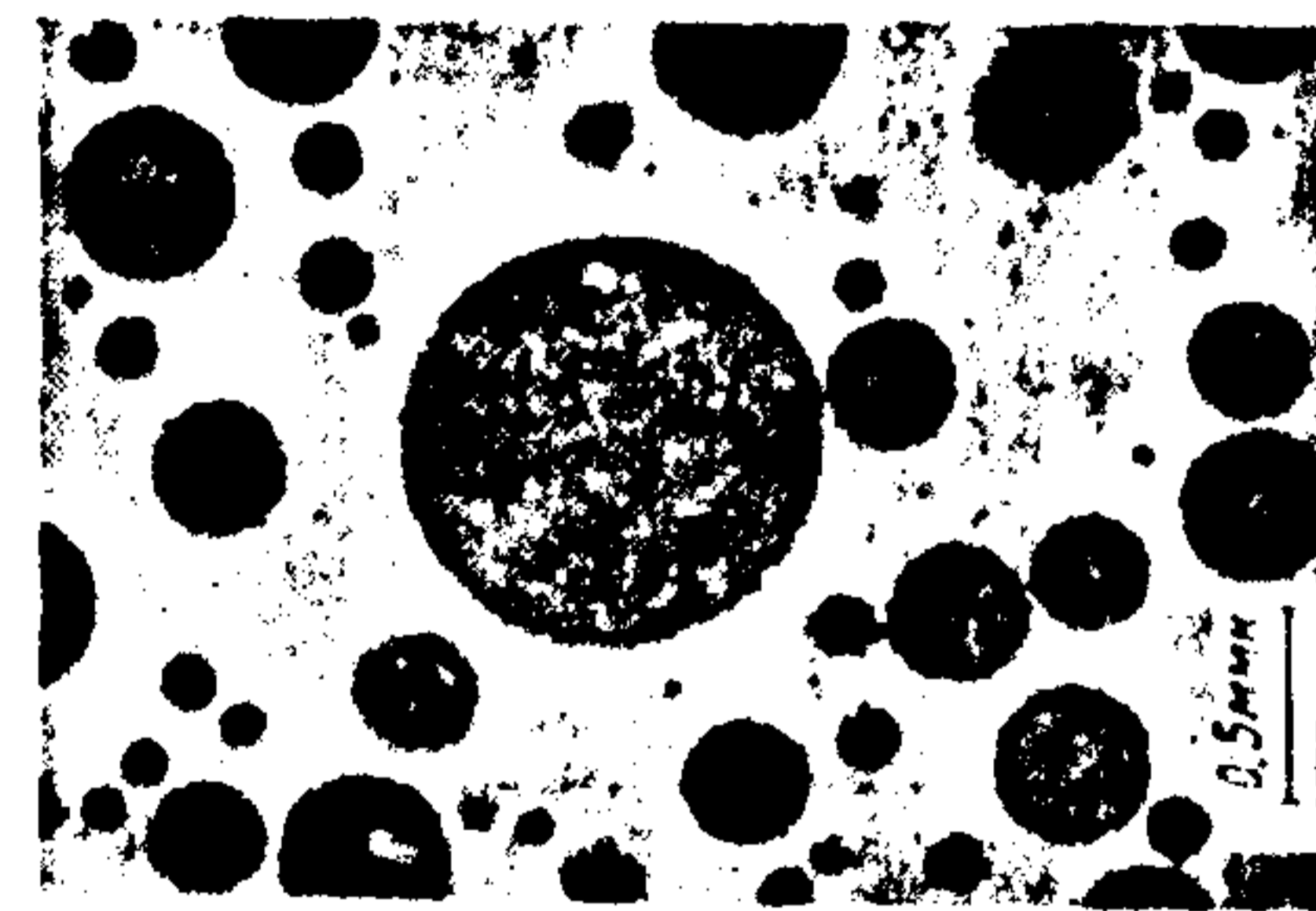


Рис. IV.13. Микрофотография среза пластика АБС, полученного эмульсионной полимеризацией стирола и акрилонитрила в присутствии латекса полибутадиена [67].

колеблется в пределах от 0,1 до 1,0 мкм (рис. IV.13). Предварительная вулканизация частиц эластомера в латексе обуславливает высокую стабильность их формы и размеров в процессе изготовления и переработки эластифицированного термопласта и повышает прочность частиц эластичной фазы в процессе эксплуатации материала.

Многообразие составов и методов изготовления эластифицированных термопластов на основе полимеров и сополимеров стирола, метилметакрилата и акрилонитрила создает благоприятные возможности для широкого варьирования свойств материалов, особенно ударной прочности. В то же время многообразие процессов, протекающих при получении эластифицированных термопластов, обуславливает их сложную структуру и затрудняет нахождение однозначной зависимости свойств от метода получения, состава и структуры.

В табл. IV.3 и IV.4 приведены свойства основных отечественных и зарубежных промышленных марок ударопрочных полистиролов и пластиков АБС [45] в сравнении со свойствами соответствующих неэластифицированных термопластичных полимеров. Показатели деформационных свойств эластифицированных термопластов при

Таблица IV.3. Свойства отечественных марок ударопрочного полистирола

Показатели	Неэластифицированный полистирол				Эластифицированный полистирол				Неэластифицированный сополимер стирола с акрилонитрилом				Эластифицированный сополимер стирола с акрилонитрилом			
	УП-14	УП-11	ПС-СВ	ПС-СЭ	УП-14	УП-11	ПС-СВ	ПС-СЭ	СКП-1	СКП-2	3-ПКЭ	4-ПКЭ	СКП-5			
Плотность, г/см ³	1,07	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,04—1,06	1,15	1,14	1,13	1,12	1,10		
Модуль упругости при изгибе, кгс/мм ²	200	200	250	250	200	250	250	250	260—340	210	210	200	200	190		
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	11—22	11—12	11—12	11—12	11—12	11—12	11—12	11—12	16—19	13	12	10	9	8,5		
Теплостойкость по Вика, °С	85—90	90	85—90	85—90	90	85—90	85—90	90	102—116	90—95	90—95	90—95	90—95	90		
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	50	50	35	25	50	35	25	25	15—22	24—30	40—50	50—55	70—75	80—100		
Разрушающее напряжение, кгс/мм ² при изгибе	3—3,5	3	4,5	4,5	3	4,5	4,5	4,5	8—11	9,5	9	8	6,5	6		
при растяжении	2,7	2,7	2,7	3	2,7	2,7	3	3	3,6—5,2	4,2	4	3,25	3	3		
Относительное удлинение при разрыве, %	25,0	26	25	10	26	25	10	10	1,0—2,2	5—8	12—15	20—30	30—50	50—70		

кратковременных нагрузках — стандартный модуль упругости, твердость и деформационная теплостойкость — снижаются с введением эластификатора по мере увеличения его содержания. Природа эластификатора и метод изготовления материала при этом сравнительно мало влияют на стандартные показатели деформационных свойств.

Таблица IV.4. Свойства зарубежного ударопрочного полистирола и пластика АБС [45]

Показатели	Неэластифицированный полистирол	Ударопрочный полистирол			Неэластифицированный сополимер стирола с акрилонитрилом	Пластик АБС			
		средней ударной прочности	повышенной ударной прочности	высокой ударной прочности		общего назначения	средней ударной прочности, тип I	средней ударной прочности, тип II	высокой ударной прочности
Содержание каучука, %	—	3,4	5,1	14,5	—	19,3	4,9	13,3	26,7
Содержание акрилонитрила, %	—	—	—	—	25,3	26,8	16,2	29,3	23,4
Модуль упругости при растяжении (сдвиге), кгс/мм ²	390 (320)	330 (275)	240 (196)	176 (140)	380 (350)	265 (205)	255 (205)	205 (245)	182 (140)
Теплостойкость по Вика, °С	100	94	101	94	106	103	100	108	104
Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см	1,4	3,3	7,1	25,0	1,7	37,5	7,1	16,0	38,0
Предел текучести при растяжении, кгс/мм ²	3,55	2,6	2,1	1,4	6	3,8	2,3	4,8	2,9
Относительное удлинение при разрыве, %	0,9	1,4	35	17	1,6	2,9	40	9,4	2,2

Зависимость стандартного кратковременного модуля упругости * ударопрочных полистиролов и пластиков АБС и МБС от объемного соотношения и свойств компонентов хорошо описывается уравнениями, выведенными с помощью различных моделей гетерогенных систем [51—57]. В случае ударопрочного полистирола экспериментальные и теоретически рассчитанные значения модуля упругости наиболее удовлетворительно согласуются при использовании уравнений Хашина [54] и Маккензи [55], выведенных на основании

* Напомним, что G — модуль упругости при сдвиге, E — при растяжении и сжатии, G' и E' — соответствующие динамические модули упругости.

представлений о гетерогенной двухкомпонентной системе, состоящей из непрерывной матрицы и распределенной в ней дисперсной среды в виде сферических частиц низкой концентрации (рис. IV.14, см. также гл. VI). Отклонение теоретически рассчитанных значений модуля упругости от экспериментально найденных, по-видимому, можно объяснить частичной совместимостью компонентов и образованием переходного слоя между эластичной и жесткой фазами.

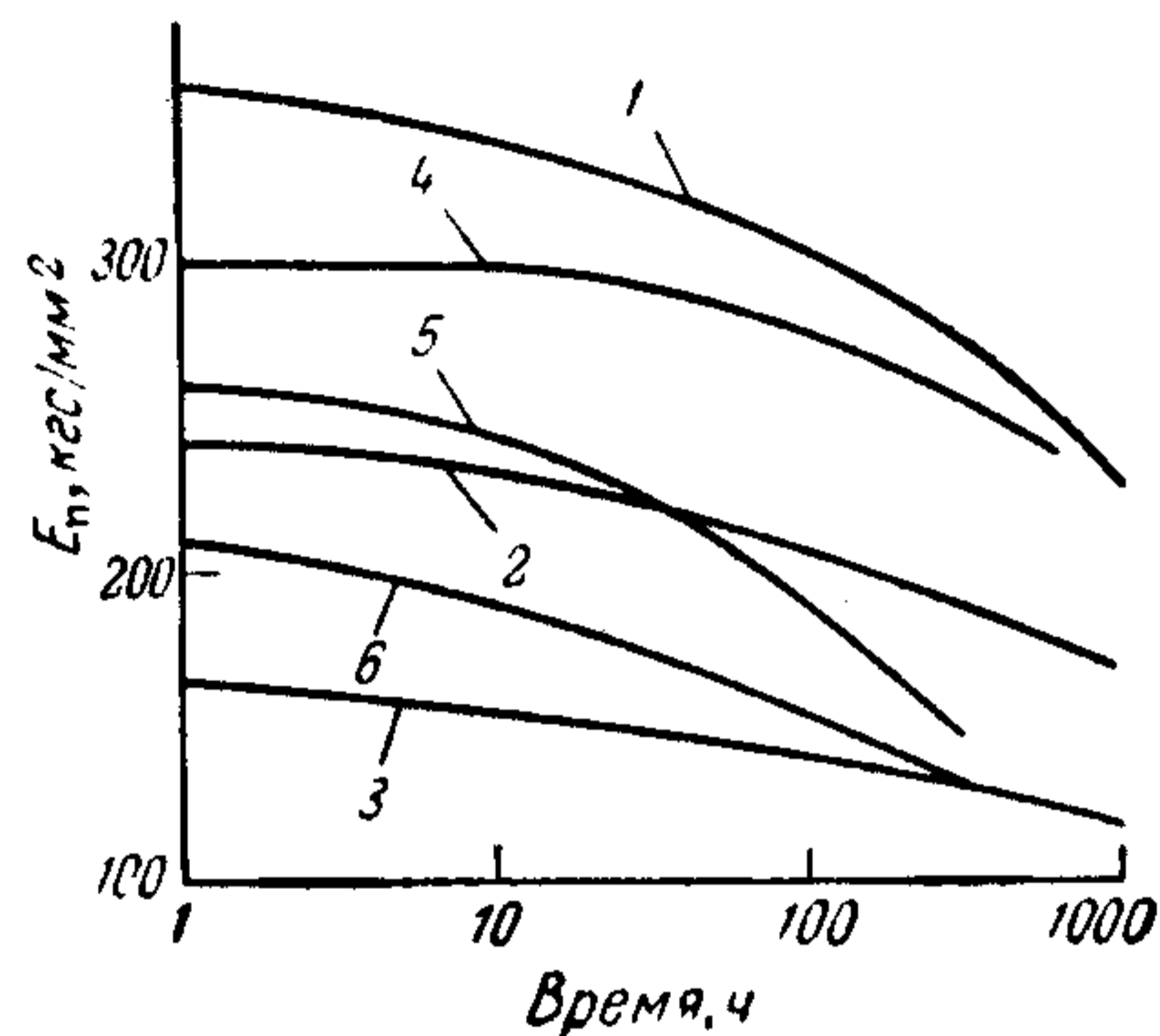
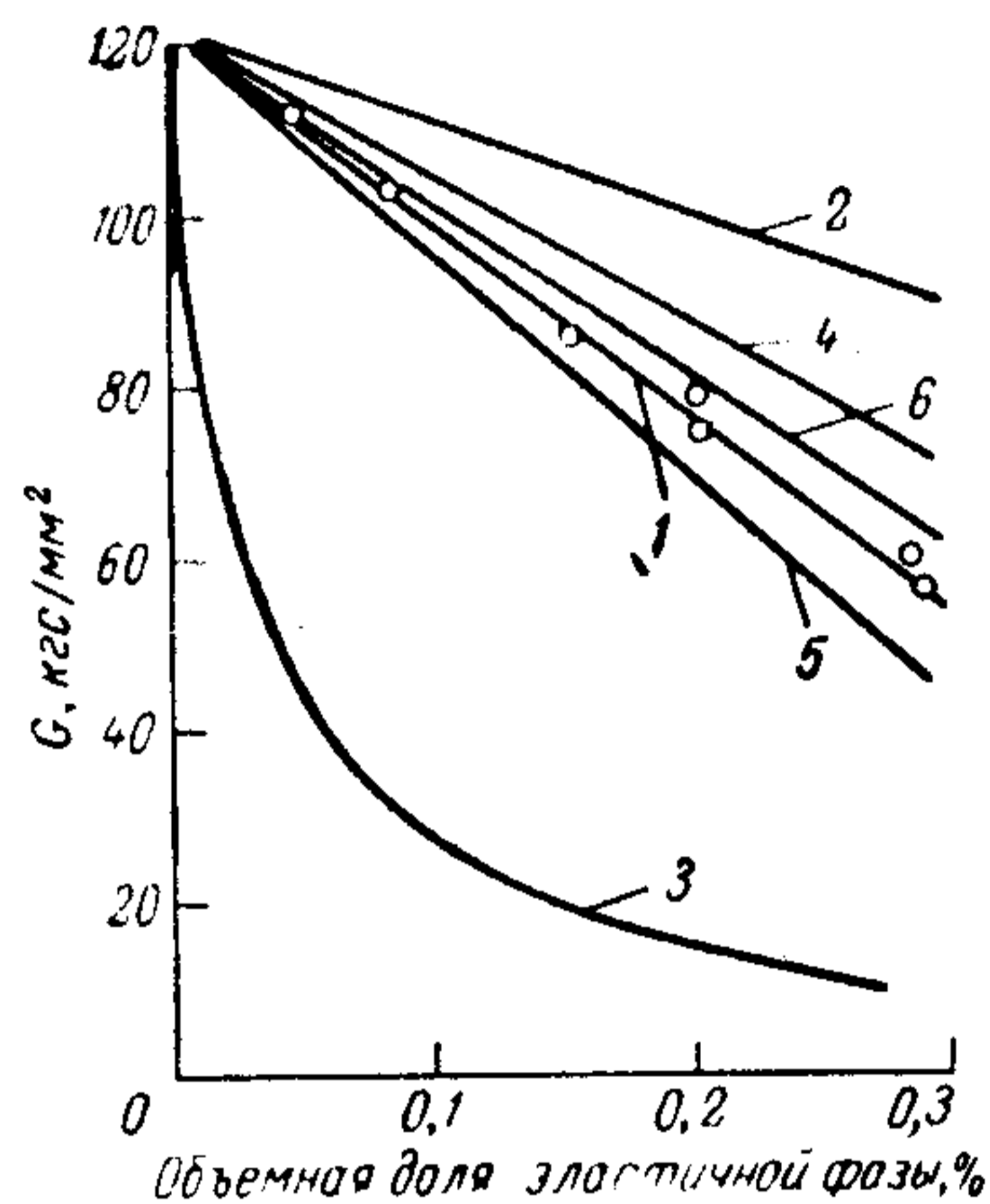


Рис. IV.14. Зависимость кратковременного модуля упругости ударопрочного полистирола от объемной доли эластичной (дисперсной) фазы [56]:

1 — экспериментальные результаты; 2 — 6 — расчетные кривые; 2 — по уравнению для «параллельной» модели; 3 — по уравнению для «последовательной» модели; 4 — по уравнению Кернера; 5 — по уравнению Хашина [54]; 6 — по уравнению Маккензи [55].

Рис. IV.15. Кривые ползучести [70]:

1 — сополимера стирола и акрилонитрила ($\sigma = 3,10$ кгс/мм²); 2 — пластика АБС общего назначения (19,3% эластичной фазы, $\sigma = 1,4$ кгс/мм²); 3 — пластика АБС, повышенной ударной вязкости (28,7% эластичной фазы, $\sigma = 1,4$ кгс/мм²); 4 — полистирола ($\sigma = 1,4$ кгс/мм²); 5 — ударопрочного полистирола пониженной ударной вязкости ($\sigma = 1,2$ кгс/мм²); 6 — ударопрочного полистирола повышенной теплоустойчивости ($\sigma = 1,4$ кгс/мм²).

Эластифицирование полимеров и сополимеров стирола, метилметакрилата и акрилонитрила заметно сказывается на их деформировании при длительно действующих нагрузках. По зависимости модуля ползучести E_p от длительности действия нагрузки видно, что кратковременный модуль ползучести эластифицированных термопластов (ударопрочного полистирола и пластика АБС) ниже, чем у неэластифицированных, и тем в большей степени, чем выше содержание эластичной фазы (рис. IV.15). Скорость ползучести, характеризующая уменьшением модуля с увеличением длительности действия нагрузки, определяется главным образом плотностью сетки в эластичной фазе. Так как в пластике АБС частицы эластичной фазы до прививки на них макромолекул матрицы предварительно вулканизованы, скорость его ползучести мала. В ударопрочном полистироле образование сетчатой структуры эластификатора менее вероятно, поскольку оно происходит как побочный побочный

процесс, сопутствующий привитой сополимеризации стирола к макромолекулам эластификатора. Это обуславливает более высокую скорость ползучести ударопрочного пластика по сравнению со скоростью ползучести неэластифицированного полистирола и пластика АБС.

Температурные зависимости модуля упругости и показателей механических потерь ударопрочных полистиролов, пластиков АБС и МБС, получаемые динамическими методами, типичны для двухфазных смесей полимеров (рис. IV.16—IV.19). Температура стеклования эластифицированного термопластичного полимера несколько снижается по сравнению с T_c неэластифицированного вследствие пластифицирующего действия частично совмещающегося эластификатора. Низкотемпературный переход, соответствующий температуре стеклования эластичной фазы, определяется природой и количеством этой фазы. С увеличением содержания эластичной фазы при прочих равных условиях увеличивается интенсивность этого перехода — возрастает высота пика на кривой температурной зависимости показателя механических потерь и наблюдается более резкий скачок в значениях модуля упругости (см. рис. IV.16 и IV.17). Вид кривых, особенно положение и высота пика на кривой температурной зависимости показателя механических потерь в области температуры стеклования эластичной фазы, резко зависит от метода получения эластифицированного термопласта, определяющего свойства и характер распределения эластичной фазы при одинаковых исходных компонентах. Например, на рис. IV.19 показано различие в механических спектрах эластифицированного полистирола, полученного механическим смешением с полибутадиеном в расплаве и полимеризацией стирола с растворенным в нем полибутадиеном при одинаковом исходном количестве эластификатора. В ударопрочном полистироле, полученном вторым способом, температура и интенсивность низкотемпературного перехода выше, что обусловлено особенностями структуры эластичной фазы в таком материале.

Эластичная фаза, тонко диспергированная в термопластичной матрице, решающим образом изменяет характер разрушения

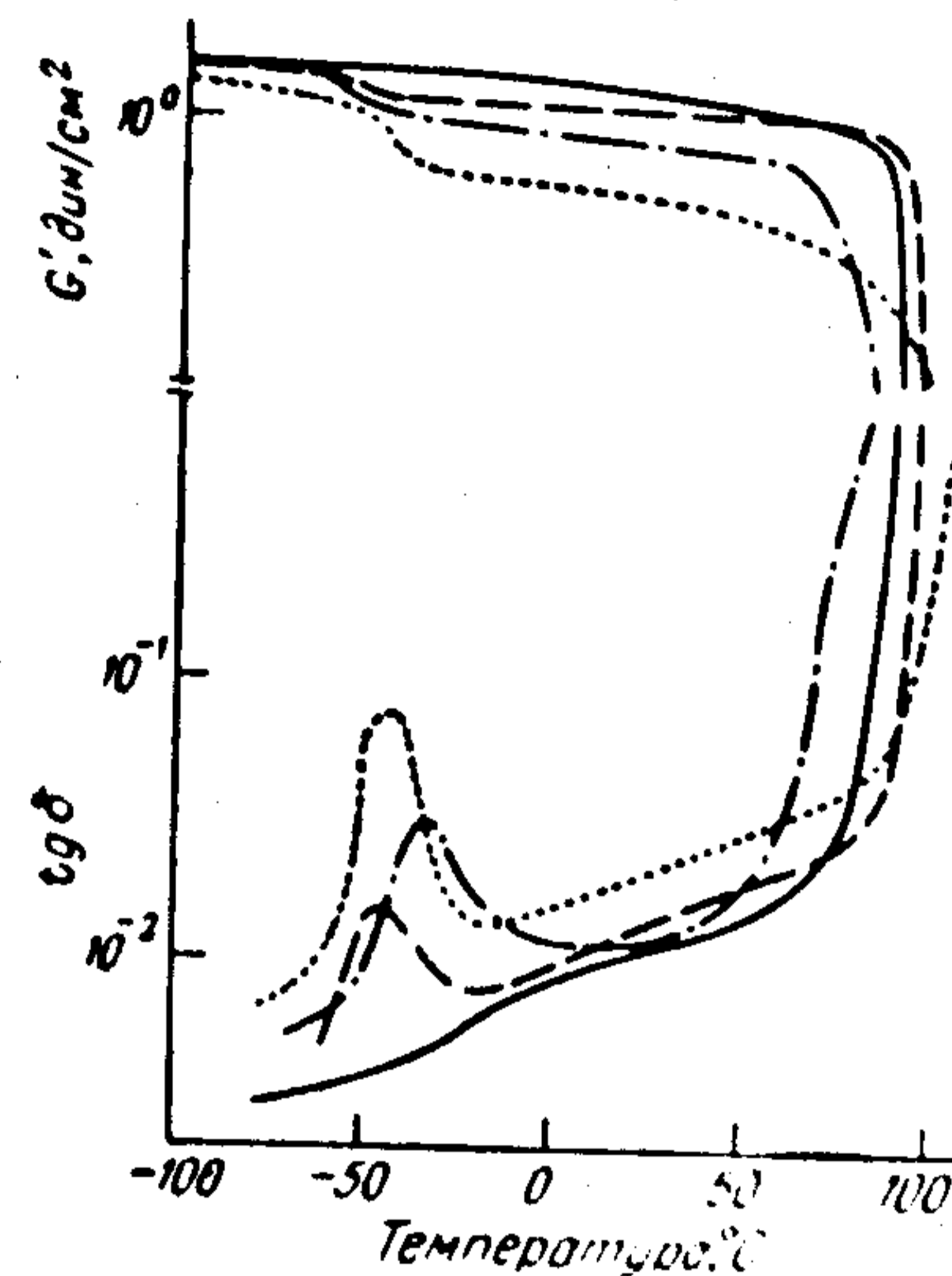


Рис. IV.16. Температурные зависимости модуля упругости и показателя механических потерь полистирола (—) и ударопрочного полистирола средней ударной прочности (3,4% эластификатора) (---), повышенной ударной прочности (5,1% эластификатора) (-.-) и высокой ударной прочности (14,5% эластификатора) [46].

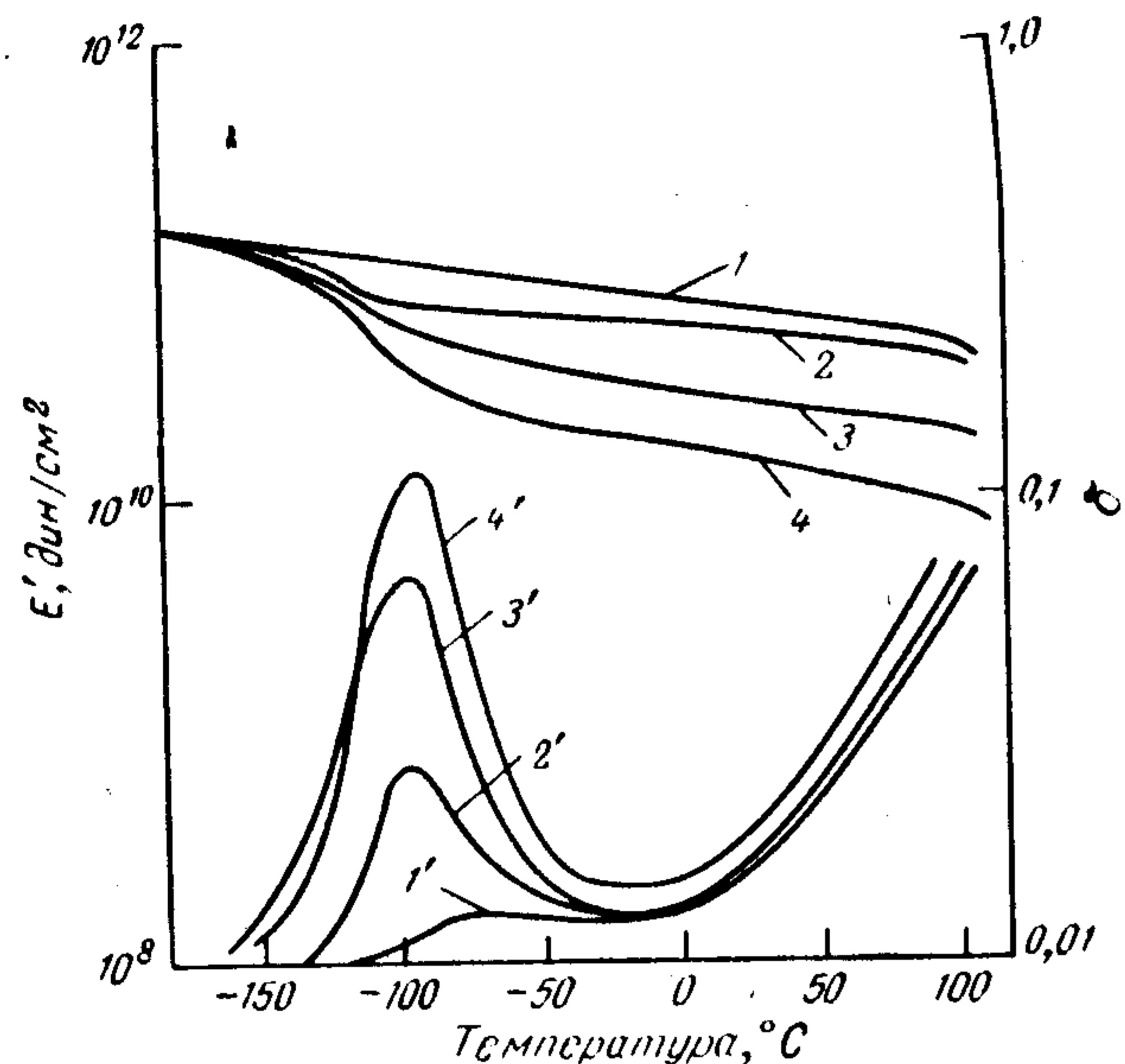


Рис. IV.17. Температурные зависимости модуля упругости (1—4) и показателя механических потерь (1'—4') пластиков АБС с различным содержанием эластичной фазы [22]:
1, 1' — 0%; 2, 2' — 9%; 3, 3' — 27%; 4, 4' — 42%.

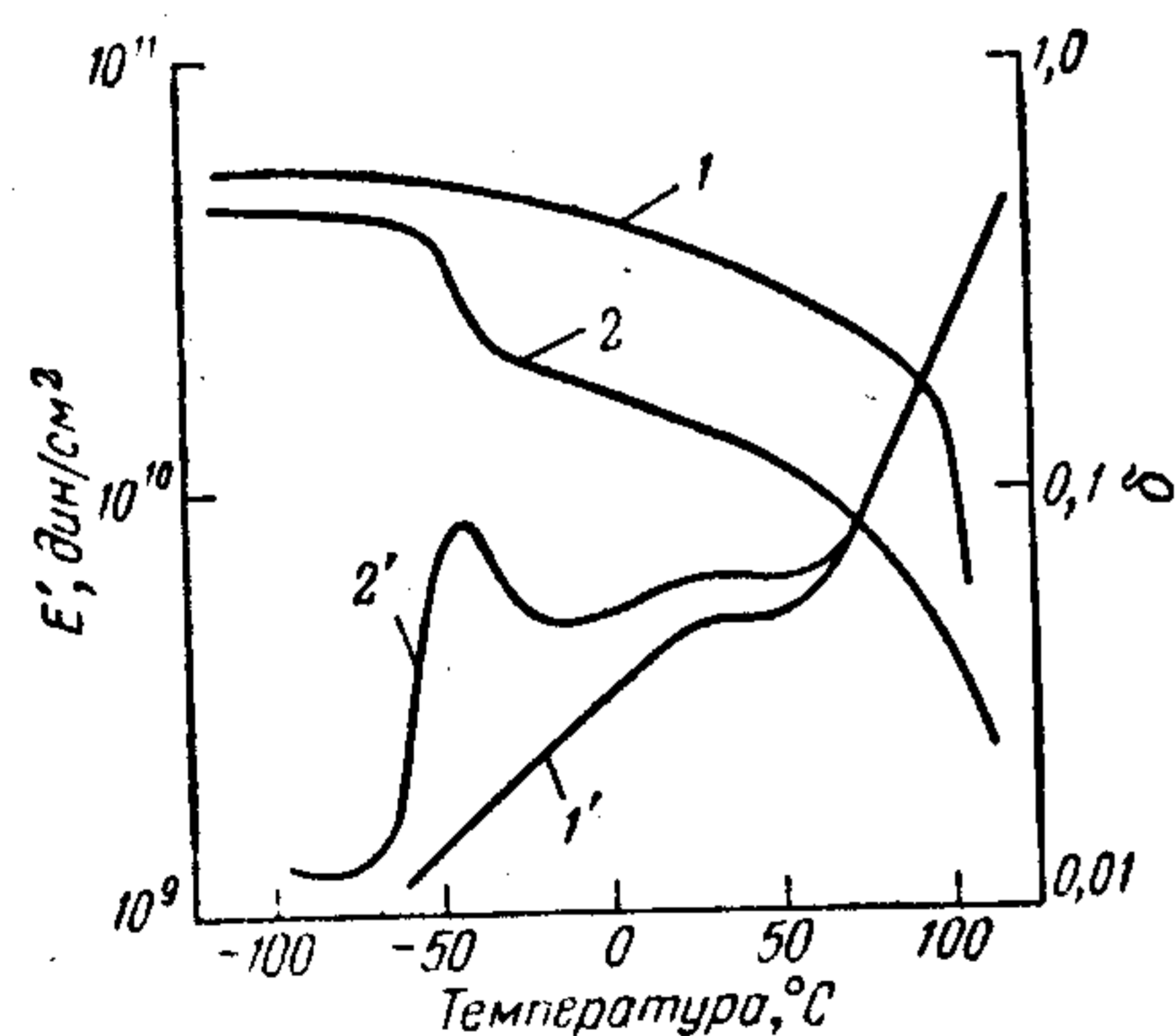


Рис. IV.18. Температурные зависимости модуля упругости (1, 2) и показателя механических потерь (1', 2') сополимера стирола и метилметакрилата 50 : 50 (1, 1') и пластика МБС на его основе, эластифицированного 47% сополимера бутадиена и стирола 75 : 25 (2, 2') [22].

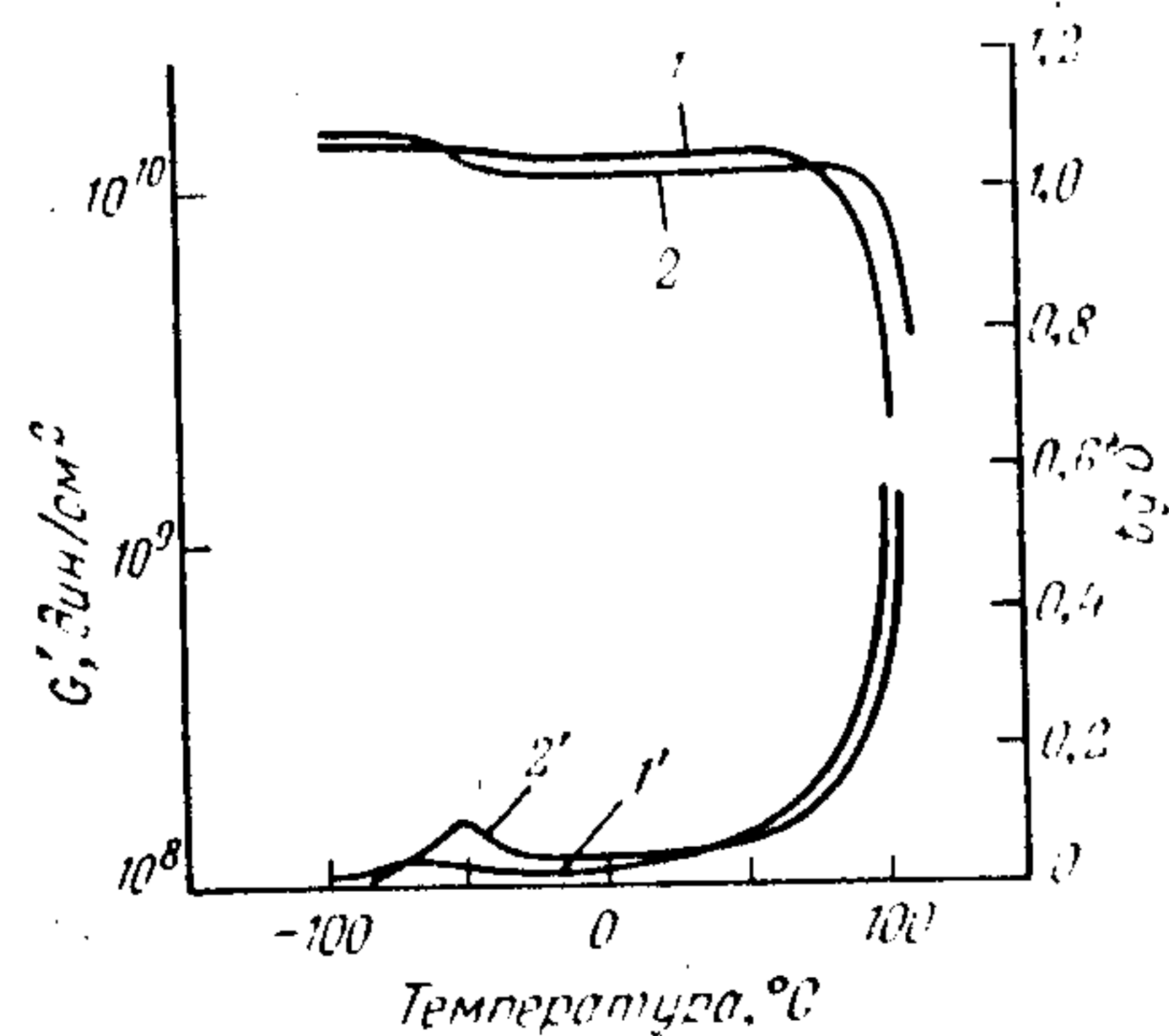


Рис. IV.19. Температурные зависимости модуля упругости (1, 2) и показателей механических потерь (1', 2') полистирола, эластифицированного 5% полибутадиена [82]:
1, 1' — механическая смесь полистирола и полибутадиена; 2, 2' — смесь, полученная полимеризацией стирола в растворе с полибутадиеном

термопласта. Эластифицирование приводит к снижению разрушающего напряжения и появлению на кривых $\sigma - \epsilon$ четко выраженного предела текучести с резким возрастанием деформаций в термопластичном полимере перед разрушением (рис. IV.20—IV.22). Этот эффект, несмотря на некоторое уменьшение разрушающего напряжения, сопровождается резким возрастанием энергии, затрачиваемой на разрушение материала и, следовательно, увеличением его ударной прочности, т. е. эластифицированием.

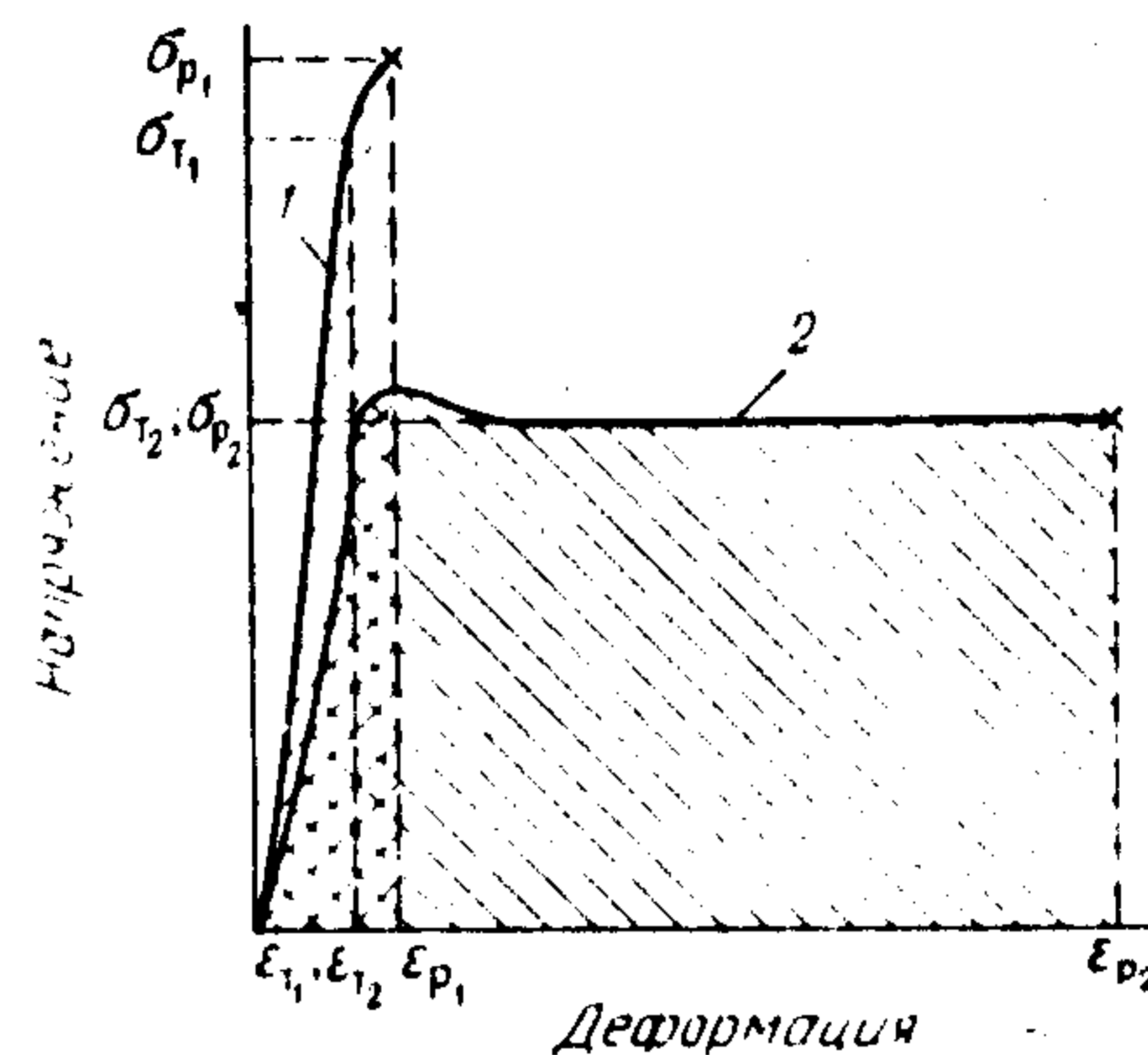


Рис. IV.20. Схематические кривые $\sigma - \epsilon$ аморфного термопластичного полимера в стеклообразном состоянии (1) и эластифицированного термопласта (2) (здесь и далее \times — момент разрушения). (ϵ_T — деформация при σ_T , ϵ_p — деформация при σ_p). Заштрихованная площадь под кривыми пропорциональна энергии разрушения.

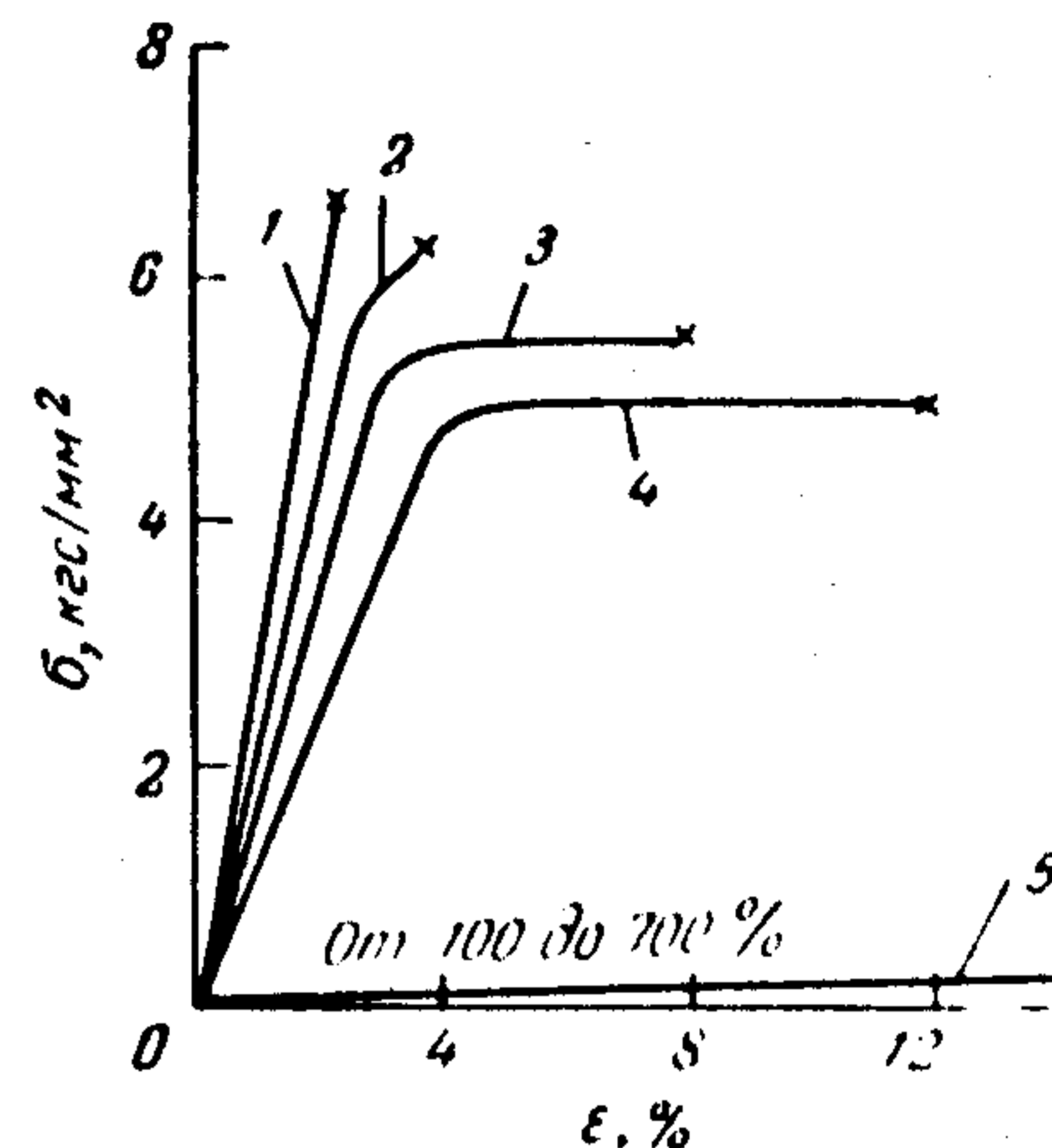


Рис. IV.21. Кривые $\sigma - \epsilon$ полистирола (1), полибутадиена (5) и полистирола, эластифицированного 10% (2), 20% (3) и 25% (4) полибутадиена (скорость деформирования 133 см/мин) [45].

Существуют многочисленные объяснения эластифицирующего эффекта в ударопрочных полистиролах и пластиках АБС и МБС [8, 4, 45—47, 58, 59]. Простейшее объяснение заключается в том, что частицы эластичной фазы способны поглощать механическую энергию и препятствовать росту трещин. По другим представлениям, частицы эластификатора вследствие различия в коэффициентах термического расширения стеклообразной и эластичной фаз создают гидростатические растягивающие напряжения в стеклообразной матрице, что обуславливает возрастание свободного объема и облегчает проявление пластических (вынужденно-эластических) деформаций в матрице, развитие которых требует больших затрат энергии. Наиболее распространено представление о механизме эластифицирования полимеров и сополимеров стирола, акрилонитрида и метилметакрилата как об иницированном частицами эластичной фазы при разрушающих нагрузках одновременном образовании в объеме

материала большого числа «трещин серебра», или крейзов [60, 61], предшествующих образованию магистральной трещины и поглощающих большое количество энергии. Такой механизм хорошо объясняется с помощью теории динамического ветвления «трещин серебра» вблизи частиц эластичной фазы [59].

Поскольку процессы образования и роста «трещин серебра», протекающие при разрушении эластифицированных термопластов, имеют релаксационный характер, показатели статической прочности — предел текучести, разрушающее напряжение и деформация при разрушении, а также показатели ударной прочности резко зависят от температуры и скорости нагружения.

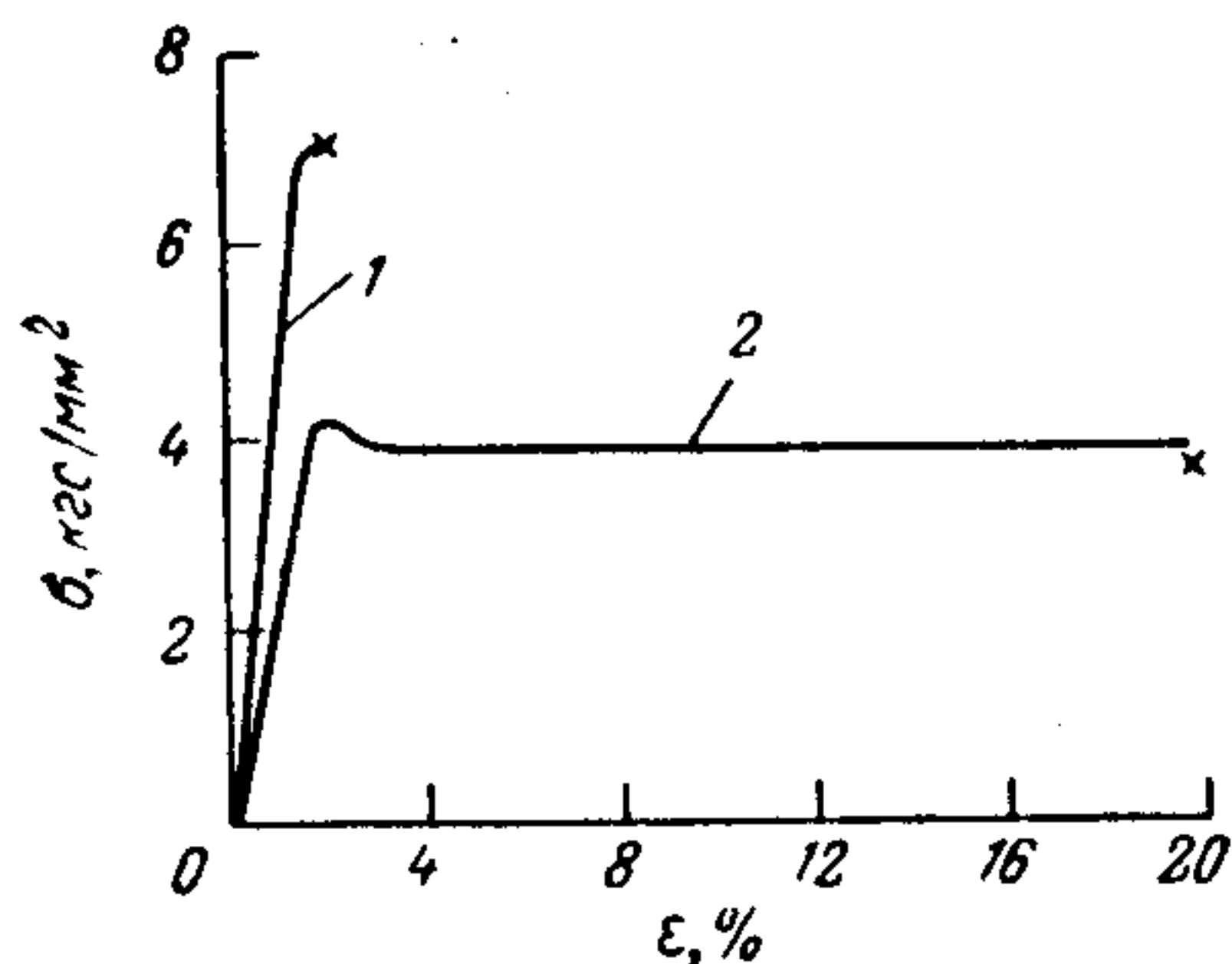


Рис. IV.22. Кривые σ — ε сополимера стирола и акрилонитрила (70 : 30) неэластифицированного (1) и эластифицированного 25% бутадиен-нитрильного каучука (2) [83].

Температура стеклования термопластичной матрицы является верхним температурным пределом эксплуатации эластифицированного термопласта. Температура стеклования эластичной фазы является температурой, ниже которой эластифицирующий эффект не проявляется, так как ниже этой температуры эластичная фаза застекловывается и не способна изменять характер разрушения и увеличивать количество энергии, затрачиваемой на разрушение. То, что ниже T_c эластичной фазы эластифицирующий эффект не проявляется, подтверждается четкой корреляцией изменения характера температурной зависимости ударной вязкости эластифицированных термопластов с T_c эластичной фазы [62—64] (рис. IV.23).

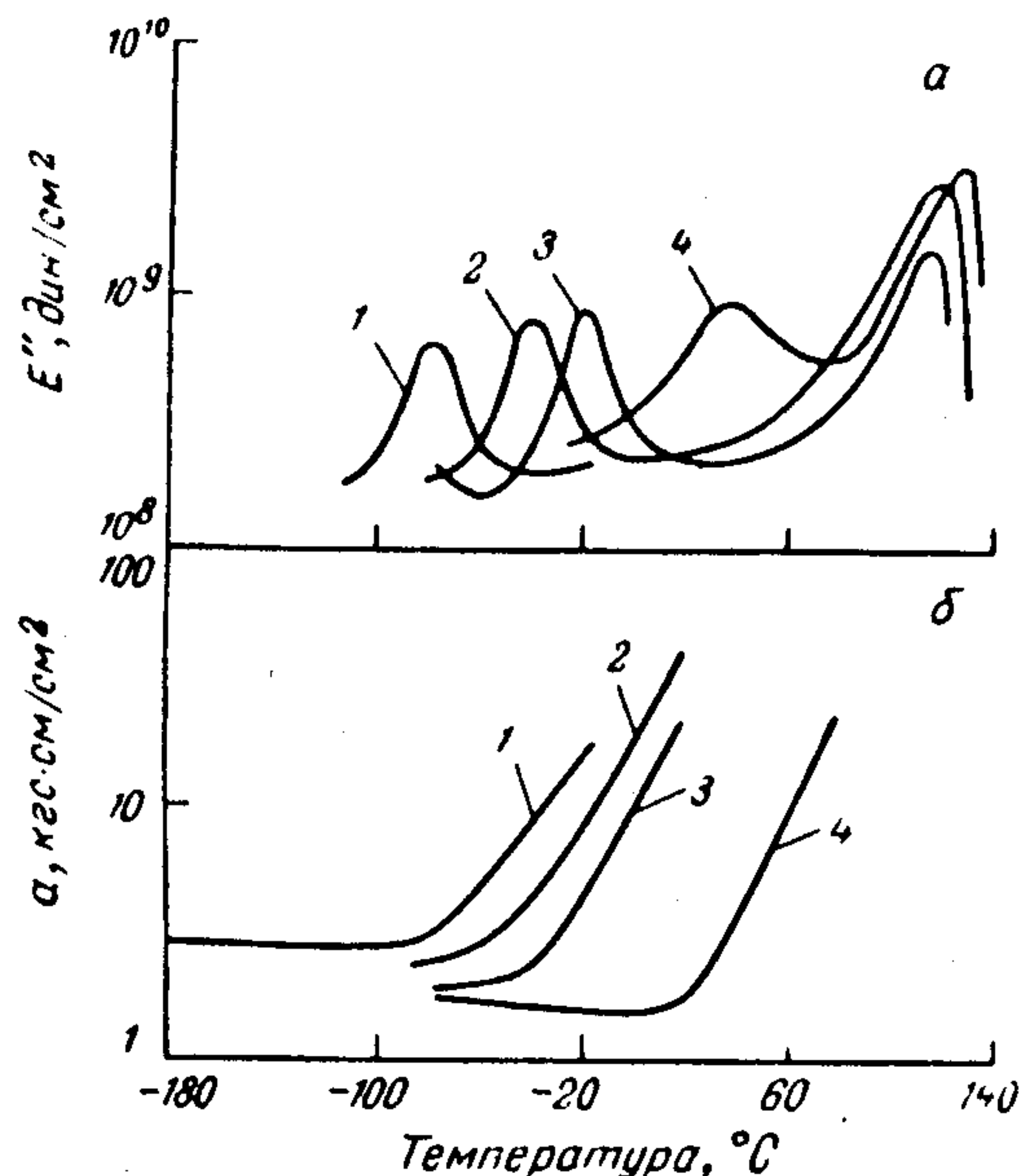


Рис. IV.23. Температурные зависимости модуля потерь при 110 Гц (а) и ударной вязкости (б) пластиков АБС, полученных сополимеризацией стирола и акрилонитрила (75 : 25) в присутствии латекса сополимера бутадиена и акрилонитрила с различной температурой стеклования [22]: 1 — минус 85 °С; 2 — минус 35 °С; 3 — минус 20 °С; 4 — плюс 40 °С.

Приведенные ниже данные [63] также подтверждают этот вывод:

	T_c эластичной фазы, °С	Низкотемпературный перегиб на кривой температурной зависимости ударной вязкости, °С
Полистирол, эластифицированный полибутадиеном	-98	-90
Полистирол, эластифицированный бутадиен-стирольным каучуком	-46	20
Пластик АБС, содержащий полибутадиен 6%	-90	-60
10%	-90	-65
Пластик МБС	-60	-65

Интервал температур между температурами стеклования эластичной фазы и матрицы является температурным интервалом, в котором высокая ударная прочность эластифицированных термопластов сочетается с достаточной жесткостью. Снижение температуры стеклования эластичной фазы увеличивает не только температурный интервал, в котором сохраняется высокая ударная вязкость, но и эффективность эластификатора (возрастание ударной вязкости на единицу объема введенного эластификатора). С этой точки зрения перспективным является использование эластомеров с очень низкой температурой стеклования, например полидиметилсилоксана (T_c —120 °С). Имеются сведения о промышленном производстве ударопрочного полистирола, эластифицированного блок-сополимером стирола и полидиметилсилоксана [65]. Свойства ударопрочного полистирола такого типа с различным содержанием эластификатора приведены в табл. IV.5. Максимальный эластифицирующий эффект достигается при малом объеме (7%) полидиметилсилоксана.

Таблица IV.5. Физико-механические свойства полистирола, эластифицированного полидиметилсилоксаном [65]

Содержание эластификатора, %	Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см	Разрушающее напряжение, кгс/мм²		Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при изгибе, кгс/мм²	Теплостойкость, °С
		при растяжении	при изгибе			
0	1.8—2.0	3.6	9	4	375	90
1.0	3.2—3.9	4.3	9.3	10	335	91
2.0	4.6—5.4	3.3	8.2	16	290	90
3.0	5.4—6.8	—	—	—	—	—
4.0	6.2	3.35	6.6	18	240	90
7.0	9.0—10.0	3.0	5.7	38	205	88
10.0	8.5—8.9	2.4	—	40	—	86

Попытки найти количественную взаимосвязь между интенсивностью перехода в области T_c эластичной фазы (площадью или высотой пика механических потерь) и ударной прочностью эластифицированных полимеров и сополимеров стирола и метилметакрилата

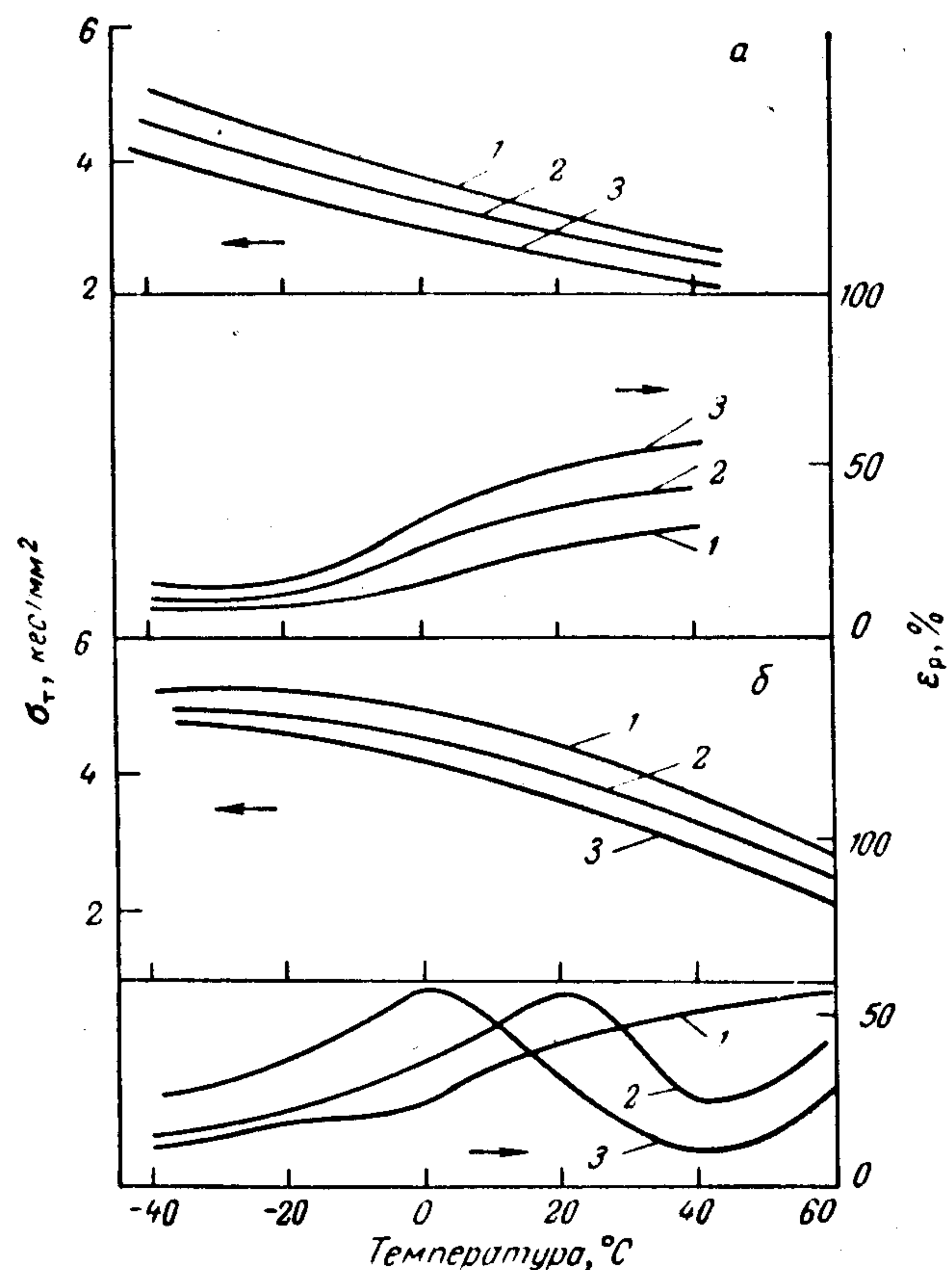


Рис. IV.24. Температурные зависимости предела текучести и относительного удлинения при разрыве ударопрочного полистирола (а) и пластика АБС (б) при различных скоростях растяжения [62]:

1 — 500 мм/мин; 2 — 50 мм/мин; 3 — 5 мм/мин.

не удаются [45, 64]. Основная причина, по-видимому, в том, что механические потери при динамических испытаниях определяются при малых деформациях, а ударная прочность связана главным образом с большими деформациями в материале, предшествующими разрушению и обусловленными образованием и ростом крейзов.

Увеличение скорости деформирования при разрушении эластифицированных термопластов аналогично снижению температуры —

предел текучести и разрушающее напряжение при этом возрастают, деформация при разрушении и энергия разрушения уменьшаются (рис. IV.24, табл. IV.6). При очень высоких скоростях деформирования эластифицирующий эффект может вообще не успеть развиваться и материал будет разрушаться хрупко [62, 66]. Это проявится при тем более низких скоростях, чем ближе температура испытаний к T_c эластичной фазы. Наоборот, чем выше температура испытания по сравнению с T_c эластичной фазы, тем меньше будет сказываться повышение скорости деформирования на эластифицирующем эффекте.

Таблица IV.6. Влияние скорости деформирования на свойства при растяжении полистирола и полистирола, эластифицированного полибутадиеном [66]

Скорость растяжения, см/мин	Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Работа разрушения, кгс·см/см ²
Полистирол			
0,125	4,55	1,55	4,05
4,5 · 10 ³	7,6	2,2	10,0
Ударопрочный полистирол			
0,125	4,5	15,3	72,1
2,5	4,85	8,9	37,2
175	5,9	8,2	41,5
4,5 · 10 ³	7,0	7,3	42,3

В том диапазоне температур или скоростей нагружения, в котором проявляется эффект эластифицирования, наибольшее влияние на прочность, и особенно на энергию разрушения (ударную вязкость), эластифицированных полимеров и сополимеров стирола, метилметакрилата и акрилонитрила оказывает количество вводимого эластификатора, его свойства и степень диспергирования, а также прочность сцепления между фазами. С увеличением содержания эластичной фазы (при одном и том же методе получения эластифицированного термопласта) пропорционально снижается предел текучести и разрушающее напряжение и увеличивается относительная деформация при разрушении (рис. IV.25). Соответственное возрастание энергии, затрачиваемой на разрушение, обуславливает практически линейное увеличение ударной вязкости с повышением содержания эластичной фазы, причем с понижением температуры возрастание ударной вязкости проявляется менее резко. На рис. IV.26 обобщены данные об ударной вязкости промышленных ударопрочных полистиролов и пластиков АБС.

Решающее влияние на эффективность эластификатора оказывает характер взаимодействия между фазами эластифицированного термопласта. Ударная прочность привитых сополимеров, образующихся

при взаимодействии эластичного и стеклообразного полимеров, в интервале между температурами стеклования эластификатора и матрицы значительно превосходит ударную прочность механи-

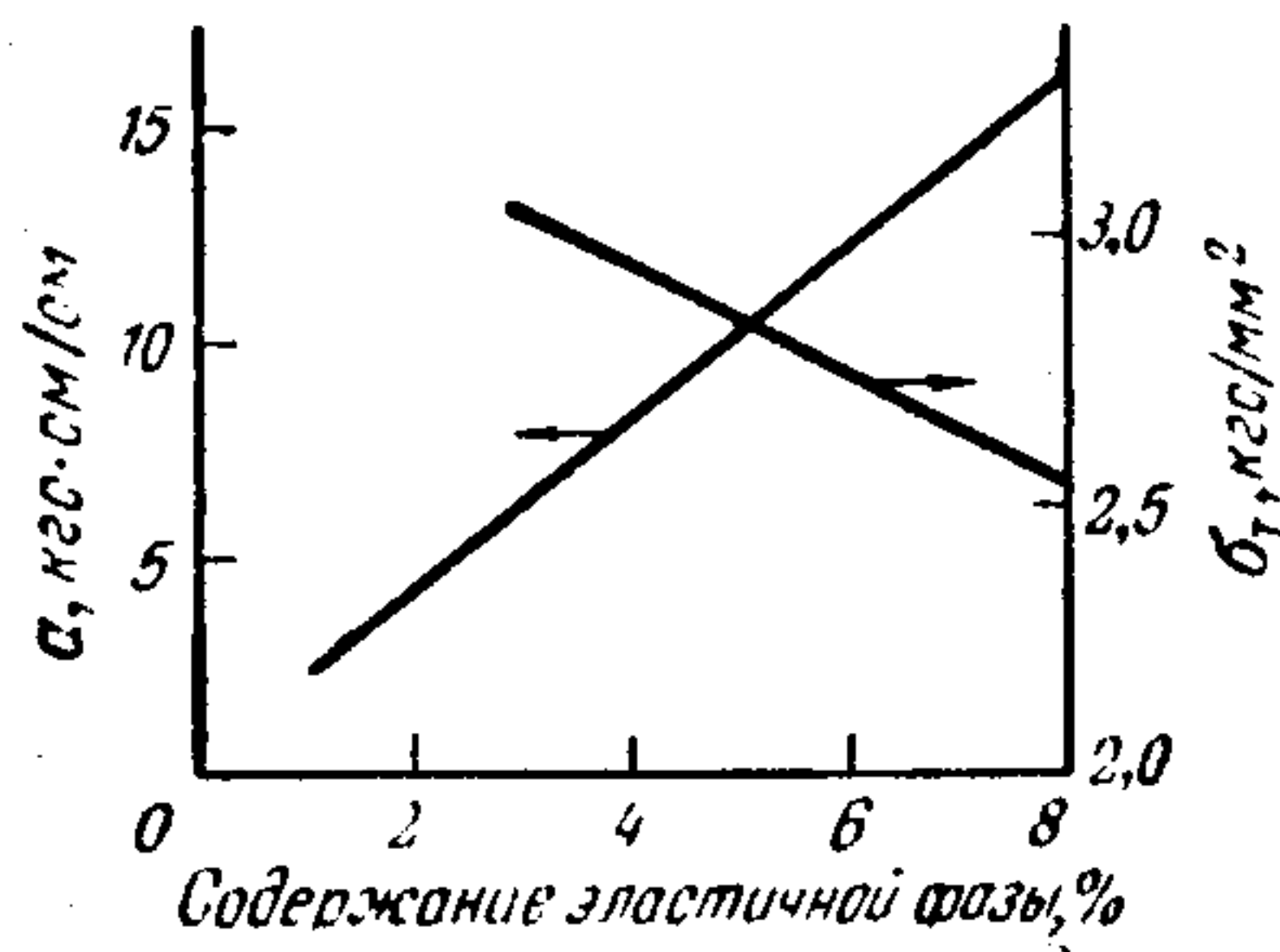


Рис. IV.25. Зависимость ударной вязкости по Изоду и предела текучести ударопрочного полистирола от содержания эластичной фазы [84].

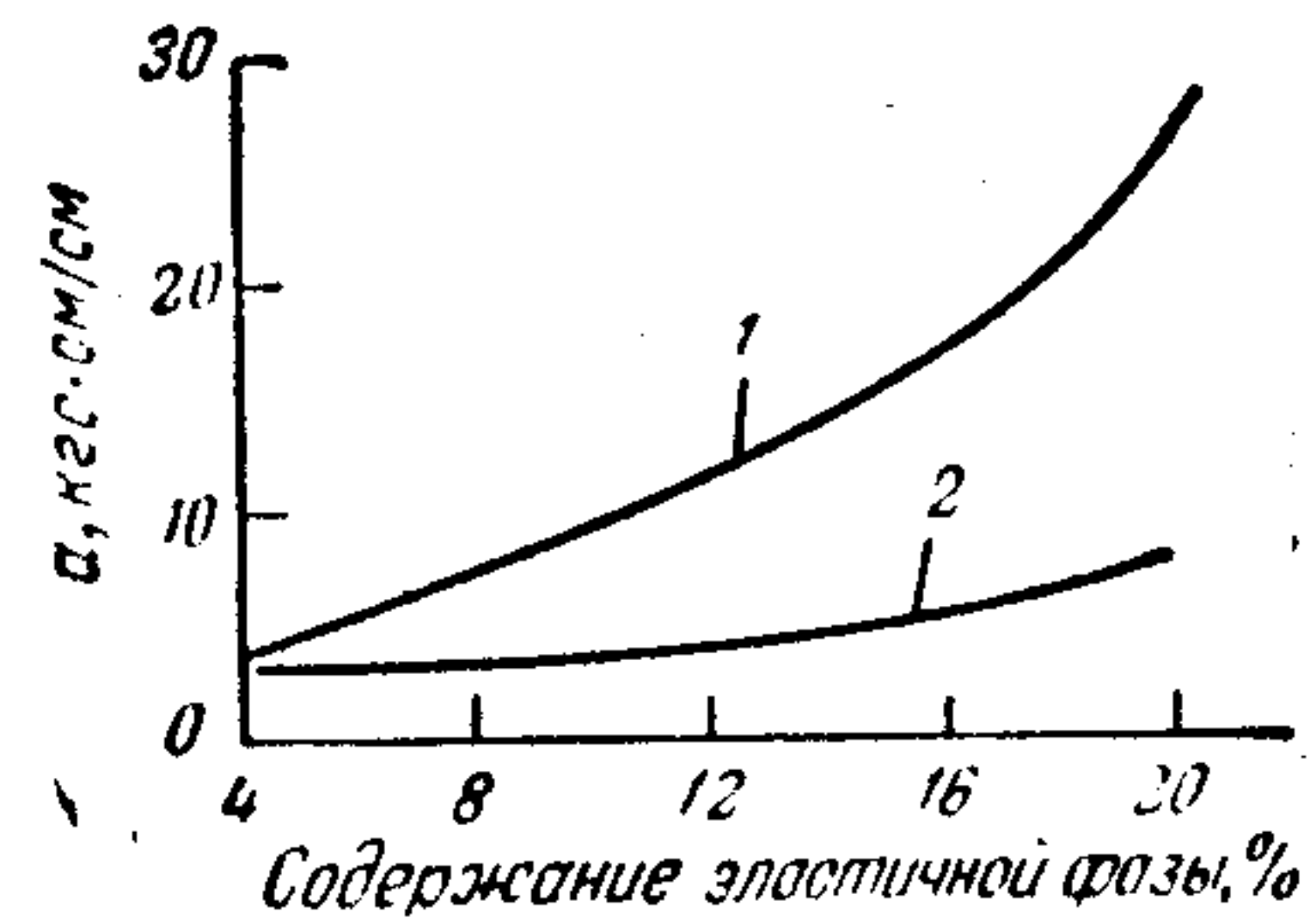


Рис. IV.26. Зависимость ударной вязкости по Изоду промышленных марок ударопрочного полистирола и пластиков АБС от содержания эластичной фазы [45]: при 25 °С (1) и -18 °С (2).

ческой смеси этих полимеров. Особенно резко это различие проявляется при использовании полностью несовместимых полимеров — полистирола или сополимера стирола с акрилонитрилом и полибутадиена (рис. IV.27—IV.29). В случае полимеров с ограниченной

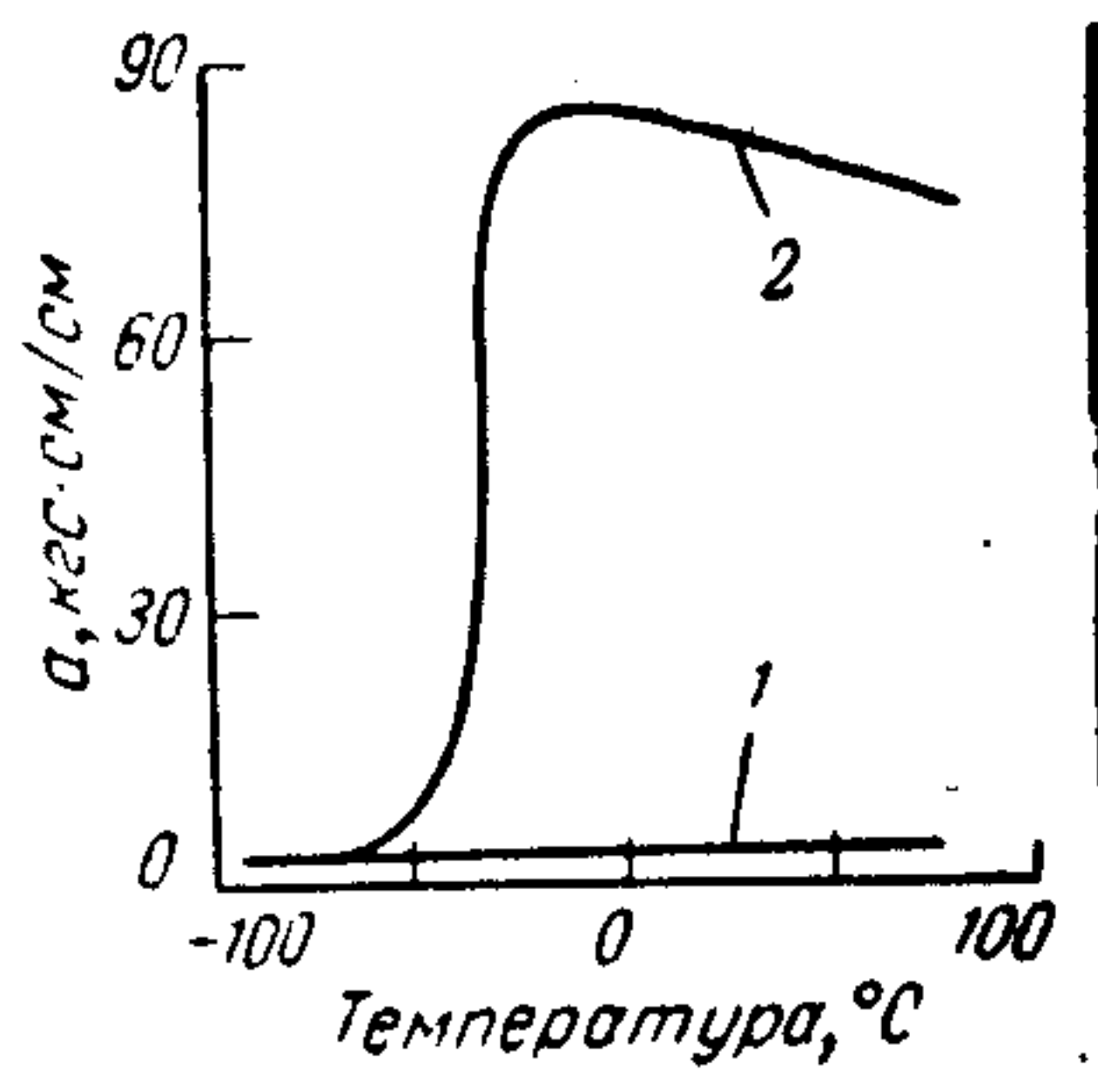


Рис. IV.27. Температурная зависимость ударной прочности, определенной по методу падающего груза, полистирола, эластифицированного 5% полибутадиена в процессе механического смешения (1) и при полимеризации стирола в присутствии растворенного полибутадиена [82].

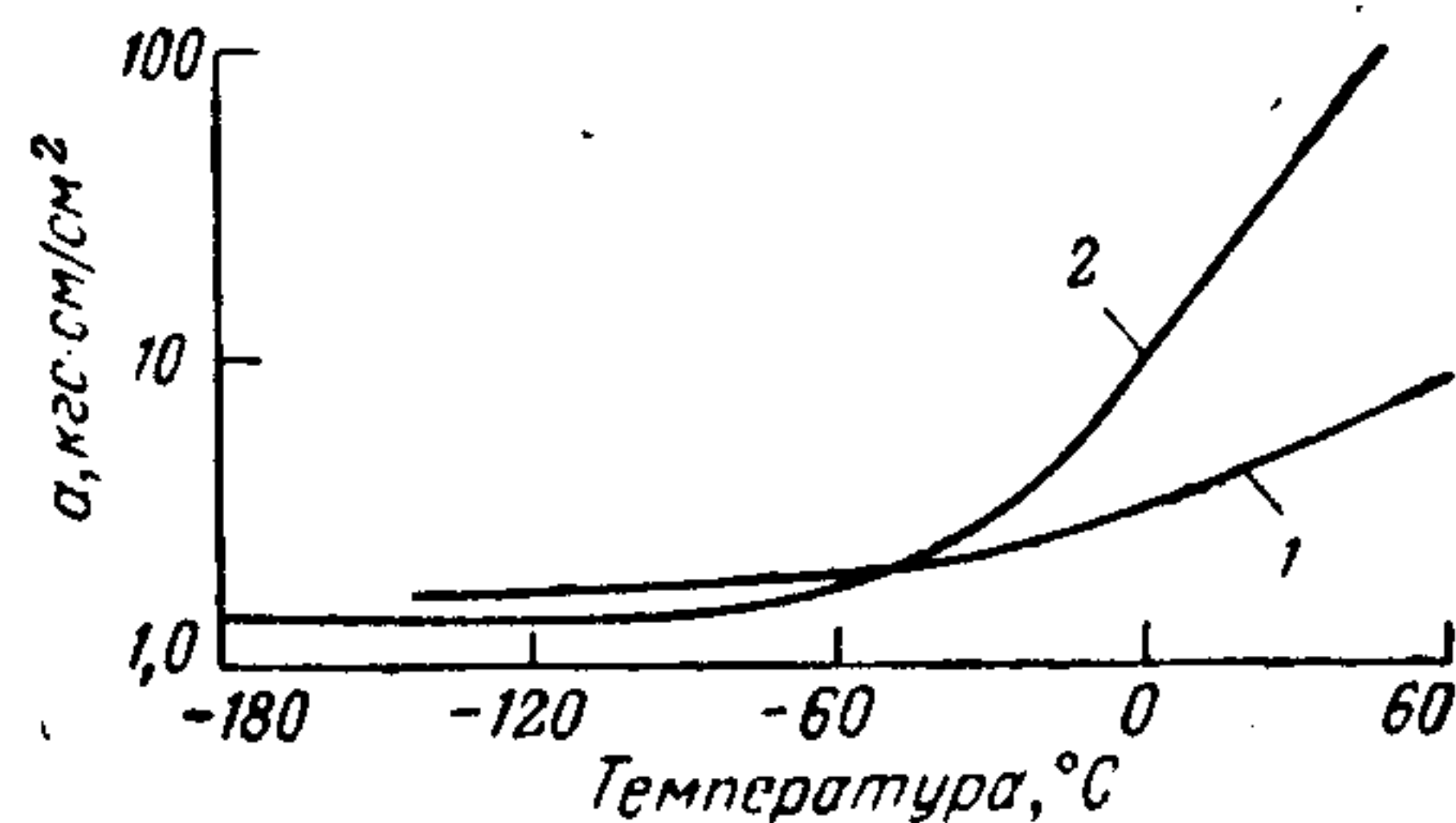


Рис. IV.28. Температурная зависимость ударной вязкости по Шарпи пластиков АБС, полученных из сополимера стирола и акрилонитрила (75 : 25) и полибутадиена (20%) смешением латексов (1) и эмульсионной полимеризацией стирола и акрилонитрила (75 : 25) в присутствии латекса полибутадиена (2) [62].

совместимостью, таких, как полистирол и эластичный сополимер бутадиена со стиролом или сополимер стирола с акрилонитрилом и эластичный сополимер бутадиена с акрилонитрилом, различие в ударной вязкости механических смесей и привитых сополимеров

не столь велико (рис. IV.30, табл. IV.7). Это обусловлено тем, что прочность сцепления полностью несовместимых полимеров значительно меньше, чем ограничено совместимых, поэтому эффект

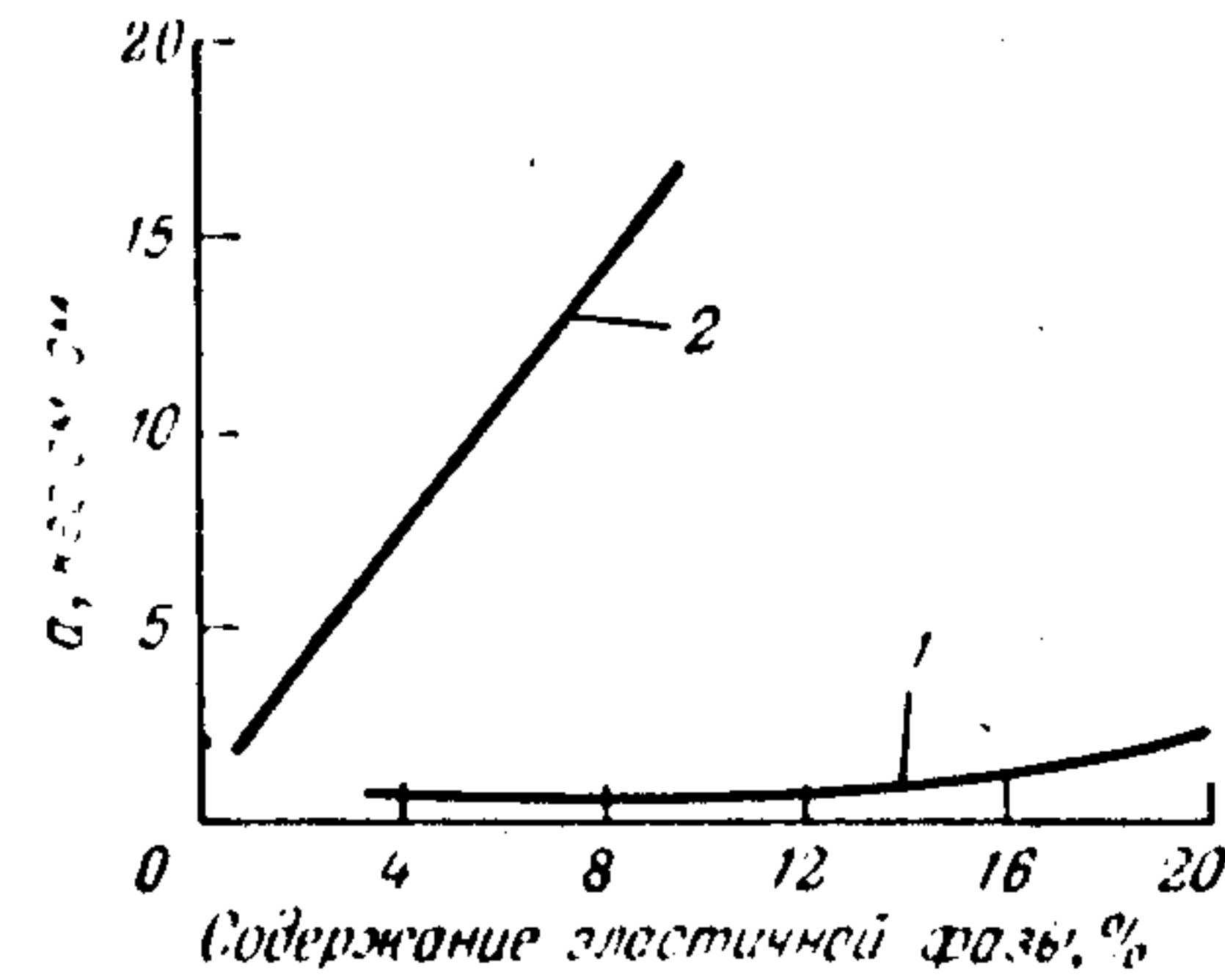


Рис. IV.29. Зависимость ударной вязкости по Изоду от содержания эластичной фазы при 23 °С в ударопрочном полистироле, полученном смешением латексов полистирола и полибутадиена (1) и полимеризацией стирола с растворенным в нем полибутадиеном (2) [85].

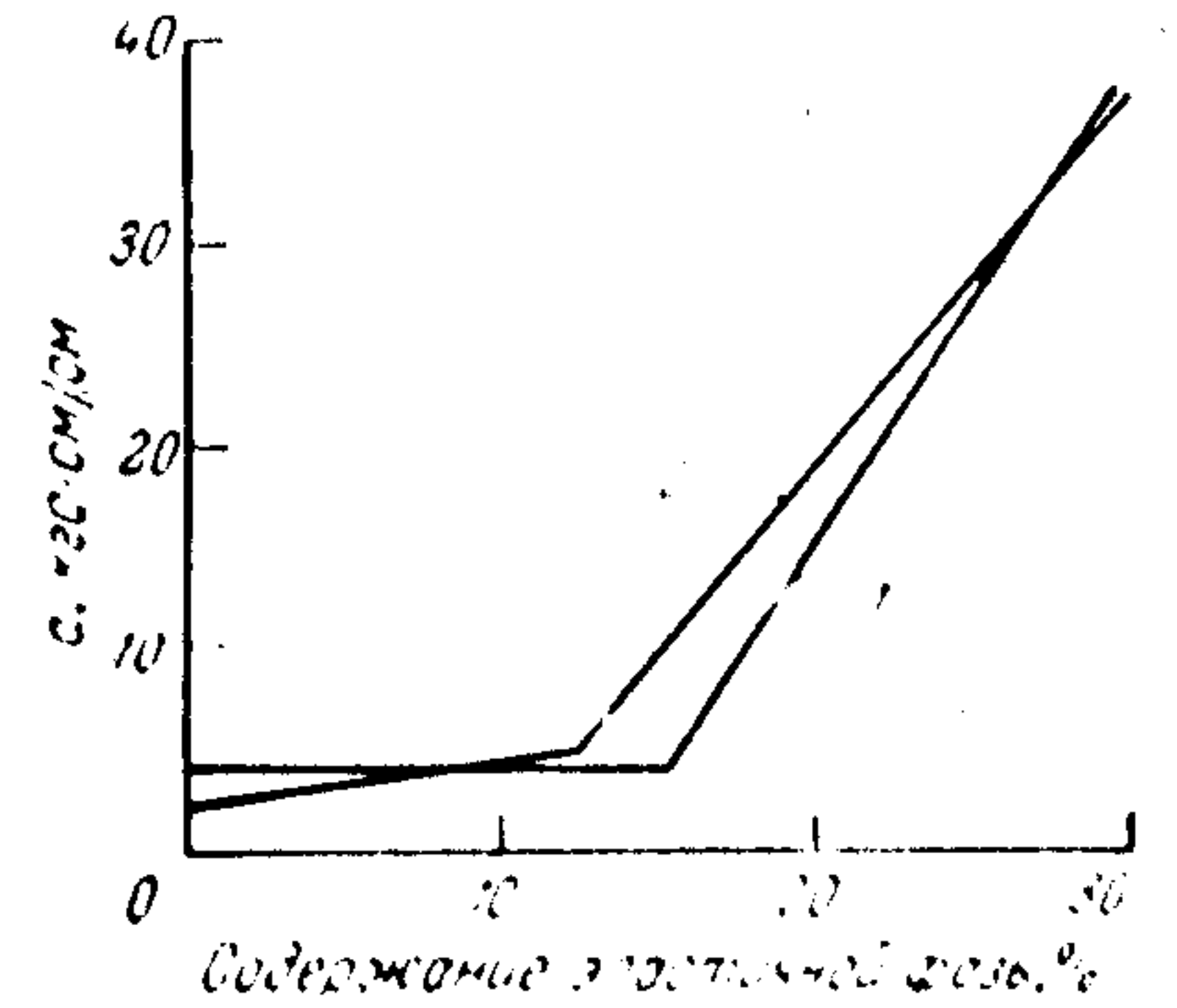


Рис. IV.30. Зависимость ударной вязкости по Изоду от содержания эластичной фазы при 23 °С в пластиках АБС на основе сополимера стирола и акрилонитрила (70 : 30) и бутадиен-нитрильного каучука (67 : 33), полученных смешением латексов (1) и сополимеризацией стирола и акрилонитрила в присутствии латекса каучука (2) [83].

прививки в первом случае значительно больше, чем во втором. Это подтверждается и приведенными ниже данными о зависимости прочности сцепления эластификаторов с термопластом от типа эластификатора и температуры (образцы, полученные прессованием листов сополимера акрилонитрила и стирола с плечкой эластификатора, испытывались на отрыв) [59, с. 148]:

Эластификатор	Прочность сцепления, кгс·см ²	
	+23 °С	-10 °С
Полибутадиен	6,3	11,2
Бутадиен-нитрильный каучук	28 (когезионный отрыв)	98—119
Полибутадиен с привитым сополимером стирола и акрилонитрила	39 (когезионный отрыв)	81

Электронно-микроскопические исследования поверхности разрушения эластифицированных термопластов, в которых к эластичной фазе привиты блоки термопластичного полимера — пластиков АБС и МБС, показывает, что разрыв обычно происходит по границе между эластичной фазой и термопластичной матрицей [62, 31]. Следовательно, наиболее слабым местом в эластифицированных термопластах является граница раздела фаз, и увеличение прочности сцепления

Таблица IV.7. Свойства полистирола, эластифицированного бутадиен-стирольным каучуком [15]

Показатели	Полистирол неэла- стифицированный	Полистирол эластифицированный					
		сополимером бута- диена со стиролом			сополимером бута- диена со стиролом с привитым поли- стиролом		
		10%	20%	30%	12,2%	24,2%	36,3%
Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см при +25 °С	3,3	5,4	19,6	24,0	14,7	41,4	47,9
» -20 °С	2,7	2,7	3,8	7,6	5,4	9,8	27,0
» -40 °С	2,2	1,6	3,3	4,9	3,3	9,3	17,4
» -51 °С	2,1	1,6	2,2	2,2	2,2	5,4	13,1
Модуль упругости при изгибе, кгс/мм ²	350	290	250	203	294	224	210
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	5,1	3,9	2,7	1,8	3,4	2,6	1,9
Относительное удлинение при разрыве, %	2	4	8	10	16	24	31
Теплостойкость, °С	87	86	81	80	84	84	82

за счет прививки резко усиливает эффект эластифицирования. Однако влияние на ударную прочность эластифицированного термопласта степени прививки термопластичного полимера к макромолекулам эластификатора проходит через четко выраженный максимум

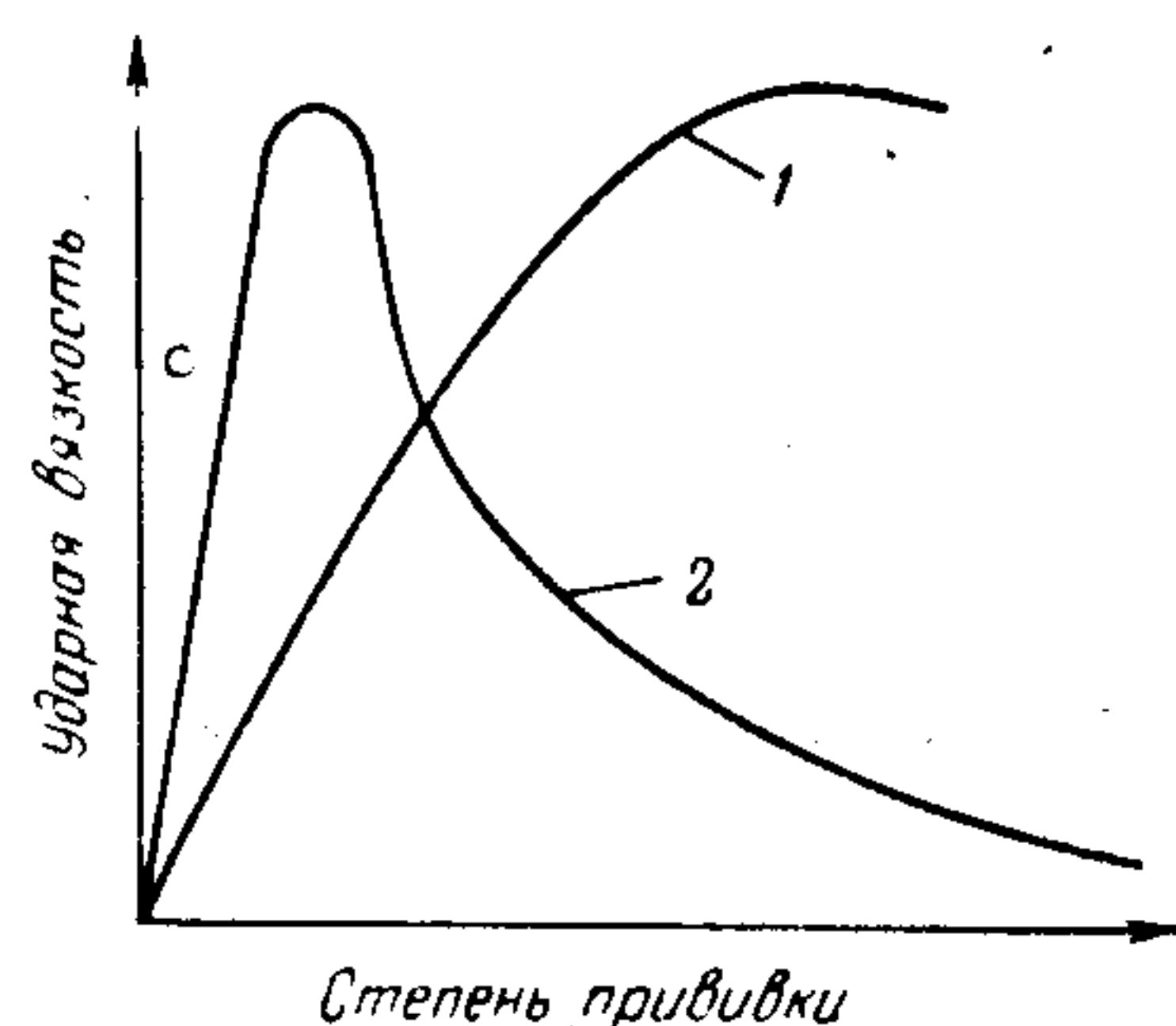


Рис. IV.31. Схематическая зависимость ударной вязкости эластифицированных термопластов, полученных эмульсионной полимеризацией в присутствии латекса эластомера, от степени прививки мономера на крупные (1) и мелкие (2) частицы эластомера [68].

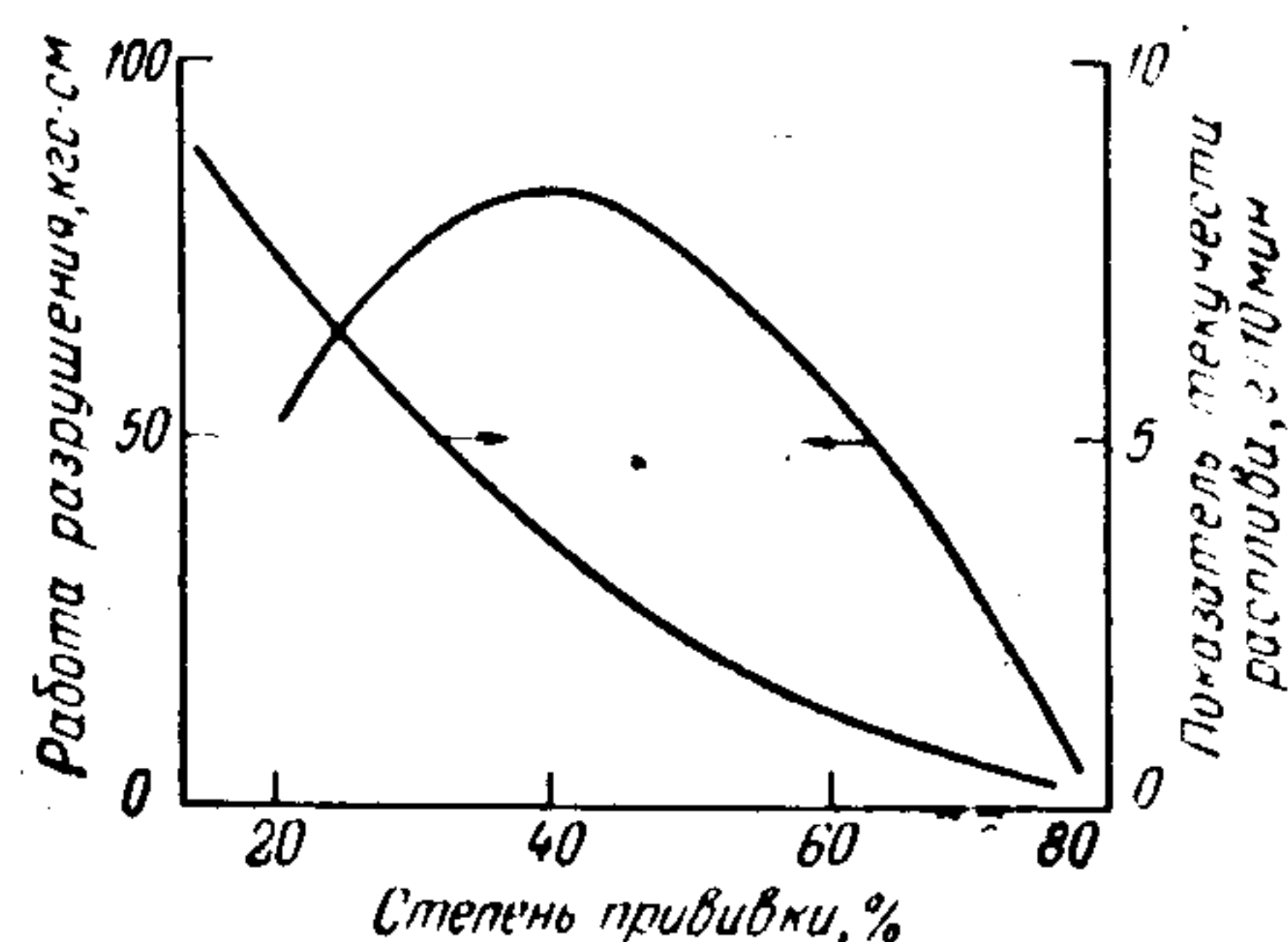


Рис. IV.32. Зависимость энергии разрушения и показателя текучести расплава (200 °С, 21,6 кгс) пластика АБС от степени прививки мономера на частицы эластомера (содержание эластомера в пластике 22,5%) [67].

(рис. IV.31 и IV.32). Чем меньше размер частиц эластомера, тем меньше число привитых цепей, при котором достигается максимальное значение ударной вязкости [67, 68]. По-видимому, при низких

степенях прививки с ее увеличением прочность частиц эластичной фазы и прочность их сцепления с термоэластичной матрицей возрастают до тех пор, пока одновременное возрастание жесткости частиц в результате прививки жестких цепей не превысит определенного предела, после которого эффект эластифицирования начинает снижаться.

Таким образом, регулирование типа и количества эластичной фазы и обеспечение ее прочного сцепления с жесткой матрицей на основе полимеров и сополимеров стирола, метилметакрилата и акрилонитрила прививкой оптимального числа жестких цепей к эластомеру дает возможность получать требуемый эластифицирующий эффект.

Исследование влияния размеров и формы частиц эластичной фазы на эффективность эластифицирования усложняется тем, что изменение этих факторов обычно сопровождается изменением свойств эластичной фазы и ее взаимодействия с матрицей. Согласно существующим представлениям о механизме эластифицирования для каждой системы термопласт — эластификатор существует оптимальный размер и форма частиц [8, 4, 45—47, 67, 69].

Данные, приведенные в табл. IV.8 для пластика АБС, полученного сополимеризацией стирола и акрилонитрила в присутствии латекса эластомера, показывают, что максимальная ударная вязкость достигается при размерах частиц 0,5—3 мкм, причем удлиненная форма частиц несколько повышает уровень показателей. При этом размер частиц эластификатора влияет на характер кривой $\sigma - \epsilon$ эластифицированного термопласта (рис. IV.33): с уменьшением диаметра частиц повышается предел текучести, но резко уменьшается относительная деформация при разрушении. В случае ударопрочного полистирола, полученного полимеризацией стирола с растворенным в нем эластомером, увеличение диаметра частиц в интервале 1—10 мкм при постоянном объемном содержании эластичной фазы сопровождается увеличением ударной вязкости (рис. IV.34, в). При этом с увеличением диаметра частиц предел текучести и относительная деформация при пределе текучести ϵ_r уменьшаются, разрушающее напряжение проходит через минимум, а деформация при разрушении увеличивается (рис. IV.34, а, б).

Большим достоинством аморфных стеклообразных полимеров и сополимеров стирола и метилметакрилата, получаемых полимеризацией в блоке или суспензии, является их оптическая прозрачность.

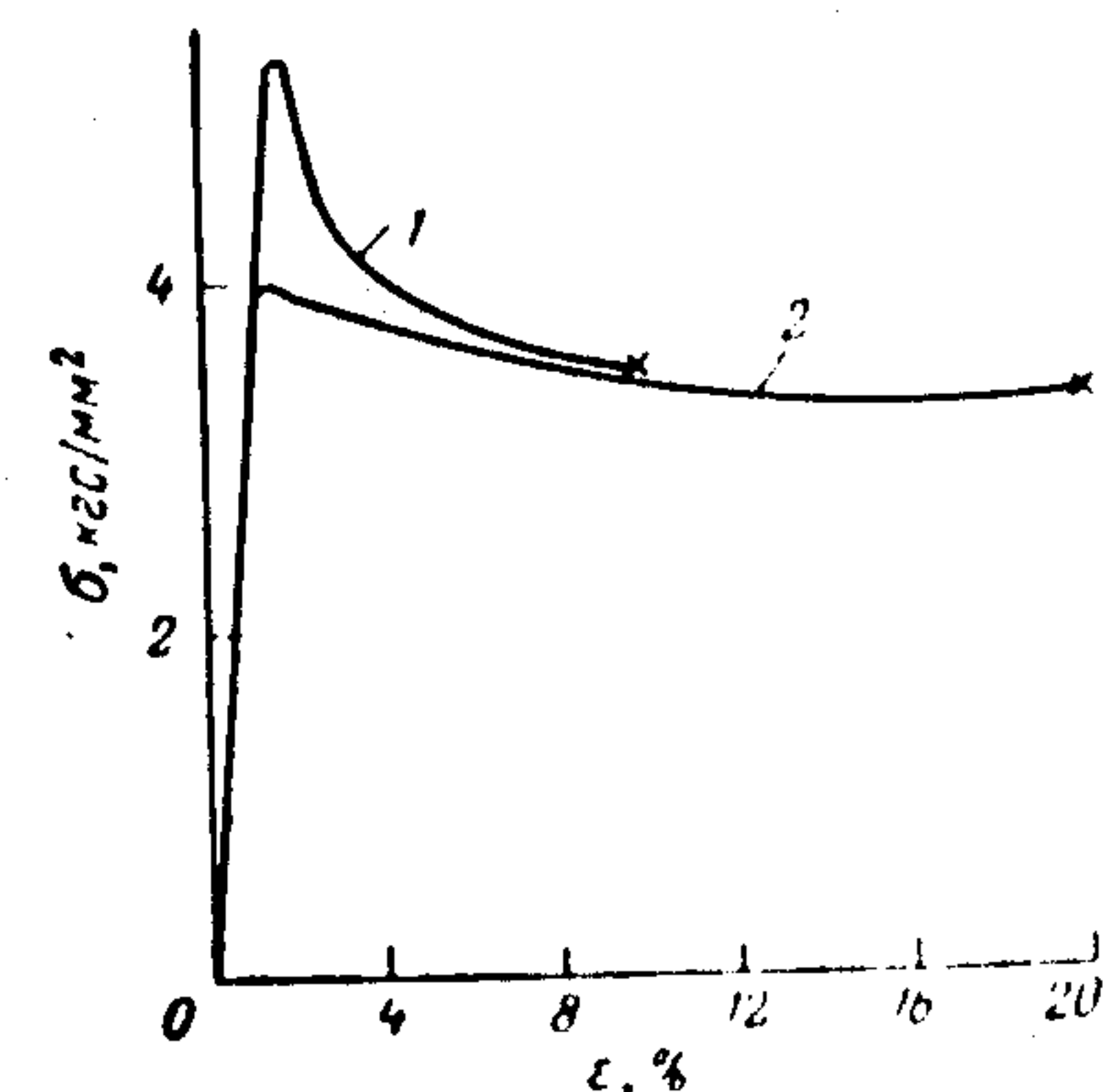


Рис. IV.33. Кривые $\sigma - \epsilon$ пластика АБС, содержащего 22,5% эластичной фазы с размером частиц менее 1 мкм (1) и 1—10 мкм (2) [67].

С этой точки зрения особенно ценен полиметилметакрилат, превосходящий полистирол не только по оптической прозрачности, но особенно по устойчивости к воздействию окружающей среды.

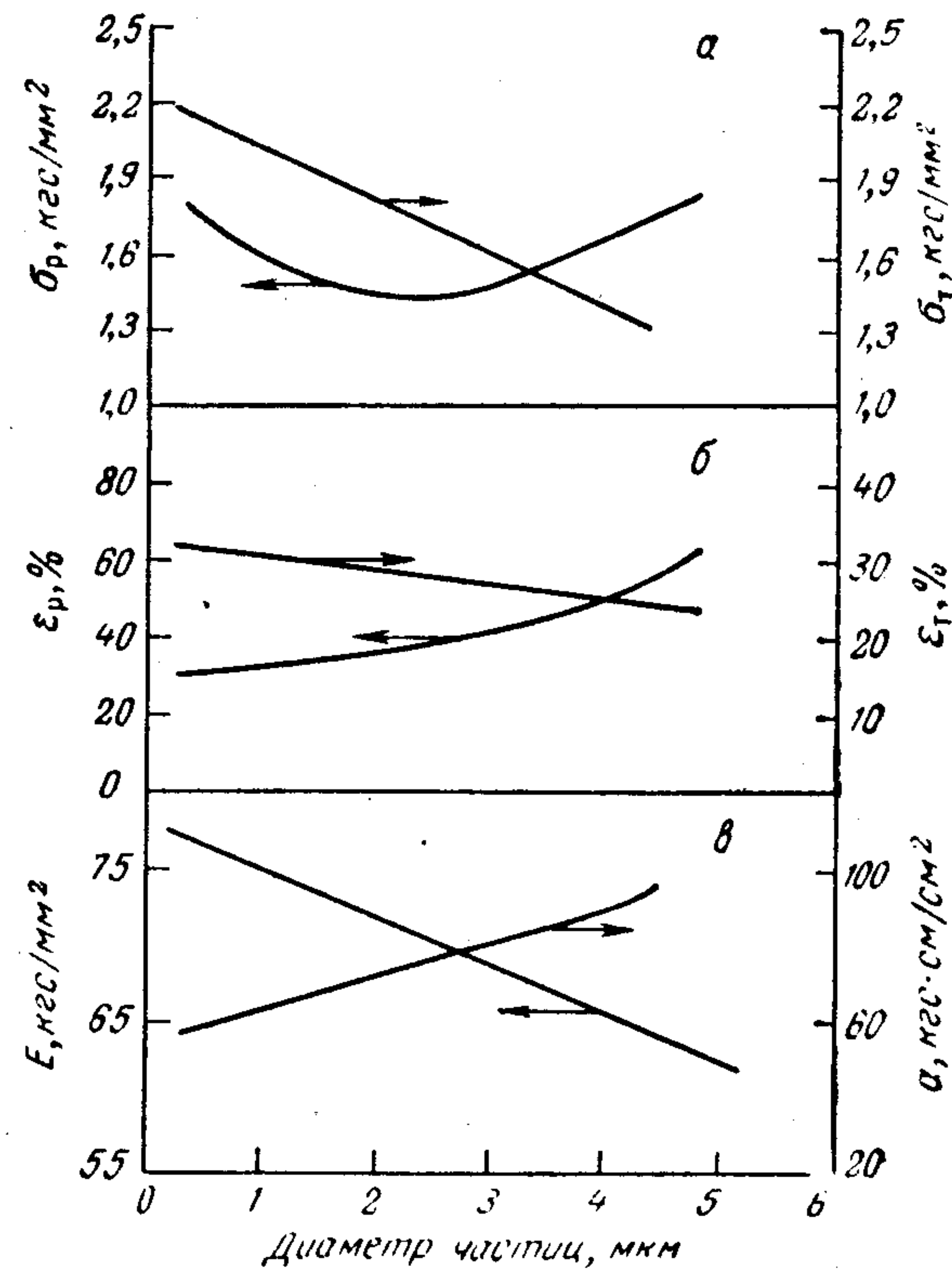


Рис. IV.34. Зависимость механических свойств ударопрочного полистирола, полученного полимеризацией стирола с растворенным полибутадиеном (6,5%), от диаметра частиц эластичной фазы [69].

Таблица IV.8. Влияние размера и формы частиц эластичной фазы на ударную вязкость пластика АБС (содержание бутадиен-акрилонитрильного каучука 20%) [25, с. 155]

Форма и размер частиц эластичной фазы	Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см		
	среднее значение	стандартное отклонение	интервал значений
Сферическая, 0,5—3,0 мкм	18,0	1,2	21—16,8
Сферическая, 0,3—0,5 мкм	3,0	0,6	—
Удлиненная, 0,2—1,0 мкм	5,4	3,6	12,0—2,4
Сильно удлиненная, 1,0—3,0 мкм	19,8	9,0	31,8—9,0
Удлиненная, 0,3—1,0 мкм	13,2	9,6	28,8—2,4
Удлиненная, 0,1—1,0 мкм	6,6	4,2	13,2—3,6

Эластифицирование этих полимеров обычно приводит к потере прозрачности. Светопропускание выпускаемых промышленностью ударопрочного полистирола и пластиков АБС ниже 50% [70].

Непрозрачность эластифицированных термопластов обусловлена тем, что коэффициенты преломления фаз различны или диаметр частиц дискретной фазы больше длины волны видимого света.

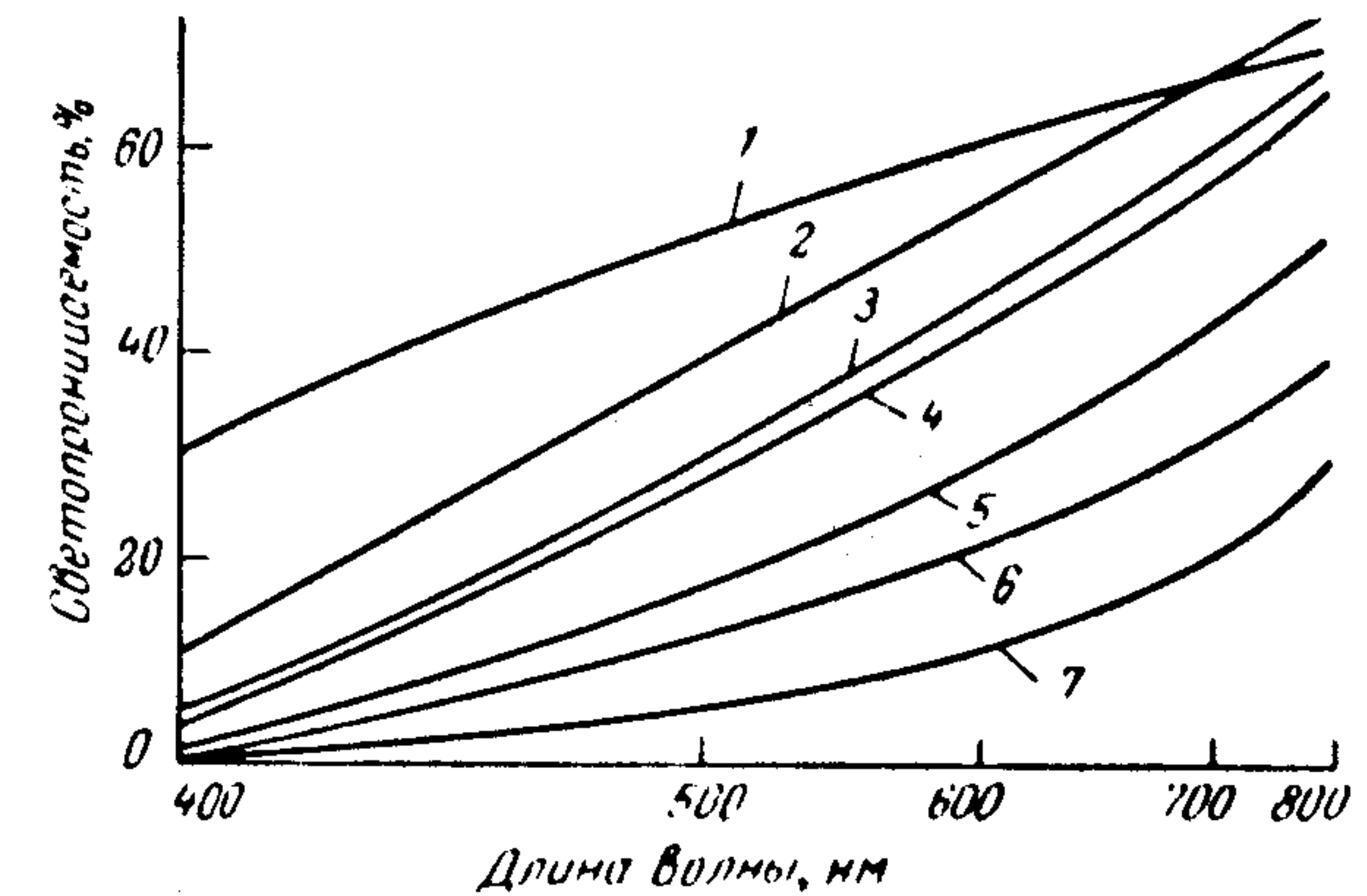


Рис. IV.35. Светопрозрачность пластиков АБС [71]:

1 — СН-35 (88%) — СКН-33 (5%) — СКС-40 (7%); 2 — СН-24 (90%) — СКН-33 (10%); 3 — СН-28 (90%) — СКН-33 (10%); 4 — СН-35 (90%) — СКН-33 (10%); 5 — СН-24 (90%) — СКН-28 (10%); 6 — СН-28 (90%) — СКН-28 (10%); 7 — СН-35 (90%) — СКН-28 (10%). (СН-24, 28, 35 — сополимеры стирола и акрилонитрила в соотношении 76 : 24, 72 : 28 и 65 : 35; СКН-33, 28 — сополимеры бутадиена и акрилонитрила в соотношении 67 : 33 и 72 : 28; СКС-40 — сополимер стирола и бутадиена в соотношении 40 : 60).

Поэтому для получения прозрачных эластифицированных термопластов необходимо или сближение коэффициентов преломления эластичной и жесткой фаз соответствующим изменением их состава, или уменьшением размеров частиц эластичной фазы ниже длины волны видимого света.

На рис. IV.35 показано изменение светопрозрачности пластиков АБС в зависимости от их состава для различных длин волны видимого света [71]. Светопрозрачность возрастает с увеличением содержания акрилонитрила в эластичной фазе и с уменьшением его содержания в жесткой матрице. При сближении коэффициентов преломления термопластичной и эластичной фаз получают прозрачные пластики (светопрозрачность до 85%), обладающие высокой ударной вязкостью [66, 72—75]. Ударопрочные прозрачные термопласты получают чаще всего привитой сополимеризацией метилметакрилата и стирола с полибутадиеновыми эластомерами или эластичными полиакрилатами. Они относятся к пластикам АБС, хотя часто их называют прозрачными АБС-пластиками [70]. Светопрозрачность эластифицированных полимеров и сополимеров стирола и метилметакрилата, достигнутая подбором жесткой и эластичной

фаз с близкими коэффициентами преломления, способна сохраняться только в узком интервале температур, поскольку с изменением температуры коэффициенты преломления аморфных полимеров, находящихся в различных физических состояниях (выше и ниже T_c), изменяются в различной степени (рис. IV.36). Еще труднее создать оптически прозрачные эластифицированные термопласты диспергированием эластичной фазы до размера частиц меньше длины волны видимого света [76]. В этом случае не только возникают большие

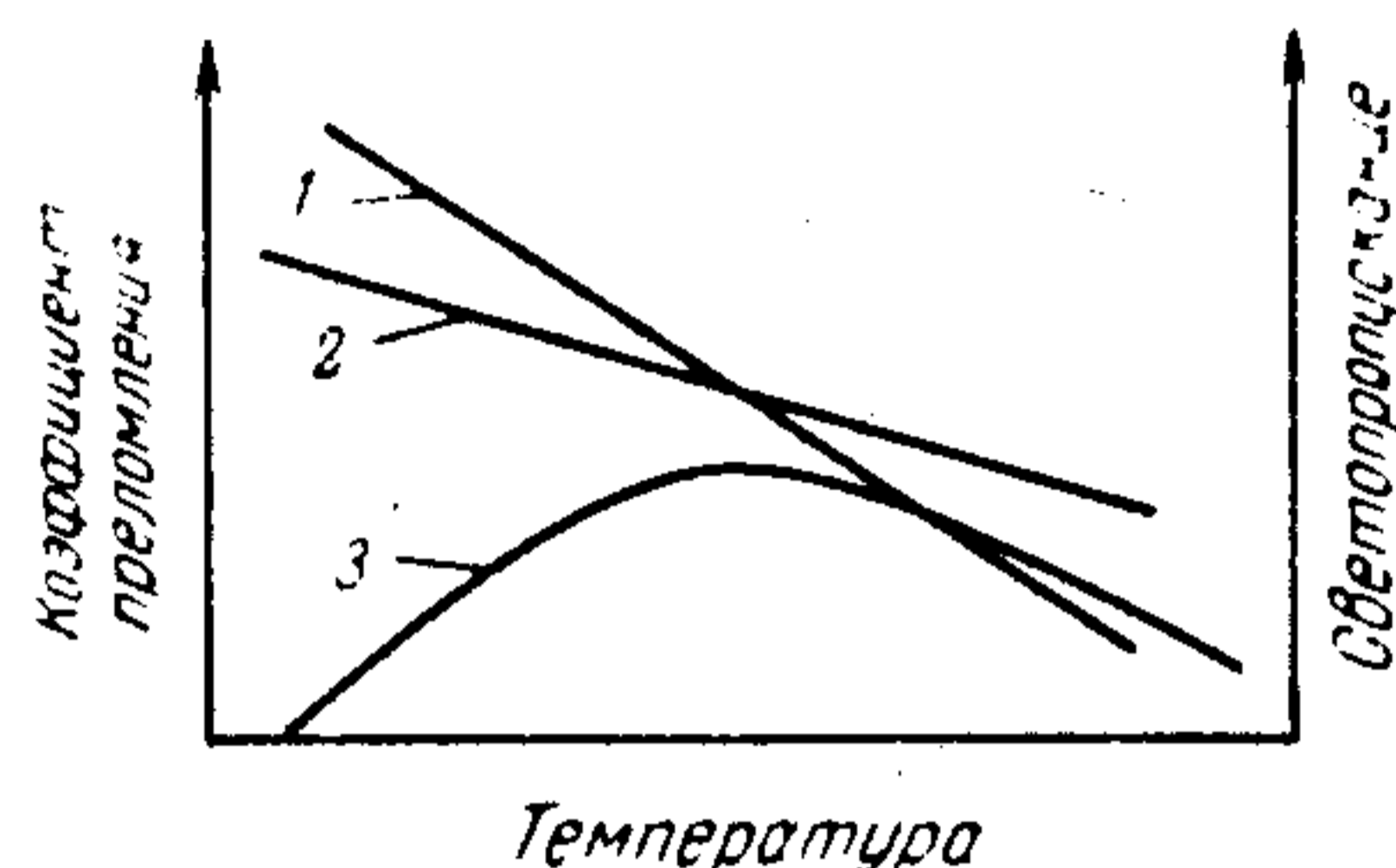


Рис. IV.36. Температурные зависимости коэффициентов преломления эластичной фазы (1) и термопластичной матрицы (2) и светопропускания двухфазной композиции (3).

технологические трудности, но и может снижаться эффект эластифицирования, если размер частиц станет меньше оптимального.

Эластифицированные термопласты перерабатываются в изделия теми же методами, что и неэластифицированные. Из ударопрочного полистирола и пластиков АБС экструдировать трубы, профили, плиты, многослойные пленки; экструзией с последующим пневмо- или вакуум-формованием изготавливают корпуса аппаратов и приборов, емкости, мебель, контейнеры и т. п. Литьем под давлением формуют емкости, посуду, детали автомобилей, корпуса аппаратов, игрушки и др. [70].

При температурах выше T_c термопластичной матрицы ударопрочный полистирол с пластиками АБС и МБС представляют собой суспензию частиц эластомера, обычно сетчатой структуры, в вязкой среде расплава термопластичного полимера (аналогично расплавам тех же термопластичных полимеров, но наполненных жестким наполнителем). Решающее влияние на поведение эластифицированных термопластов оказывают дисперсность эластичной фазы и ее объемное содержание. Вязкость расплавов эластифицированных термопластов с вулканизованными частицами эластичной фазы хорошо описывается уравнениями для вязкости суспензий с частицами сферической формы — уравнениями Эйнштейна и Муни [77]. Если

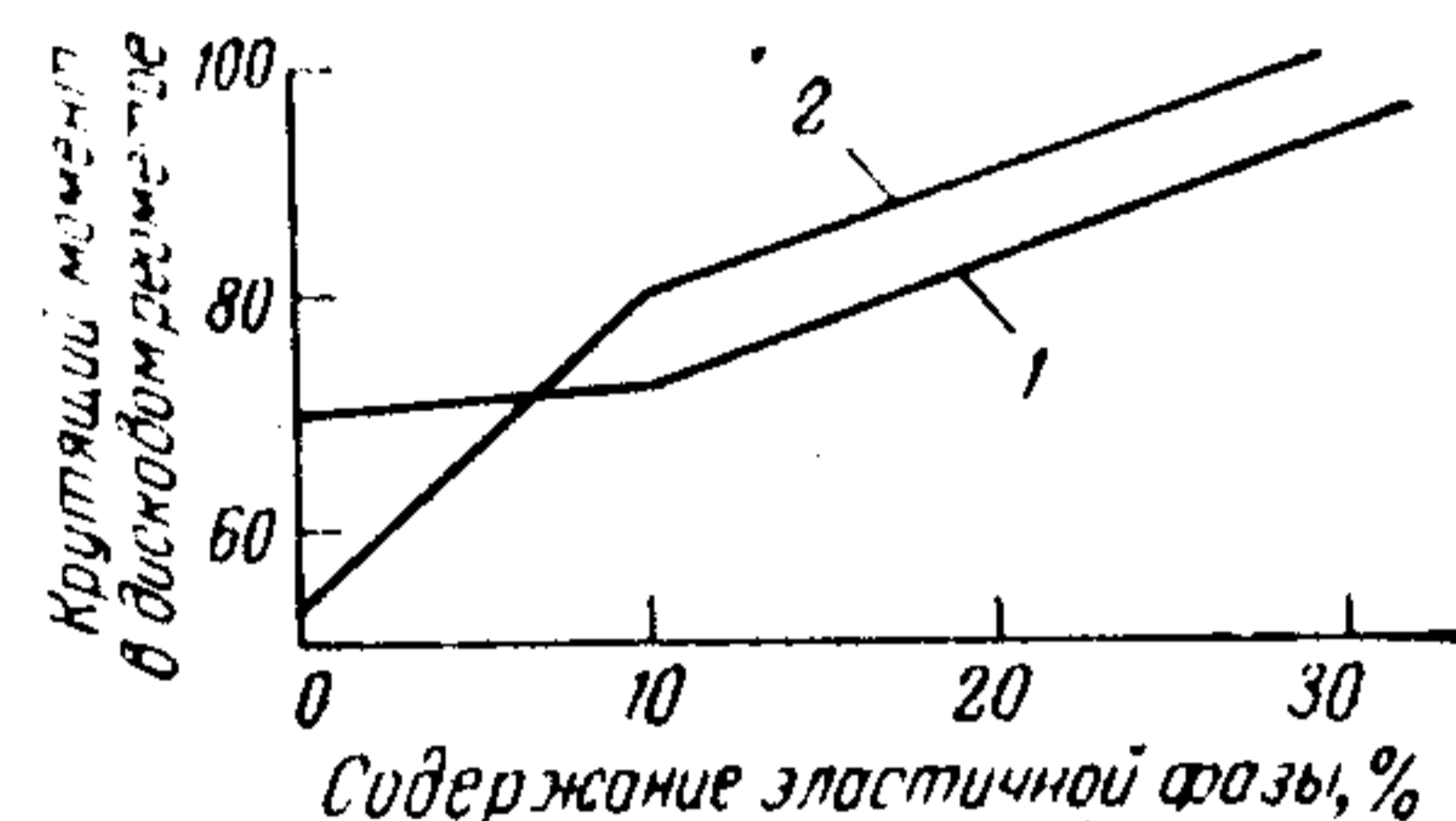


Рис. IV.37. Зависимость показателя текучести расплава при 177 °С от объемного содержания эластичной фазы в пластиках АБС, полученных смешением латексов сополимера стирола и акрилонитрила (70 : 30) и бутадиен-нитрильного каучука (67 : 33) (1) и сополимеризацией стирола и акрилонитрила в присутствии латекса каучука (2) [83].

частицы эластичной фазы (не вулканизованные) сохраняют способность к деформациям вязкого течения, то поведение композиции определяется соотношением вязкостей компонентов и их объемным соотношением [57]. Экспериментальные данные о реологических свойствах эластифицированных термопластов (рис. IV.32, кривая 2; рис. IV.37) показывают, что их вязкость нарастает с увеличением содержания эластичной фазы и степени прививки полимерных цепей матрицы к частицам эластичной фазы.

На кривой, отражающей зависимость вязкости расплава от объема эластичной фазы в композиции, обычно наблюдается заметный перегиб при степени эластифицирования около 10%, особенно резко выраженный при образовании привитого сополимера термопластичной матрицы и эластомера (см. рис. IV.37). Очевидно, что прививка термопластичного полимера к частицам эластичной фазы увеличивает эффективный диаметр частиц и изменяет характер взаимодействия фаз и частиц между собой.

При охлаждении отформованных изделий из эластифицированных термопластов до температур ниже T_c матрицы, ориентация деформированных в процессе течения частиц эластической фазы замораживается, что приводит к возникновению анизотропии свойств материала в дополнение к анизотропии, вызываемой ориентацией самой матрицы [78, 79]. Чем ниже степень вулканизации частиц эластомера в композиции, тем заметнее проявляется эффект анизотропии, вызванный деформированием частиц в процессе течения (табл. IV.9) [78]. Ударопрочный полистирол, содержащий слабо вулканизованные частицы эластичной фазы, приобретает значительно большую анизотропию свойств в процессе формования, чем пластик АБС, в котором эластичная фаза имеет более высокую степень вулканизации.

Таблица IV.9. Влияние ориентации на прочность термопластов [78]

Термопласт	Максимальная ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см	Соотношение значений ударной вязкости в направленных параллельно и перпендикулярно ориентации	Соотношение значений разрушающего напряжения при растяжении в направленных параллельно и перпендикулярно ориентации
Полистирол	7,2	1,0—10,0	1,3—2,9
Ударопрочный полистирол	31,8	3—23	1,0—1,6
Сополимер стирола и акрилонитрила	2,6	1,2—2,2	1,1—1,9
Пластик АБС	39,6	1,2—4,4	1,0—1,1

Эластичная фаза оказывает также большое влияние на качество поверхности изделий из эластифицированных термопластов. Только тщательным подбором и стабилизацией геометрических размеров частиц эластомера можно добиться блестящей поверхности [80, 81].

Эластифицированный поливинилхлорид

Поливинилхлорид и статистические сополимеры винилхлорида с небольшим количеством (до 20%) других мономеров, главным образом винилацетата, относятся к числу широко распространенных термопластов, которые широко производятся в промышленности, сравнительно дешевы, обладают высокими механическими показателями и отличной химической стойкостью [86]. Однако жесткий неэластифицированный поливинилхлорид отличается низкой термической стойкостью и нестабильностью показателей сопротивления

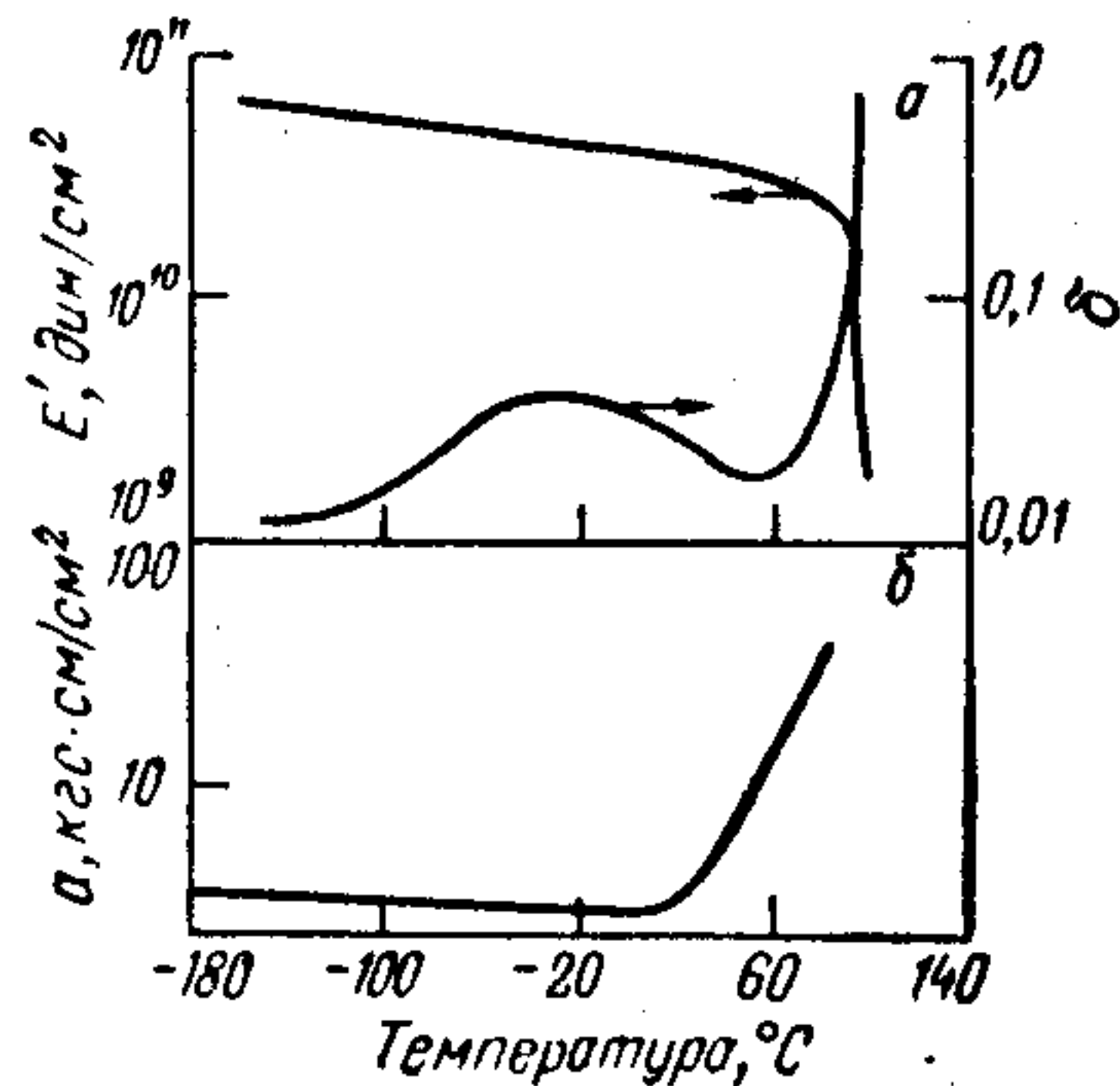


Рис. IV.38. Температурные зависимости показателя механических потерь, модуля упругости (а) [90] и ударной вязкости по Шарпи (б) [62] поливинилхлорида.

ударным нагрузкам. Широко используемое пластифицированное поливинилхлоридом улучшает его технологические свойства и придает материалу большую устойчивость к ударным нагрузкам, но резко снижает предел текучести и деформационную теплостойкость.

Поливинилхлорид отличается высокой полярностью звеньев и наличием в структуре наряду с неупорядоченными, типично аморфными областями с температурой стеклования $70-90^{\circ}\text{C}$ областей с повышенной степенью регулярности (кластеров или доменов), объем которых достигает 25%. Порядок упаковки макромолекул в них приближается к упорядоченности, присущей кристаллитам, а температура их разрушения колеблется в пределах $175-310^{\circ}\text{C}$ в зависимости от метода и условий синтеза [87, 88]. Ниже температуры стеклования аморфных областей наблюдается заметный релаксационный переход, лежащий в области от -20 до 20°C и обусловленный проявлением подвижности атомов хлора (рис. IV.38, а). Этот переход, лежащий в температурном интервале эксплуатации материала, непосредственно связан с перегибом на кривой температурной зависимости ударной вязкости поливинилхлорида

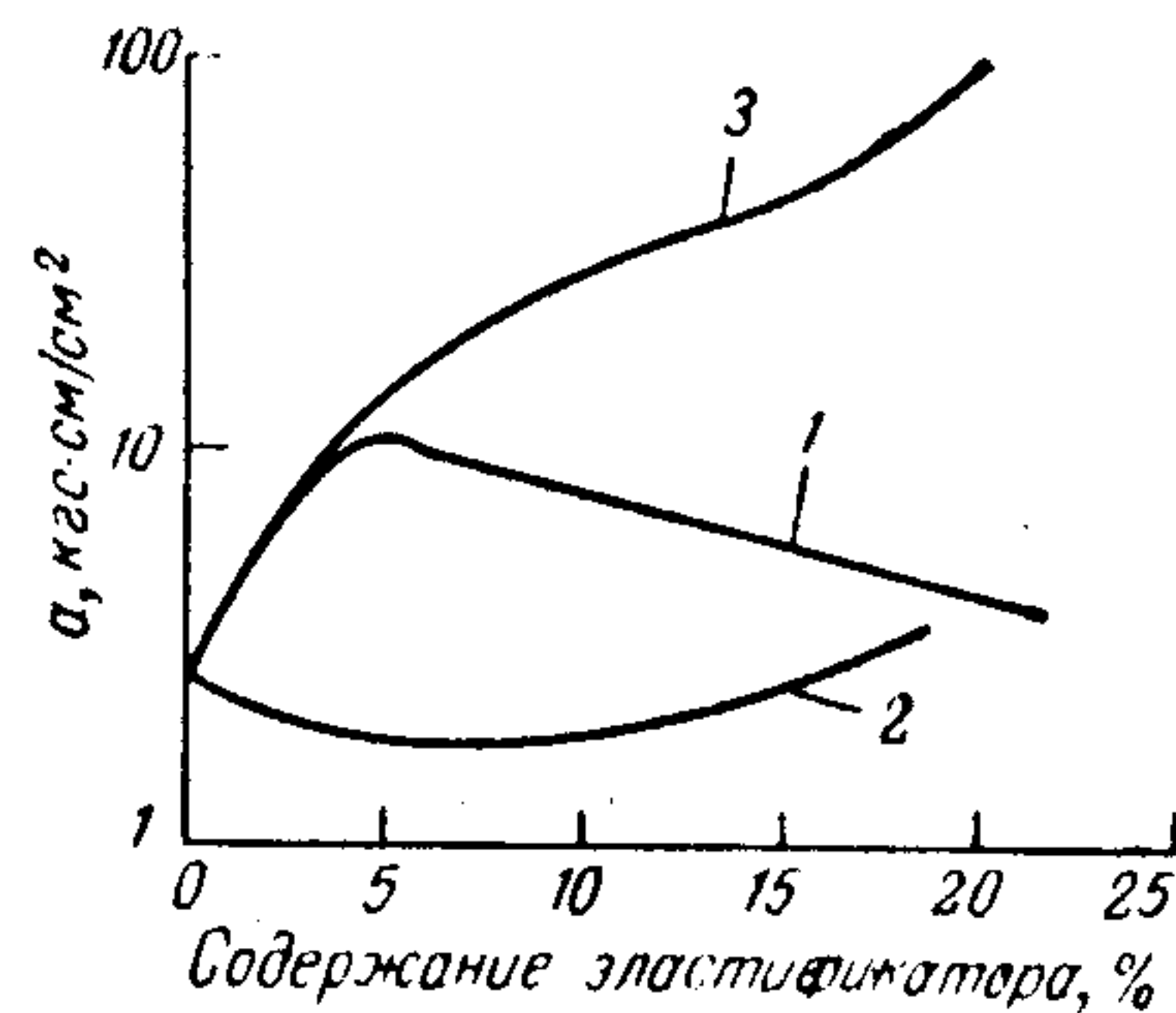


Рис. IV.39. Зависимость ударной вязкости по Шарпи поливинилхлорида от содержания эластификаторов [62]:

— *цис*-полибутадиен и бутадиен-стирольный каучук (полностью термодинамически несовместимые с ПВХ каучуки); 2 — СКН-40 (полностью совместимый с ПВХ каучук); 3 — СКН-20 (частично совместимый с ПВХ каучук).

(рис. IV.38, б) и обуславливает разброс стандартных показателей ударной вязкости и их особую чувствительность к условиям испытаний. Эластифицированием поливинилхлорида удается сместить перегиб на кривой ударной вязкости — температура в сторону значительно более низких температур и стабилизировать высокие показатели его ударной вязкости в обычных условиях эксплуатации, а также резко снизить его чувствительность к концентраторам напряжений.

Эластифицировать поливинилхлорид на стадии его синтеза трудно, поэтому обычно его эластифицируют механическим смешением с эластомерами в расплаве. Смешение проводят на вальцах или в смесителях закрытого типа, например в смесителях Бэнбери. Для предотвращения термодеструкции материала процесс проводят в присутствии термостабилизаторов. Решающее влияние на эластифицирующий эффект оказывают термодинамическая совместимость компонентов и условия смешения.

Большинство эластомеров, являющихся неполярными, термодинамически несовместимы с полярным поливинилхлоридом [5]. Введение полярных групп в звенья эластомеров повышает их совместимость. Поэтому для эластифицирования поливинилхлорида используют полярные эластомеры — бутадиен-акрилонитрильные каучуки (СКН) с различным содержанием акрилонитрила, хлорированный полиэтилен, хлорированные сополимеры этилена с пропиленом и винилацетатом различной степени хлорирования.

Приведенные на рис. IV.39—IV.41 данные об ударной вязкости и некоторых других свойствах механических смесей ПВХ с термодинамически несовместимыми (*цис*-полибутадиен, бутадиен-стирольный каучук), с ограниченно совместимыми (СКН с 15, 20 и 30% акрилонитрила) и полностью совместимыми (СКН с 40% акрилонитрила) [89] эластомерами показывают, что эластифицирующий эффект наблюдается только в поливинилхлориде, эластифицированном ограниченно совместимыми с ним эластомерами. Именно в этом случае достигается возрастание ударной вязкости при $T > T_g$ эластомера (рис. IV.39, кривая 3; рис. IV.40, кривые 4—6) при сравнительно малом снижении предела текучести и относительного удлинения при разрыве (рис. IV.41, кривые 3 и 3').

Если эластомер полностью растворим в поливинилхлориде, то он оказывает типичный пластифицирующий эффект — незначительно

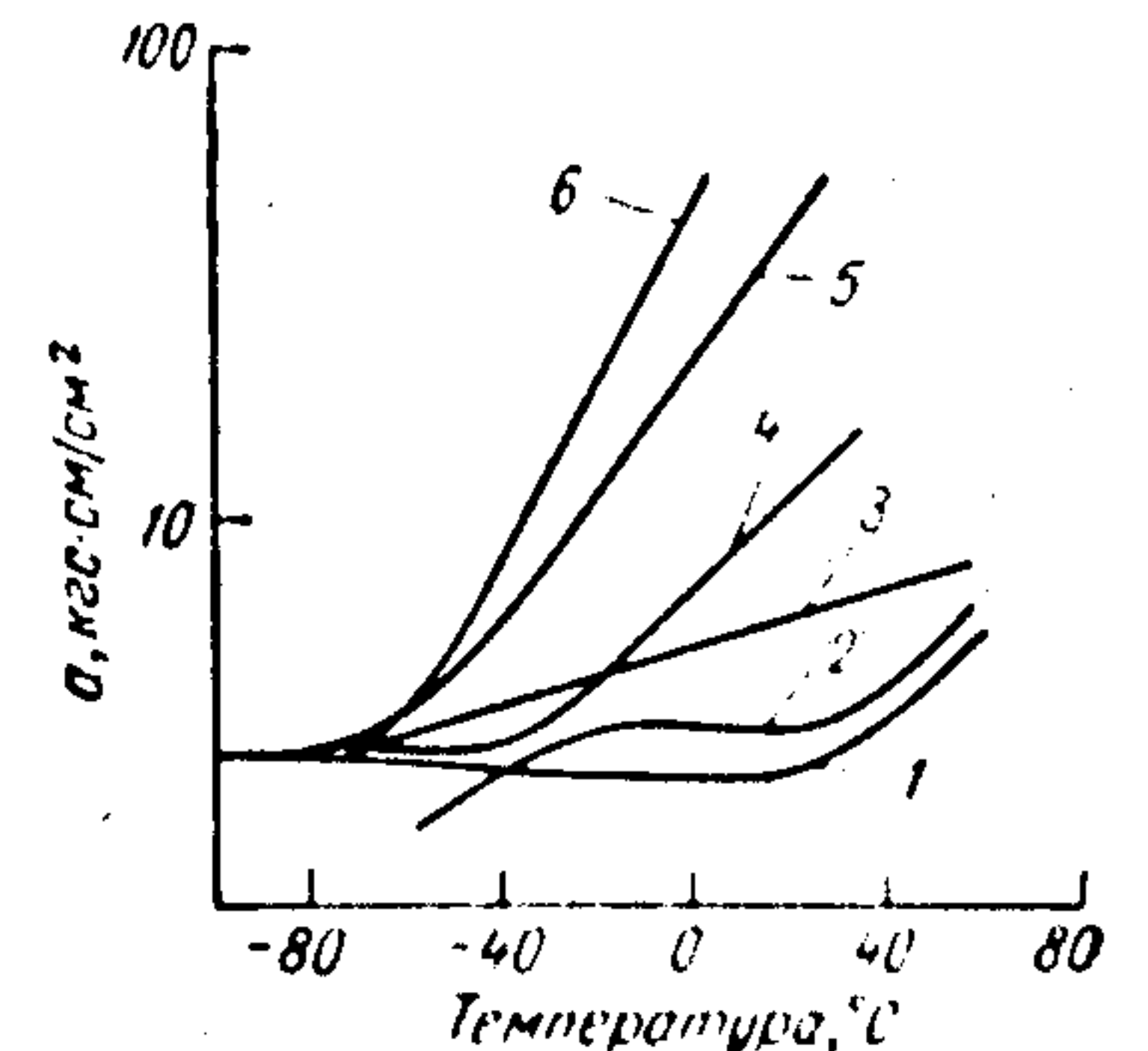


Рис. IV.40. Температурная зависимость ударной вязкости по Шарпи жесткого поливинилхлорида (1) и пластифицированного СКН-40 (2), *цис*-полибутадиеном (3), СКН-30 (4), СКН-20 (5) и СКН-15 (6) (соотношение ПВХ : каучук 100 : 15) [62].

возрастает ударная вязкость (рис. IV.39 и IV.30, кривые 2), резко снижается температура стеклования и предел текучести и столь же резко возрастает относительное удлинение при разрыве поливинилхлорида (рис. IV.41, кривые 2 и 2'; рис. IV.42). В области низких концентраций растворимый эластомер, например каучук СКН-40, может проявлять себя как «антипластификатор» поливинилхлорида — увеличивать жесткость и снижать ударную вязкость (рис. IV.39, кривая 2) [62, 88, 91]. По-видимому, возникновение полярного взаимодействия нитрильных групп с атомами хлора создает условия для более плотной упаковки макромолекул поливинилхлорида, и этот эффект оказывается преобладающим над обычным эффектом пластификации [88, с. 130]. С увеличением концентрации эластомера превалирует пластифицирующий эффект.

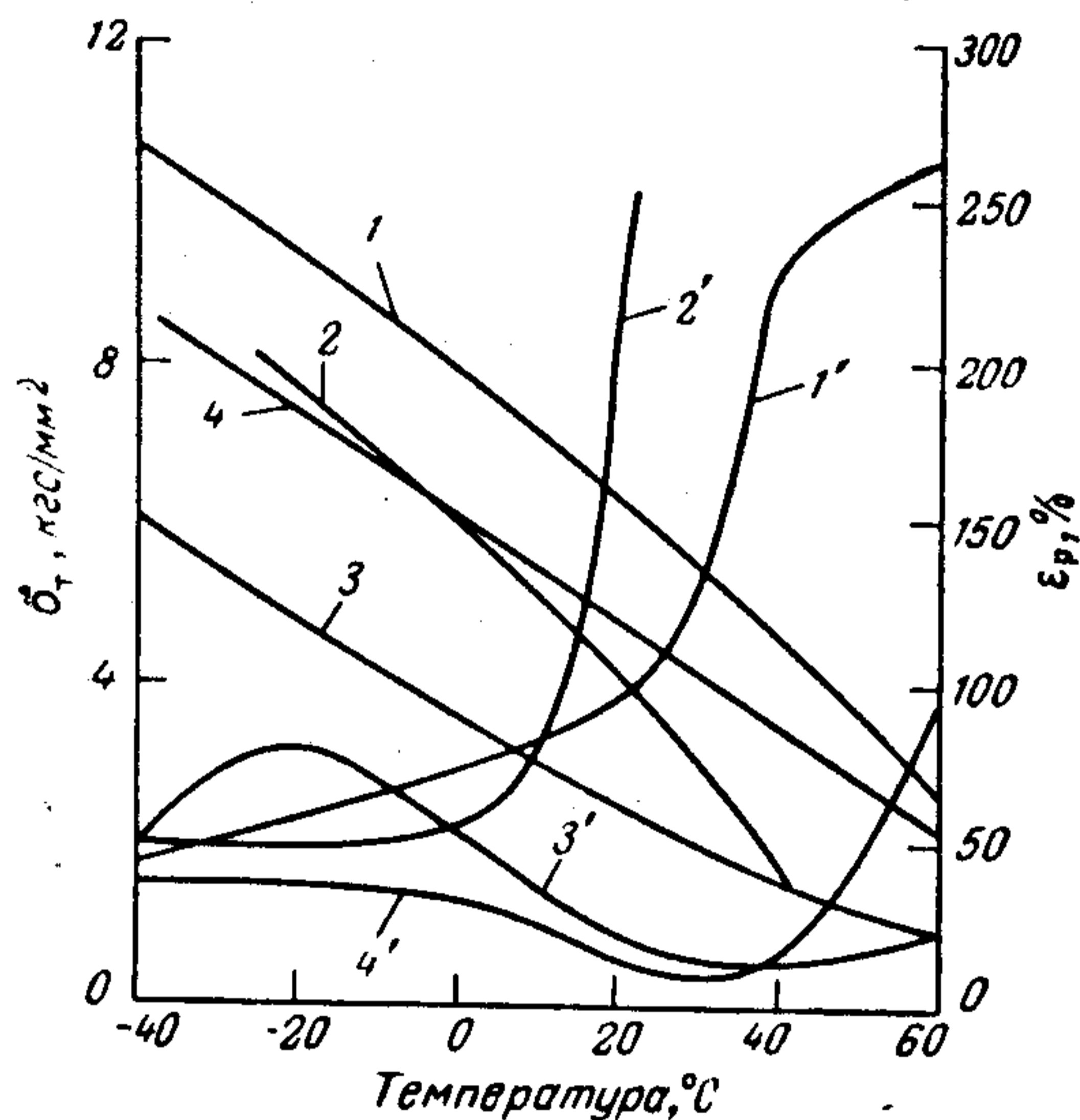


Рис. IV.41. Температурные зависимости предела текучести (1—4) и относительного удлинения при разрыве (1'—4') поливинилхлорида неэластифицированного (1, 1') и эластифицированного:

2, 2' — СКН-40 (100 : 10); 3, 3' — СКН-20 (100 : 15); 4, 4' — *цис*-полибутадиен (100 : 15) [62].

этиленом или сополимером этилена и пропилена различной степени хлорирования получают смеси с резко выраженной гетерогенностью (рис. IV.43 и IV.44) и заметным эластифицирующим эффектом (рис. IV.45 и IV.46) [62, 16, 92]. При этом характер распределения компонентов и свойства смесей резко зависят от способа и условий смешения. Зависимость модуля упругости ПВХ, эластифицированного хлорированным полиэтиленом, от состава (рис. IV.47) не подчиняется закономерностям, характерным для гетерофазной системы с жесткой непрерывной фазой и диспергированными в ней сферическими частицами эластичной фазы (уравнения Хашина и Маккензи). По-видимому, при этом образуются взаимо-

создает условия для более плотной упаковки макромолекул поливинилхлорида, и этот эффект оказывается преобладающим над обычным эффектом пластификации [88, с. 130]. С увеличением концентрации эластомера превалирует пластифицирующий эффект.

При полной несовместимости каучуков с поливинилхлоридом эластифицирующий эффект проявляется очень слабо и только при малых концентрациях эластификатора (рис. IV.39, кривая 1; рис. IV.40, кривая 3; рис. IV.41, кривые 4 и 4'), поскольку между такими компонентами невозможно прочное адгезионное взаимодействие.

При механическом смешении поливинилхлорида с хлорированным поли-

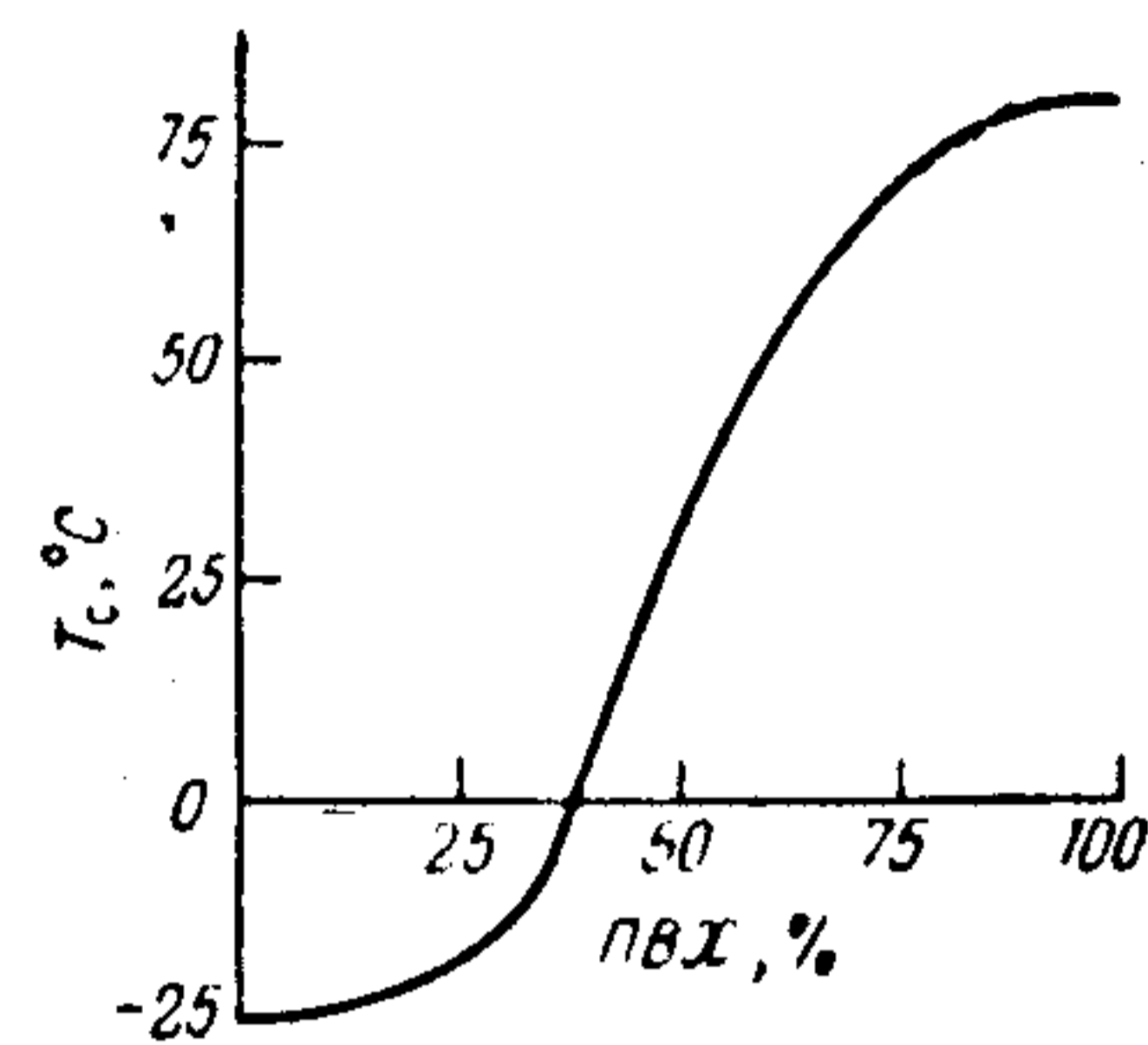


Рис. IV.42. Зависимость температуры стеклования термодинамически совместимой смеси поливинилхлорид — СКН-40 от концентрации поливинилхлорида [59].

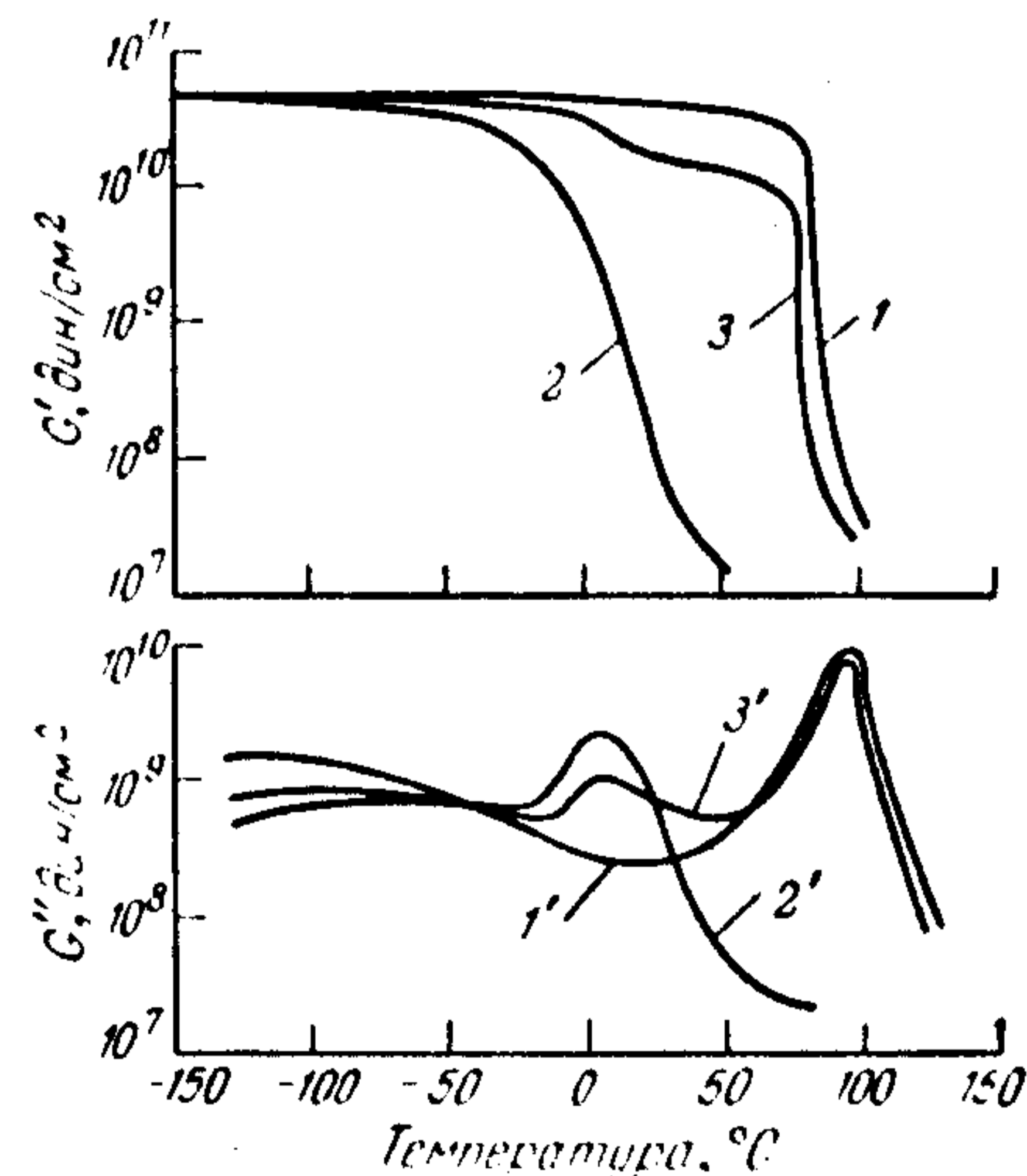


Рис. IV.44. Температурные зависимости модуля упругости (1—3) и модуля потерь (1'—3') поливинилхлорида (1), хлорированного полиэтилена (42% хлора) (2) и их смеси (50 : 50) (3) [16].

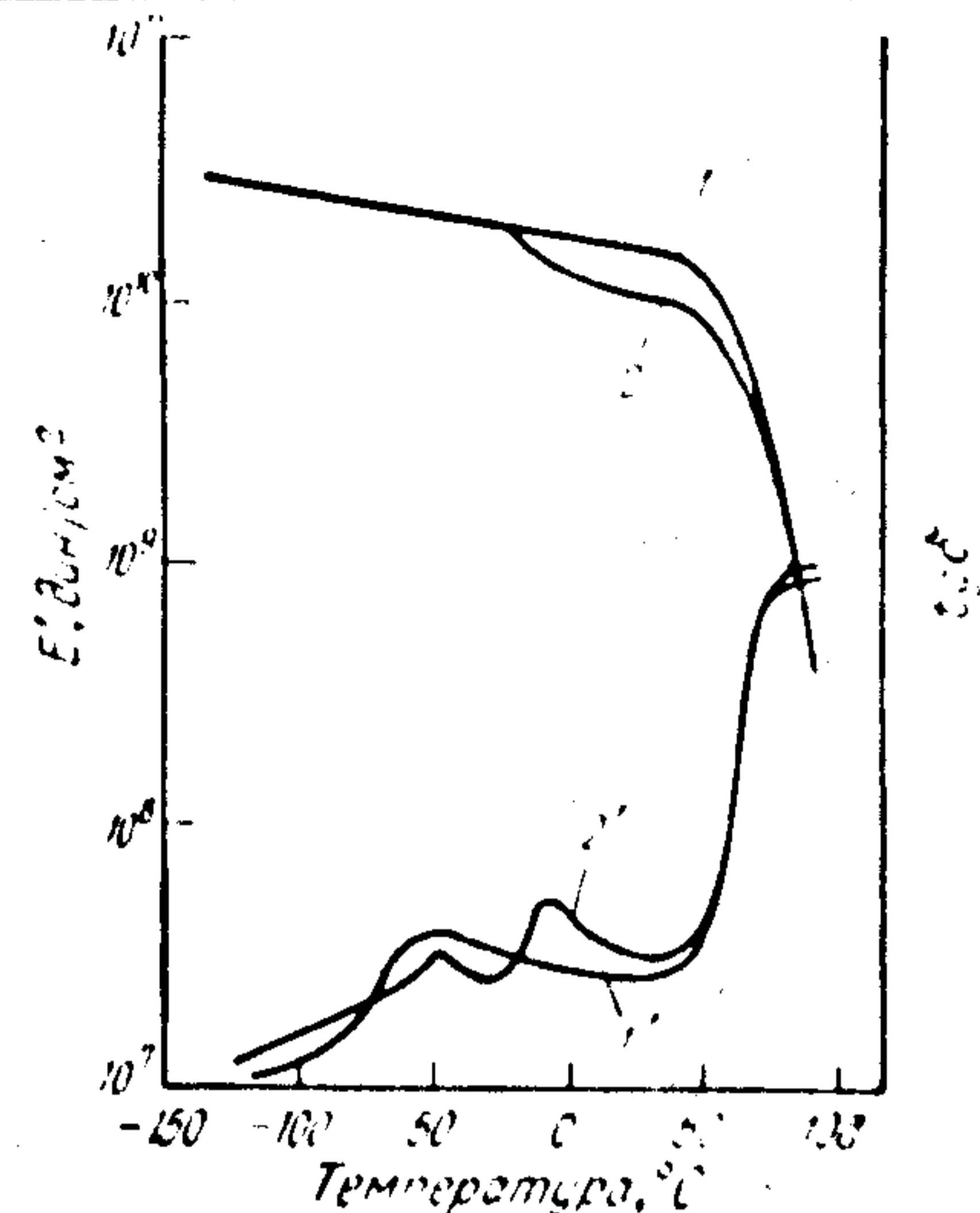


Рис. IV.43. Температурные зависимости модуля упругости (1, 2) и показатели механических потерь (1', 2'), полученные динамическим методом для поливинилхлорида (1, 1') и смеси поливинилхлорида с 20% хлорированного полиэтилена (30% хлора) (2, 2') [89].

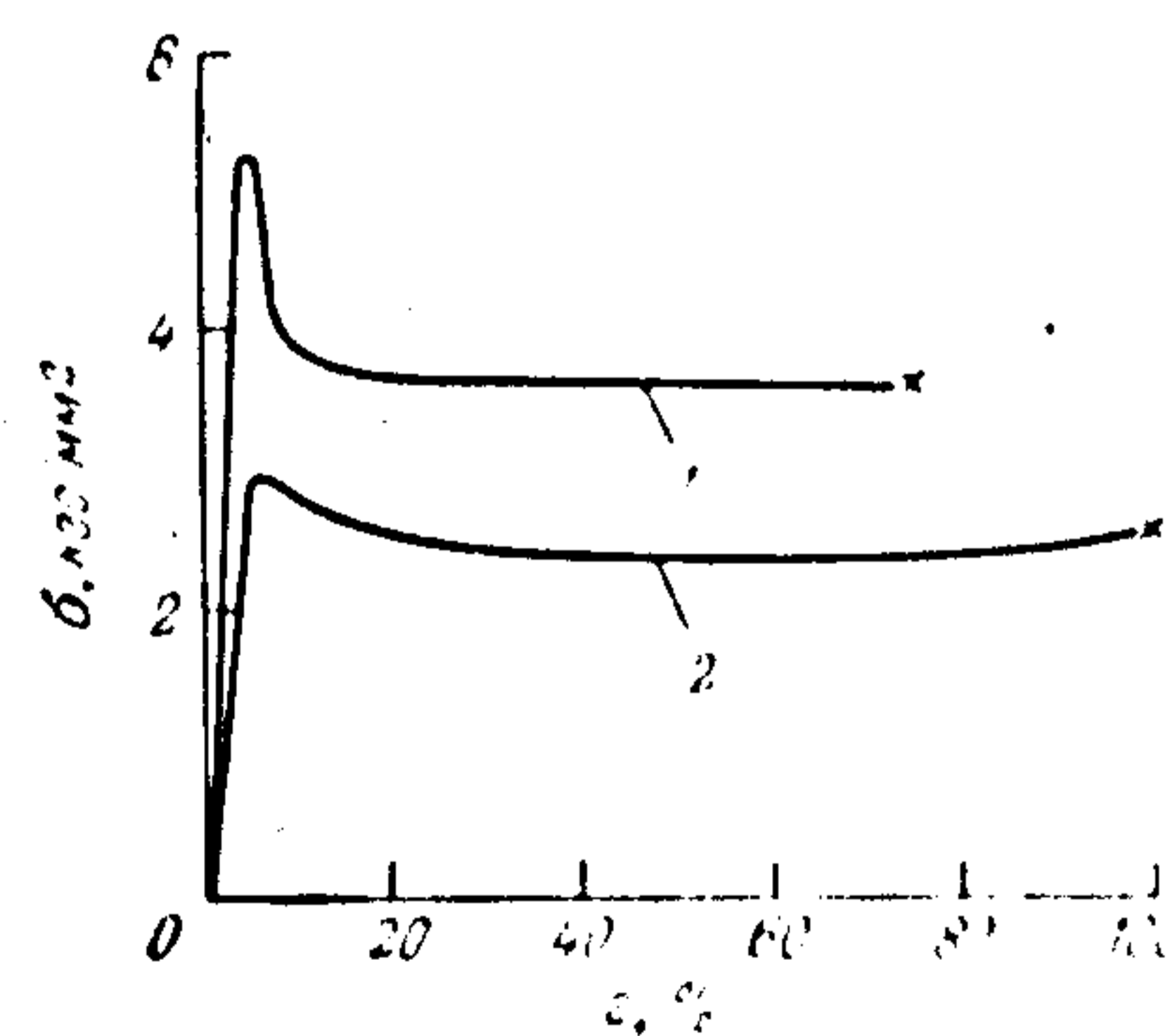


Рис. IV.45. Кривые σ — ϵ поливинилхлорида (1) и его смеси с 20% хлорированного полиэтилена (36% хлора) (2) [92].

проходящие структуры, в которых ни один из компонентов не создает четко выраженную непрерывную фазу [16]. В механических смесях поливинилхлорида с блок-сополимерами, сочетающими в своей структуре блоки звеньев эластичного и термопластичного полимеров, например с блок-сополимерами бутадиена и стирола [93], эластифицирующий эффект проявляется сравнительно слабо и резко зависит от способа и условий смешения компонентов.

Таким образом, механическим смешением в расплаве поливинилхлорида с эластомерами не удается достигнуть ярко выраженного и воспроизводимого эффекта эластификации. Это объясняется трудностью выполнения

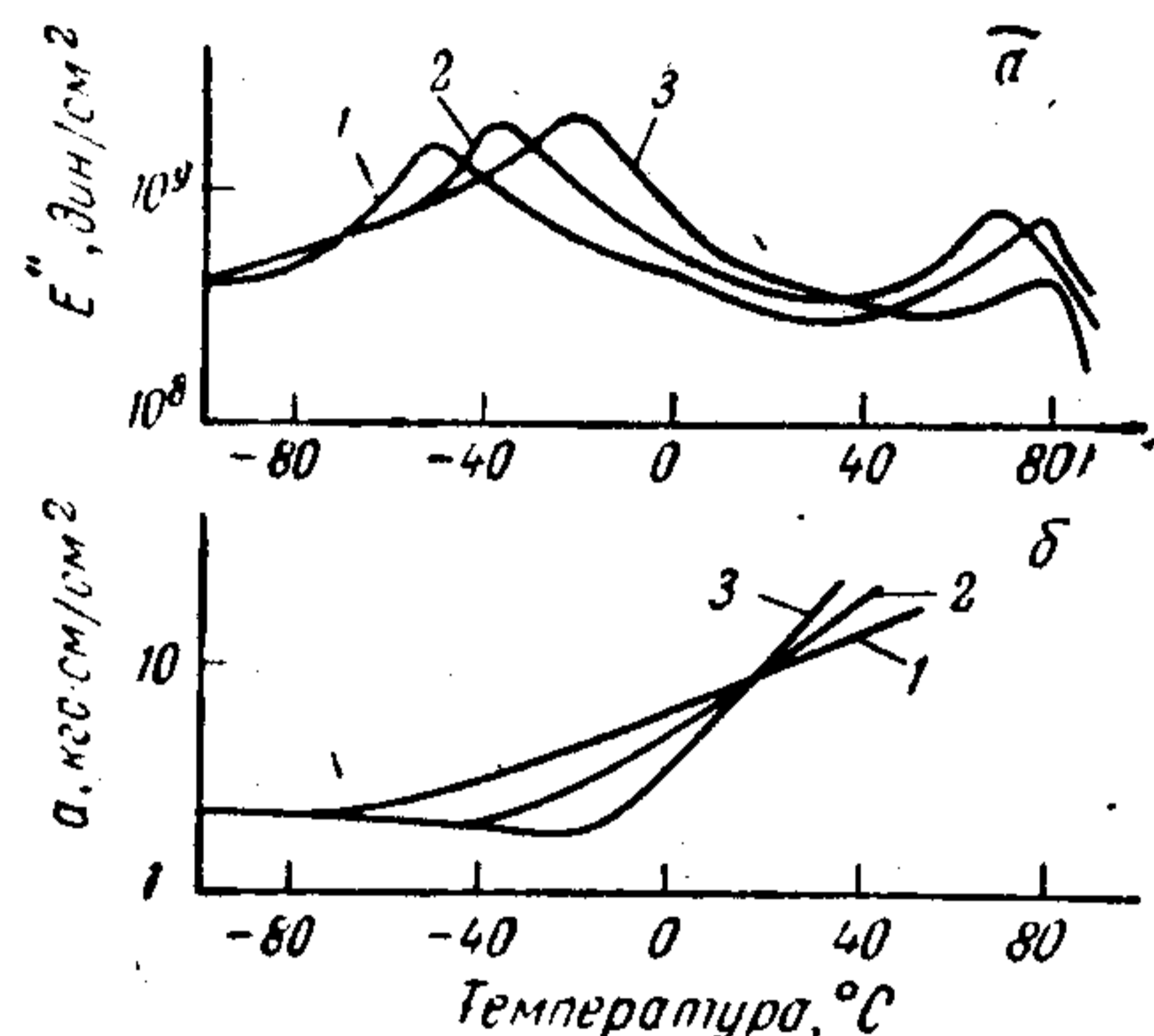


Рис. IV.46. Температурные зависимости модуля потерь (а) и ударной вязкости по Шарпи (б) смесей поливинилхлорида с этилстирольным каучуком, не содержащим хлора (1) и содержащим 8% (2) и 22% хлора (3) [62].

при механическом смешении важнейших условий, необходимых для проявления максимального эластифицирующего эффекта — достижения правильной формы и оптимальных размеров частиц эластичной фазы и их высокой прочности.

Распределение компонентов при механическом смешении решающим образом определяется соотношением вязкостей компонентов. Компонент с большей вязкостью независимо от его объемной доли обычно образует непрерывную фазу [16]. Достигнутое при определенных условиях смешения распределение компонентов фиксируется при застекловывании термопластичного полимера и в процессе формирования материала может изменяться, обуславливая резкие колебания свойств эластифицированного термопласта.

Наибольший эффект эластификации ПВХ, как и в случае

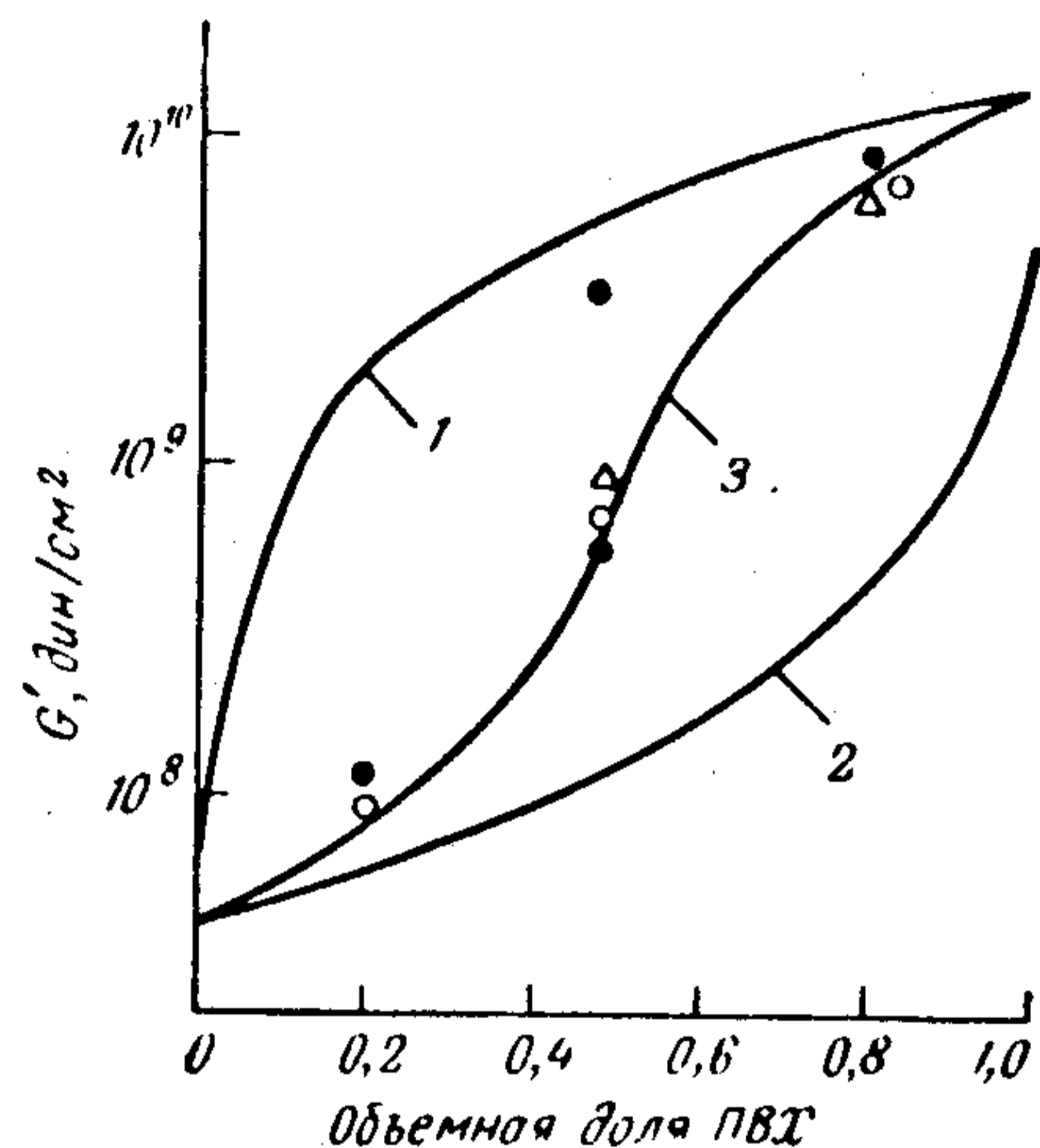


Рис. IV.47. Зависимость модуля упругости смеси поливинилхлорид — хлорированный полиэтилен (42% хлора) от объемной доли поливинилхлорида [16]:

1, 2 — кривые, рассчитанные по уравнению Кернера (1 — непрерывная фаза поливинилхлорид, 2 — непрерывная фаза хлорированный полиэтилен); 3 — кривая, рассчитанная для взаимопроникающей модели; ●, ○, △ — экспериментальные точки для поливинилхлорида низкого молекулярного веса (●), среднего (○) и высокого (△).

полимеров и сополимеров стирола, метилметакрилата и акрилонитрила, достигается при использовании эластификатора в виде латексных вулканизованных частиц с привитыми к ним цепями термопластичного полимера, совместимого с ПВХ [94—96]. Лучшее всего было бы прививать винилхлорид на латексе эластомера [94—96]. Однако синтез блок- или привитых сополимеров поливинилхлорида и эластомеров сопряжен со значительными трудностями.

Полиметилметакрилат и некоторые сополимеры метилметакрилата принадлежат к числу немногих полимеров, образующих с поливинилхлоридом термодинамически совместимые смеси [5, 89—91, 16, 92—100]. Поэтому привитые и блок-сополимеры полиметилметакрилата с каучуками являются очень эффективными эластификаторами поливинилхлорида [97—99]. Блоки привитого полимера или сополимера метилметакрилата совмещаются с поливинилхлоридом, что обуславливает высокую прочность сцепления частиц эластичной фазы с матрицей, а их предварительная вулканизация стабилизирует размер и форму частиц и повышает их прочность. Чаще всего для эластификации ПВХ используют привитые сополимеры полиметилметакрилата на предварительно вулканизованных частицах латексов бутадиен-

стирольного или бутадиен-акрилонитрильного каучуков — МБС-эластификаторы. Их получают эмульсионной полимеризацией метилметакрилата или его смесей с другими мономерами в присутствии латекса каучуков. Эмульсию эластификатора обычно смешивают с суспензией ПВХ и проводят затем сокоагуляцию и сплавление в смесителях закрытого типа. В смесь добавляют термостабилизаторы, смазки и незначительное количество пластификатора (до 3%).

На рис. IV.48 представлены зависимости динамического модуля упругости и показателя механических потерь ПВХ и его смеси с эластификатором МБС. На кривых четко проявляется температура стеклования эластичной фазы в области -50°C . При содержании эластификатора 10—20% наблюдается резко выраженный эффект эластификации — ударная вязкость при комнатной температуре возрастает более чем в 20 раз при незначительном снижении модуля упругости и разрушающего напряжения (рис. IV.49). Изучение температурных зависимостей механических свойств (рис. IV.50—IV.52) и характера изменения плотности и светопрозрачности

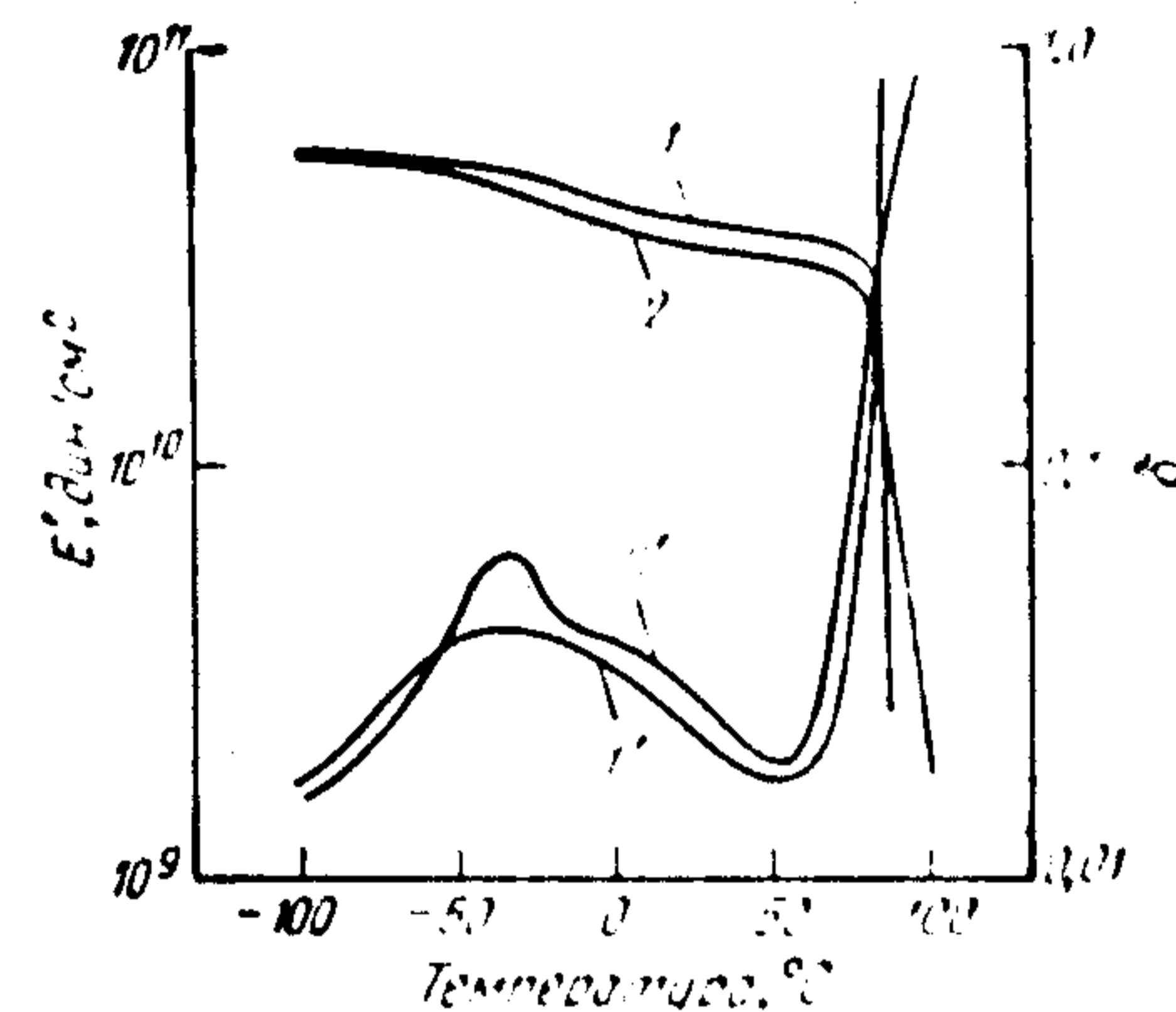


Рис. IV.48. Температурные зависимости динамического модуля упругости (1, 2) и показателя механических потерь (1', 2') поливинилхлорида, неластифицированного (1, 1') и эластифицированного сополимером МБС (2, 2') [62].

в процессе деформирования (рис. IV.53) поливинилхлорида, неэластифицированного и эластифицированного сополимером МБС, показано, что механизм эластифицирования поливинилхлорида довольно существенно отличается от механизма эластифицирования полимеров и сополимеров

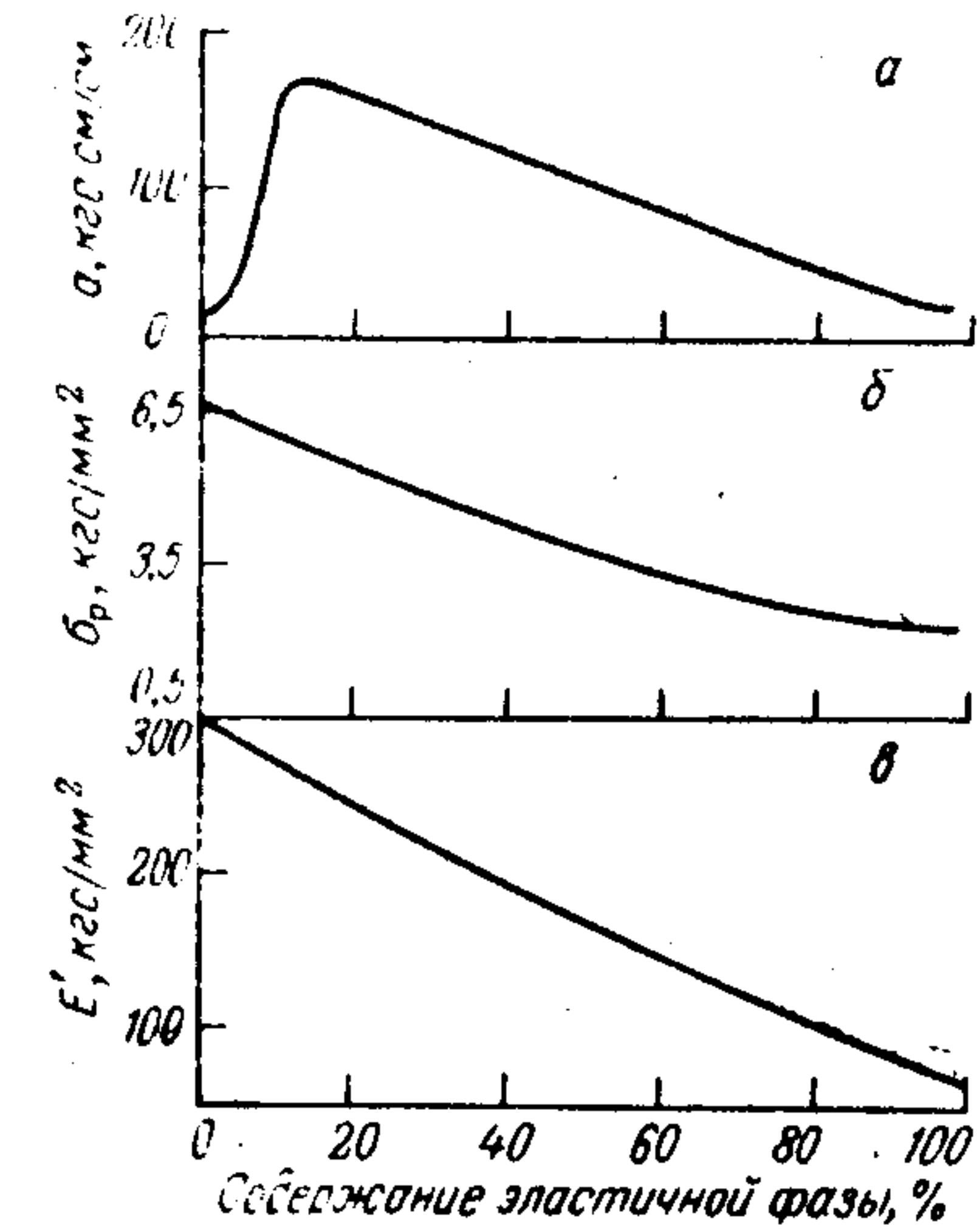


Рис. IV.49. Зависимость ударной вязкости по Изоду (а), разрушающего напряжения при растяжении (б) и модуля упругости (а) поливинилхлорида от содержания сополимера МБС [98].

стирола и метилметакрилата [98]. Эффект эластифицирования поливинилхлорида сказывается главным образом на пределе текучести, который наступает при более низких температурах, т. е. снижается температура хрупкости. Очень четко это видно на рис. IV.52, на котором кривые температурной зависимости ударной вязкости и предела текучести эластифицированного и неэластифицированного поливинилхлорида практически накладываются друг на друга при их смещении вдоль оси температур.

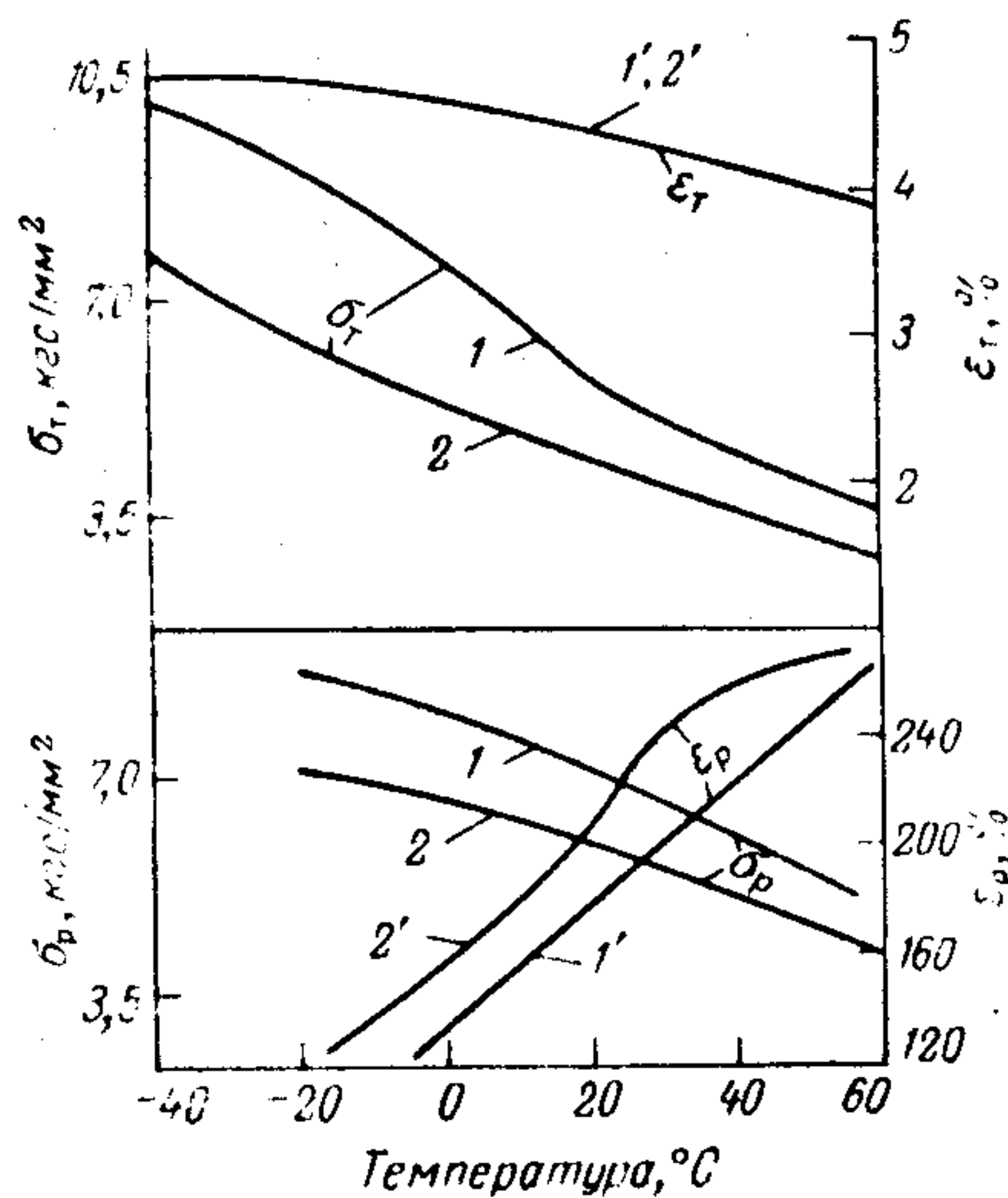


Рис. IV.51. Температурные зависимости механических свойств поливинилхлорида, неэластифицированного (1, 1') и эластифицированного сополимером МБС (2, 2') [98].

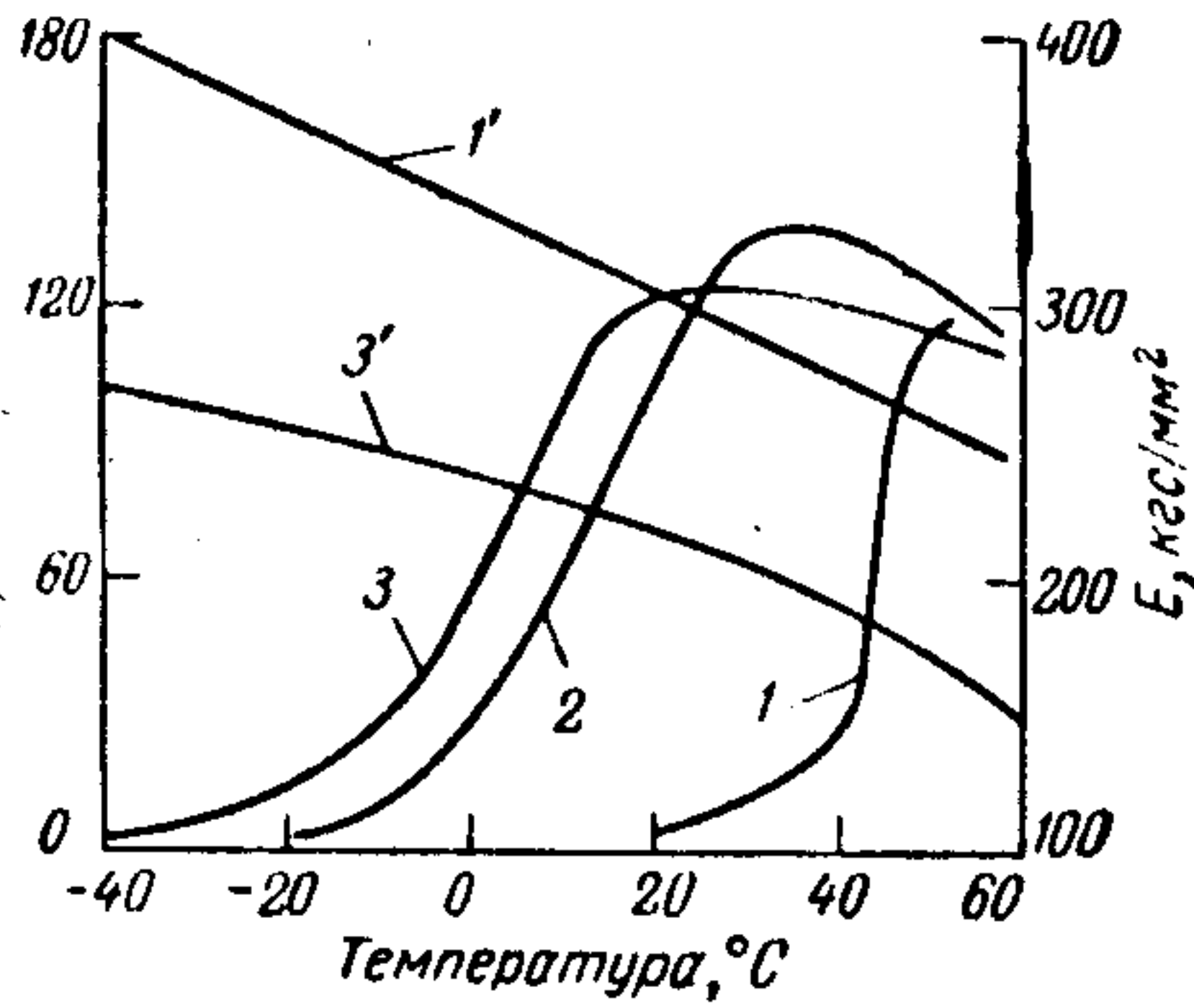


Рис. IV.50. Температурные зависимости ударной вязкости по Изоду (1—3) и модуля упругости (1', 3') жесткого поливинилхлорида (1, 1') и эластифицированного сополимером МБС; соотношение ПВХ : МБС составляет 90 : 10 (2) и 80 : 20 (3, 3') [98].

Рис. IV.51. Температурные зависимости механических свойств поливинилхлорида, неэластифицированного (1, 1') и эластифицированного сополимером МБС (2, 2') [98].

Такой механизм эластифицирования обусловлен тем, что частицы эластичной фазы способствуют развитию локальных вынужденно-эластических деформаций в поливинилхлориде, вызывающих поглощение большого количества энергии, без существенного снижения жесткости, теплоустойкости и разрушающего напряжения. Образование «трещин серебра» (крейзов) при разрушении эластифицированного поливинилхлорида не наблюдается [98].

При эластифицировании поливинилхлорида сополимерами МБС удается получать ударопрочные пластики со

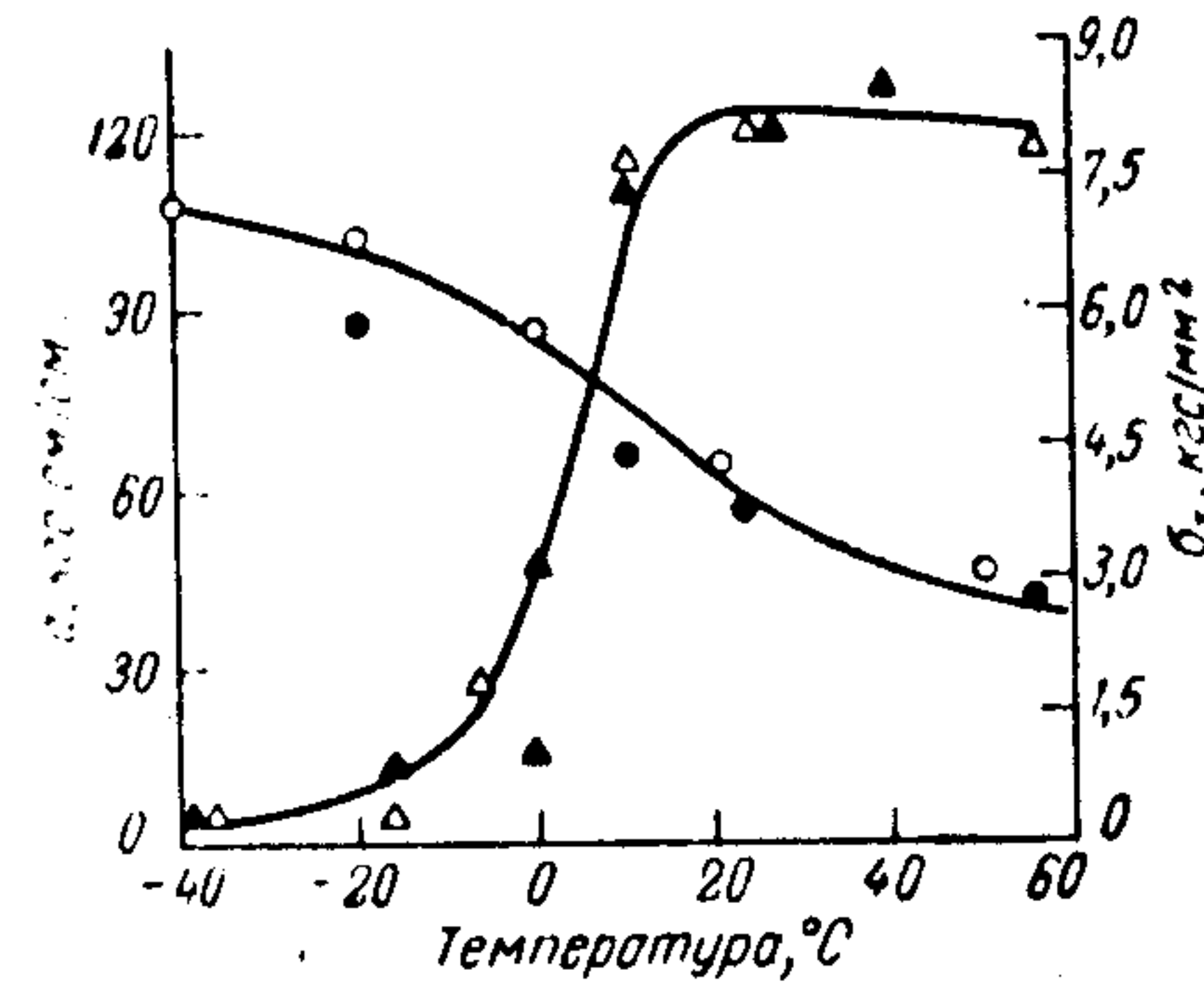


Рис. IV.52. Температурная зависимость ударной вязкости по Изоду (Δ, ▲) и предела текучести (●, ○) поливинилхлорида, эластифицированного сополимером МБС (80 : 20) — реальная кривая (●, ▲) и неэластифицированного — результаты смещены на 40 °C в сторону низких температур (○, Δ) [98].

светопропускаемостью, равной 84—85% (светопропускаемость суспензионного поливинилхлорида 87%) [97]. Для этого регулируют состав эластификатора, стараясь сблизить его коэффициент преломления с коэффициентом преломления поливинилхлорида в заданном интервале температур, или уменьшают размер частиц эластичной фазы ниже длины волны видимого света. Приведенные ниже данные [97] показывают, что сближение коэффициентов преломления жесткой и эластичной фаз значительно более эффективно, чем уменьшение размера частиц:

Диаметр частиц эластичной фазы, Å	Совпадение в коэффициентах преломления фаз	Оптическая прозрачность светопропускание, %	дымчатость, %
1600	Плохое	65	23
1000	»	70	14
1600	Хорошее	85	4
1000	»	84	3,5

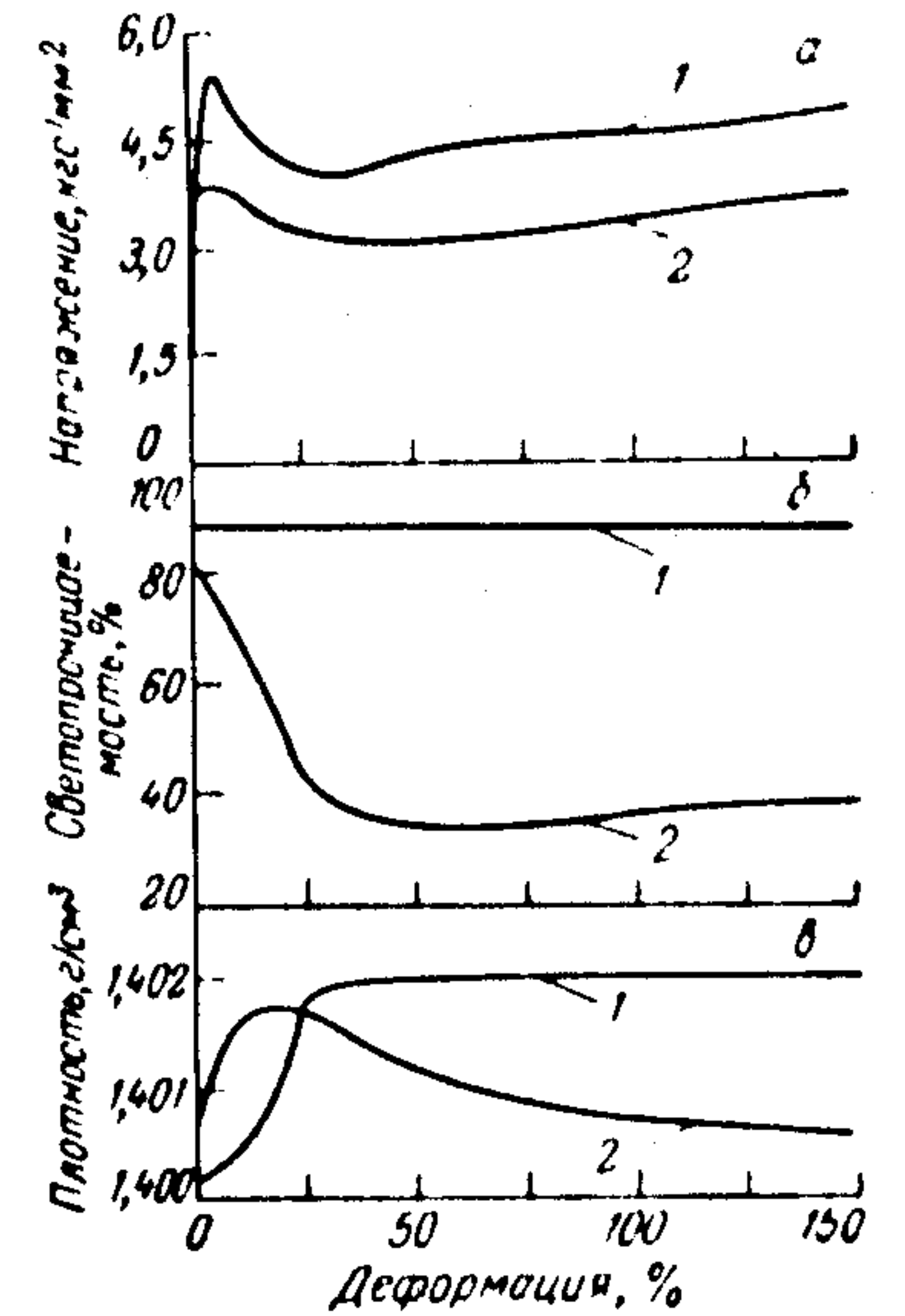


Рис. IV.53. Зависимость напряжения (а), светопропускания (б) и плотности (а) от степени растяжения поливинилхлорида, неэластифицированного (1) и эластифицированного сополимером МБС (2) [98].

светопропускаемостью, равной 84—85% (светопропускаемость суспензионного поливинилхлорида 87%) [97].

Уменьшение диаметра частиц эластичной фазы также оптимального снижает эффект эластифицирования. Поскольку коэффициенты преломления полимеров чувствительны к изменению температуры или введению других компонентов (стабилизаторов, смазок, пластификаторов), трудно добиться прозрачности эластифицированного поливинилхлорида, регулируя только структуру жесткой и эластичной фаз. Для достижения максимально возможной прозрачности эластифицированного поливинилхлорида с сохранением оптимальных свойств в материал вводят небольшое количество так называемых регуляторов прозрачности, т. е. веществ, растворимых в ПВХ или в эластификаторе и заметно снижающих или повышающих коэффициент преломления соответствующей фазы, приближая его к коэффициенту преломления другой фазы [97].

В производстве ударопрочного ПВХ наряду с эластификаторами типа МБС используют эластификаторы АБС, получаемые полимеризацией стирола и акрилонитрила в присутствии латекса каучука с предварительно вулканизованными частицами. Эластифицирующий эффект столь же велик и не сопровождается существенным снижением жесткости, теплостойкости и статической прочности поливинилхлорида [99]:

ПВХ	Эластифицированный ПВХ (6 вес. ч. АБС на 100 вес. ч. ПВХ)
Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см . . .	3,6 108
Предел текучести при растяжении, кгс/мм ²	4,9 4,2
Относительное удлинение при пределе текучести, %	2,8 2,8
Модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²	314 273
Твердость по Роквеллу	115 110
Теплостойкость, С (двухпорный изгиб, нагрузка 18,5 кгс/см ²)	75 71

Примечание. В ПВХ помимо стабилизаторов (5%) и смазок (0,5%) вводился полимерный пластификатор — акриловый сополимер (3 вес. ч.).

Эластифицирование гетероцепных стеклообразных полимеров

Гетероцепные термопластичные полимеры с низкой степенью кристалличности, эксплуатируемые при $T \ll T_c$ (простые и сложные ароматические полиэферы — поликарбонаты, полифениленоксиды, полисульфоны, полиарилаты), в условиях эксплуатации обладают значительно более высокой ударной вязкостью, чем карбоцепные полимеры этой же группы — полистирол, полиметилметакрилат, поливинилхлорид и их сополимеры (см. табл. I.5 на стр. 41). Это объясняется остаточной гибкостью основной цепи полимеров при $T < T_c$, следствием которой являются заметные релаксационные переходы при $T \ll T_c$ [101—102]. Остаточная гибкость цепей этих полимеров обуславливает возможность развития в них пластических

или вынужденно-эластических деформаций, что сопровождается поглощением энергии. С понижением температуры и при наличии концентраторов напряжений ударная вязкость таких полимеров резко падает. Для повышения ударной вязкости с надрезом при сохранении жесткости, теплостойкости и статической прочности перечисленные полимеры также пытаются совмещать с эластомерами. При введении в поликарбонат до 10% частично совмещающегося с ним бутилкаучука ударная вязкость с надрезом возрастает с 83 до 319 кгс·см/см [103, 104]. Эластифицирование каучуками, несовместимыми с данным термопластом, например цис-бутадиеном, в случае ПК приводит к ухудшению свойств термопласта, а в случае полиарилата — к некоторому повышению прочности [105, 106]. В промышленности для повышения ударной вязкости в поликарбонат вводят до 50% привитого сополимера АБС [104], а в полифениленоксид — ударопрочного полистирола [107]. При этом достигается также и значительное улучшение технологических свойств.

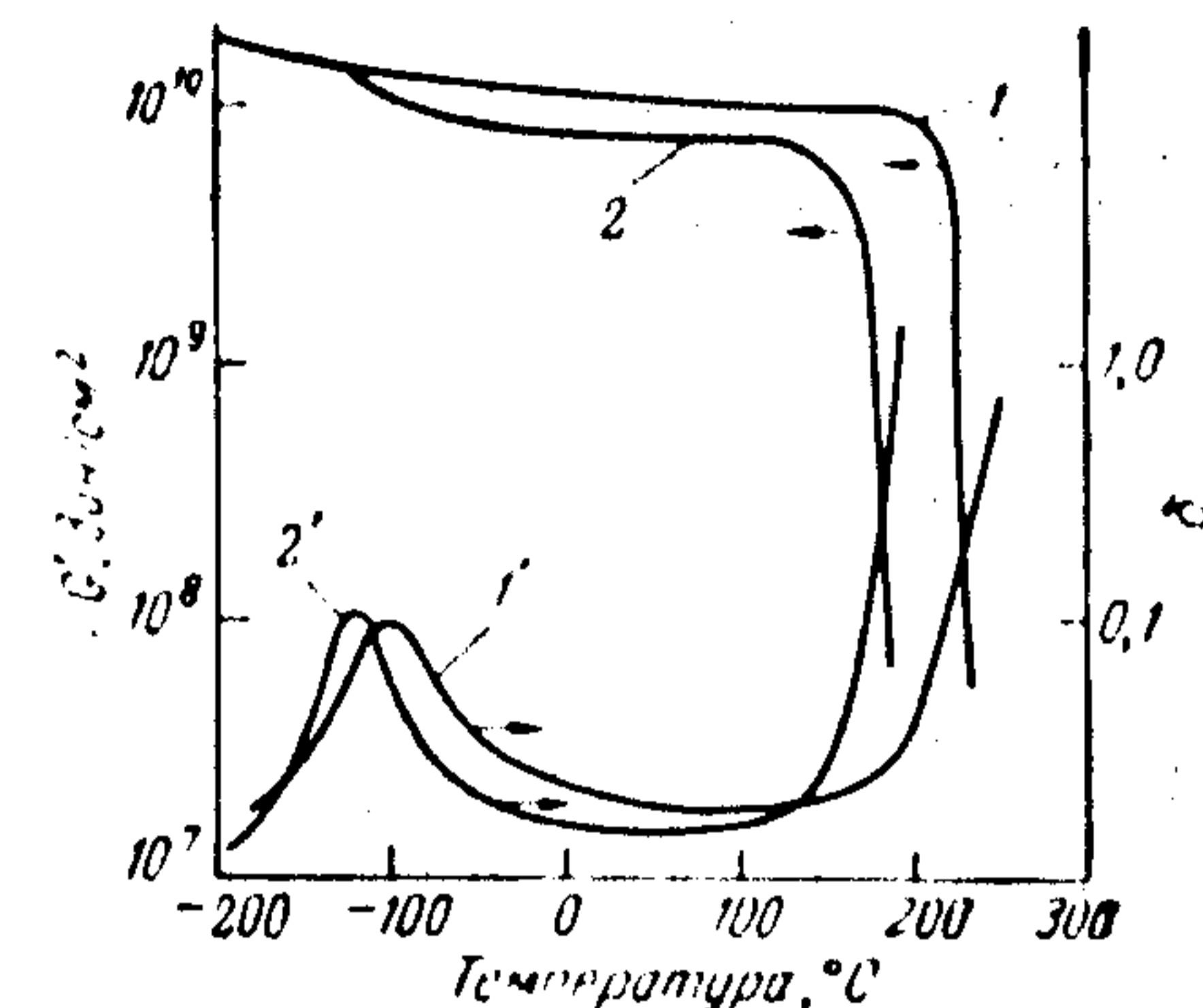


Рис. IV.54. Температурная зависимость динамического модуля упругости (1, 2) и показателя механических потерь (1', 2'). ПК (1, 1') [35] и блок-сополимер ПК и ПДМСО с молекулярным весом блоков 6600 и 1700 и объемным соотношением 76 : 24 (2, 2') [110].

Перспективным является эластифицирование гетероцепных термопластов, перерабатываемых при высоких температурах (до 300 С и выше), кремнийорганическим каучуком — полидиметилсилоксаном (ПДМСО). Механические смеси его с термопластами вследствие полной несовместимости обладают очень низкими показателями физико-механических свойств. Если же получают блок-сополимеры на основе жесткого термопласта и полисилоксана — возникает четко выраженная структура эластифицированного термопласта [108—110]. На температурной зависимости динамических свойств таких сополимеров ясно проявляется существование гетерофазности [111, 112] (рис. IV.54). Регулированием соотношения и молекулярного веса блоков ПДМСО удается в широком интервале изменять свойства этих материалов. Блок-сополимеры используют также для стабилизации механических смесей термопласта с ПДМСО.

ЛИТЕРАТУРА

- Кулезнев В. И. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина и В. И. Кулезнева. М., «Химия», 1974, с. 40—60.
- Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Cornell Univ. Press, Ithaca, New-York, 1953. 672 p.

3. Струминский Г. В., Слонимский Г. Л., ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1941.
4. Rosen S., Polymer Eng. a. Sci., 1967, v. 7, p. 115—123.
5. Krause S., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., 1972, C, v. 7, p. 251—314.
6. Fuchs O., Angew. makromol. Chem., 1969, Bd. 6, S. 79—88.
7. Gesner B. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 10. Ed. by board H. Mark e. a. New-York, Interscience Publ., 1969, p. 694—709.
8. Bohn L., Kolloid Z., 1966, Bd. 213, S. 55—62; Rubb. Chem. Techn., 1969, v. 41, p. 495—510.
9. Schneider B., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, p. 3175—3185.
10. Pazonyi T., Dimitrov M., Rubb. Chem. Techn., 1967, v. 40, p. 1119—1131.
11. Shaw M., J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, p. 449—472.
12. Yu A., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 2—23.
13. Molau G., J. Polymer Sci., 1965, A, v. 3, p. 1276—1281.
14. Block and Graft Copolymers. Ed. by J. Burke, V. Weiss. Syracuse, New York, 1973. 338 p.
15. Баттерд Г., Трегер Д. Свойства привитых и блок-сополимеров. Пер. с англ. Под ред. А. Г. Сироты. М., «Химия», 1970. 215 с.
16. Work J., Polymer Eng. a. Sci., 1973, v. 13 (1), p. 46—52.
17. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., «Химия», 1971. 361 с.
18. Еремина Е. И. и др., Пласт. массы, 1968, № 8, с. 3—5; 1971, № 1, с. 7—9; 1973, № 12, с. 41—43.
19. Еремина Е. И., Безбородко Г. Л., Колесников Г. С., Высокомол. соед., 1967, А, т. 9, с. 2450—2457; А, т. 10, с. 1456—1463.
20. Allen G. e. a., «Polymer», 1973, v. 14, p. 597—600, 604—616.
21. Molau G., Keskkula H., Applied Polymer Symp., 1968, v. 7, p. 35—40.
22. Bohn L., Angew. makromol. Chem., 1973, Bd. 29/30, S. 25—46.
23. Каргин В. А., J. Polymer Sci., 1963, C, v. 1, p. 1601—1632.
24. Turley S., J. Polymer Sci., 1963. C., v. 1, p. 101—119.
25. Bohn L., «Kunststoffe», 1963, Bd. 53, S. 93—110.
26. Бартенев Г. М., Конгаров Г. С., Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1692—1701; Plaste u. Kautsch., 1965. Bd. 12, S. 395—405.
27. Keskkula H., Applied Polymer Symp., 1970, v. 15, p. 51—78.
28. Bohn L., Polymer Prepr., 1974, v. 15 (1), p. 323—328.
29. Stein D. e. a., Angew. makromol. Chem., 1974, Bd. 36, S. 89—100.
30. Волков Т. И. и др., Пласт. массы, 1974, № 3, с. 66—67.
31. Matsuo M., Polymer Eng. a. Sci., 1969, v. 9 (3), p. 197—205; 206—212.
32. Kato K. J., Polymer Sci., 1966, B, v. 4, p. 35—43; Polymer Eng. a. Sci., 1967, v. 7, p. 38—50.
33. Мак-Найт В., Сталдинг Д., Караж Ф. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина и В. Н. Кулезева. М., «Химия», 1974, с. 129—140.
34. Platzner N., Polymer Prepr., 1974, v. 15 (1), p. 28—31.
35. Kurz J., Woodbrey J., Ohta M., J. Polymer Sci., 1970, A-1, v. 8, p. 1169—1175.
36. Mayer G., Brittain J., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17 (9), p. 2715—2724.
37. Varentsen W., Heikens D., «Polymer», 1973, v. 14 (11), p. 579—583.
38. Varentsen W., Heikens D., Piet P., «Polymer», 1974, v. 15 (2), p. 119—122.
39. Ide F., Hasegawa A., J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18 (4), p. 963—974.
40. Locke S., Paul D., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, p. 2597—2617, 2791—2800.
41. Акутни М. С. и др., Пласт. массы, 1971, № 1, с. 36—42.

42. Ушакова О. Б. Кандидатская диссертация. МНТХТ, 1973.
43. Robertson R., Paul D., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, p. 2579—2595.
44. Jeze J. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 6. Ed. by board H. Mark e. a., New York, Interscience Publ., 1968, p. 275—329.
45. Keskkula H., J. Appl. Polymer Sci., 1967, 111, p. 2361.
46. Lancelly H., Mann J., Pogany G., In: Composite Materials. Ed. by L. Holliday. London—New York, 1966, p. 227—247.
47. Keskkula H., Frazer W., Appl. Polymer Symp., 1968, № 7, p. 1—2.
48. Amos J., Polymer Eng. a. Sci., 1974, v. 14, p. 1—11.
49. Schmitt J., J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 539—548.
50. Calwert W., Пат. США 3238275, 1966.
51. Holliday L. In: Composite materials. Ed. by L. Holliday. London—New York, 1966, p. 5—112.
52. Nielsen L., J. Composite Mater., 1967, v. 1, p. 100—119.
53. Kerner E., Proc. Physic. Soc., 1956, v. 693, p. 803—808.
54. Hashin Z., Shtrikman S., J. Mech. Physics Solids, 1963, v. 11, p. 127—132.
55. Mackenzie J., Proc. Phys. Soc., B, v. 63, p. 2—10.
56. Cigna G., J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 1781—1792.
57. Yemura S., Takayanagi M., J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, p. 113—120.
58. Strella S., Appl. Polymer Symp., 1968, № 7, p. 165—174.
59. Брагау С. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина и В. Н. Кулезева. М., «Химия», 1974, с. 141—157.
60. Kambour R., J. Appl. Polymer Symp., 1968, № 7, p. 215—236.
61. Бессонов М. Б., Кувшинский Е. В., ФТТ, 1961, т. 3, с. 1314—1320; 1961, т. 4, с. 1957—1965.
62. Matsuo M., Ueda A., Konda Y., Polymer Eng. a. Sci., 1970, v. 10, p. 253—260, 261—267.
63. Bucknall C., Smith R., «Polymer», 1965, v. 6, p. 437—445.
64. Boyer R., Polymer Eng. a. Sci., 1968, v. 8, p. 161—185.
65. Soam J., SPE Journ., 1973, v. 29, p. 58—63.
66. Стрелла С. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Под ред. Э. Бэра. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1967, с. 379—400.
67. Stabenow J., Haaf F., Angew. makromol. Chem., 1973, Bd. 29/30, S. 1—23.
68. Frazer W., Chem. Ind., 1966, v. 33, p. 1399—1422.
69. Baer M., J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, p. 1109—1123.
70. Modern Plastics Encyclopedia. New York, Plast Catalogue Corp., 1973—1974, v. 50, N 10A. 562 p.
71. Dash J., «Kunststoffe», 1967, Bd. 57, S. 328—338.
72. Deanin R., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 229—236.
73. Lander L., SPE Journ., 1964, v. 20, p. 621—628.
74. Mod. Plast., 1965, v. 42 (9), p. 43—45.
75. Bauer R., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 237—259.
76. Chem. Eng. News, 1965, August 16, p. 45—51.
77. Mooney M., Colloid Sci., 1951, v. 6, p. 163—169.
78. Keskkula E., J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 2, p. 289—297.
79. Malpass V., Appl. Polymer Symp., 1969, N 12, p. 267—281.
80. Grancio M., Polymer Eng. a. Sci., 1972, v. 12, p. 450—462.
81. Guiffria R., J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 1731—1741.
82. Turley S., Appl. Polymer Symp., 1968, № 7, p. 237—252.
83. Bergen R., Appl. Polymer Symp., 1968, № 7, p. 41—52.
84. Newman S., Polymer-Plast. Techn. a. Eng., 1973, v. 2 (1), p. 67—88.
85. Mann J., Williamson G. In: Physics of Glassy Polymers. Ed by R Haward, Appl. Sci. Publ., London, 1973. p. 454—503.

86. Получение и свойства поливинилхлорида. Под ред. Е. Н. Зильбермана. М., «Химия», 1968. 432 с.
87. Лосев Н. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М., «Химия», 1971. 615 с.
88. Перенечко И. П. Акустические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1973. 295 с.
89. Айвазов А. Б. и др., Высокомол. соед., 1970, Б, т. 12, с. 10—18.
90. Boyer R., Rubb. Chem. Technol., 1963, v. 36, p. 1303—1418.
91. Zakrzewsky G., «Polymer», 1973, v. 14 (8), p. 347—354.
92. Paul D., Locke C., Vinson C., Polymer Eng. a. Sci., 1973, v. 13, p. 202—215.
93. Патепалова С. В., Малышев Л. П., Савельев, Пласт. массы, 1973, № 3, с. 41—42.
94. Severini F., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 260—277.
95. Michel J., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 278—301.
96. Gaylord N., Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, p. 302—320.
97. Ryan C., Appl. Polymer Symp., 1970, N 15, p. 165—184.
98. Petrich R., Polymer Eng. a. Sci., 1973, v. 13, p. 248—255.
99. Boyer R. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, V. 14. Ed. by board H. Mark e. a. New York, Interscience Publ., 1969, p. 417—432.
100. Разинская И. П. и др., Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, с. 968—979; 1974, А, т. 16, с. 2524—2529.
101. Vincent V., «Polymer», 1974, v. 15 (2), p. 111—116.
102. Sacher E., J. Macromol. Sci., Phys., 1974, B, v. 9 (1), p. 163—167.
103. Stefan D. e. a., J. Macromol. Sci., Phys., 1970, B, v. 4, p. 853—861.
104. Stefan D., Williams H., J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18 (5), p. 1451—1476.
105. Соколова Т. И., Топуридзе Н. С., Бессонова Н. П., ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 407—410.
106. Топуридзе Н. С. и др., Высокомол. соед., 1974, А, т. 16, с. 656—658.
107. Buchnall C., Clayton D., J. Material Sci., 1972, v. 7, p. 1443—1453.
108. Noshay A., Matzner M., Merriam C., J. Polymer Sci., 1971, A1, v. 9 (11), p. 3147—3159.
109. Matzner M. e. a., Appl. Polymer Symp., 1973, № 22, p. 143—156.
110. Robeson L. e. a., Angew. makromol. Chem., 1973, Bd. 29/30, S. 47—62.
111. Narkis M., Tobolsky A., J. Macromol. Sci. Physics, 1970, B, v. 4, p. 877—888.
112. Kamiskin V. e. a., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17 (9), p. 2695—2706.

ТЕРМОПЛАСТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ВОЛОКНАМИ

Б. В. ПЕРОВ

Термопластичные полимерные материалы получили широкое распространение во всех отраслях народного хозяйства благодаря комплексу таких ценных свойств, как химическая стойкость, высокие показатели тепло- и электроизоляционных свойств, низкая плотность, красивый внешний вид, формуемость в изделия высокопроизводительными методами. Однако их использование в качестве конструкционных материалов ограничено относительно низкой прочностью, малой жесткостью и склонностью к ползучести.

Введение наполнителя в термопласты является одним из наиболее эффективных путей улучшения их свойств. В том случае, когда термопласты должны быть использованы как конструкционные материалы, наиболее целесообразно в качестве упрочняющего наполнителя вводить волокна неорганического или органического происхождения. Наполнение волокнами придает термопластам более высокую устойчивость к длительному нагружению, повышает прочность при циклических нагрузках, стойкость к растрескиванию, жесткость и теплостойкость. Если длина волокон не превышает 2—6 мм, а степень наполнения находится в пределах 20—30 вес.%, то технологические свойства термопластов не ухудшаются.

В качестве наполнителей могут быть использованы стеклянные, асбестовые, углеродные, органические (природные и синтетические) волокна, а также металлические и волокна на основе оксидов металлов. Наполнение термопластов синтетическими полимерными высокопрочными и высокомодульными волокнами, по-видимому, является наиболее перспективным способом их упрочнения. Такой наполнитель не создает высокого уровня остаточных напряжений в матрице, поскольку химическая природа наполнителя и связующего близка.

Свойства наполненных термопластов изучены еще очень мало, публикации носят разрозненный и нередко противоречивый характер. Большинство работ посвящено описанию частных исследований и только стеклонаполненные полиамиды и поликарбонаты выпускаются в промышленном масштабе.

ТЕРМОПЛАСТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Среди термопластичных волокнитов пока наиболее исследованы термопласты, наполненные стеклянными волокнами. Эти волокна нашли широкое применение в качестве наполнителей отверждающихся смол, поэтому естественным было использовать накопленный опыт и при наполнении термопластов. Как и в случае реактопластов, создание термопластичного волокнита включает выбор наполнителя применительно к заданным требованиям, установление оптимального соотношения наполнителя и термопластичного связующего, длины волокон и их взаимного расположения в термопластичной матрице.

Введение в состав термопластов минеральных волокон не только повышает показатели их прочностных и деформационных свойств (разрушающего напряжения при растяжении, сжатии и изгибе, модуля упругости, устойчивости к изменению формы под нагрузкой при повышенных температурах), но и снижает усадку в процессе формования, коэффициент теплового расширения, повышает температуру стеклования, изменяет соотношение фаз и морфологию кристаллической фазы.

В табл. V.1 приведены коэффициенты возрастания показателей физико-механических свойств (соотношение показателей стеклонаполненного материала и исходного) наполненных термопластов с хаотическим расположением стеклянных волокон (20 вес. %).

Таблица V.1. Коэффициенты возрастания показателей физико-механических свойств термопластов при наполнении стеклянными волокнами

Термопласт	Разрушающее напряжение		Ударная вязкость по Изоду	Термический коэффициент линейного расширения	Теплостойкость под нагрузкой 18,2 кгс/см ²
	при растяжении	при изгибе			
Полиамид	2,0	2,0	4,0	0,16	2,1
Сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена	2,0	1,8	Снижается	0,50	1,1
Полистирол	2,0	1,5	8,0	0,55	1,2
Поликарбонат	1,6	1,5	Снижается	0,23	1,1
Сополимер стирола и акрилонитрила	1,6	1,5	6,0	0,47	1,1
Сополимер пропилена и этилена	2,0	1,5	2,0—2,5	0,50	1,8
Полиацеталь	1,2	1,1	1,2—1,8	0,4	1,6
Полиэтилен высокой плотности	1,8	—	4,0	0,2	2,0
Полифениленоксид	1,9	1,4	0,8	0,4	1,3

Возрастание прочности и жесткости термопластов под влиянием стеклянных волокон проявляется не столь резко, как в случае отвержденных смол. Это объясняется рядом причин. Во-первых, степень

наполнения термопластов лимитируется интенсивным нарастанием вязкости расплава. Трудно формовать наполненный термопласт, если степень наполнения его рубленым стеклянным волокном превышает 30 вес. %. Во-вторых, в высоковязком расплаве термопластичных полимеров невозможно равномерно распределить частицы наполнителя и сохранить их первоначальную длину. В-третьих, поверхность подавляющего большинства минеральных наполнителей является гидрофильной и плохо смачивается традиционными термопластичными полимерами, из-за чего они не могут в полной мере выполнять функцию матрицы композиционного материала. Наконец, скорость достижения равновесного состояния полимера в зоне действия адсорбционных сил частиц наполнителя очень низка. В обычных условиях наполнения равновесие не достигается, а это еще больше затрудняет работу матрицы и увеличивает напряженность ее на границе контакта с поверхностью наполнителя.

Неупорядоченностью строения полимера и его напряженностью на границе контакта с наполнителем следует объяснить часто наблюдаемое в случае термопластов снижение прочности при ударных нагрузках и малое изменение теплостойкости, несмотря на то, что наполнитель имеет волокнистую структуру и активность его поверхности достаточно высока. Естественно поэтому, что свойства наполненных термопластов определяются не столько природой полимера, сколько технологией введения волокна в полимер, способом обработки поверхности волокон и длительностью контакта наполнителя с расплавом полимера. Что же касается степени наполнения, то она определяется вязкостью расплава, суммарной поверхностью частиц и их поверхностной энергией [1, с. 414; 2—5]. Установлено, что прочность наполненного термопласта по мере повышения степени наполнения волокнистым наполнителем возрастает лишь до определенного предела, после чего наблюдается замедление роста показателей или даже их снижение.

Оптимальная степень наполнения стеклянным волокном для большинства термопластов составляет 25—30 вес. %. При степени наполнения более 30 вес. % вязкость расплава полимера резко возрастает, волокно измельчается в процессе формования изделий, тонкая пленка полимера не выдерживает напряжений, обусловленных различием в термоупругих свойствах матрицы и наполнителя. Все это приводит к ухудшению свойств наполненного пластика. Исключением являются лишь полиамиды, что можно объяснить сравнительно низким их молекулярным весом, а, следовательно, и низкой вязкостью расплава, благоприятной для равномерного распределения волокон по объему термопласта без их разрушения. В полиамидах, наполненных стеклянным волокном, монотонно увеличиваются показатели прочности (в 3 раза) и модуль упругости (почти в 8 раз) вплоть до степени наполнения 50 вес. %. Показатели свойств стеклонаполненных термопластов с различной степенью наполнения приведены в таблице V.2 и на рис. V.1—V.4 [1, с. 414; 2—8].

Таблица V.2. Свойства термопластичных стекловолоконитов

Показатель	Полиамид 6,6				Поликарбонат			Полистирол	
	ненаполненный	20 вес.% 6,35 мм*	40 вес.% 6,35 мм*	70 вес.% 0,76 мм*	ненаполненный	20 вес.% 6,35 мм*	40 вес.% 6,35 мм*	ненаполненный	30 вес.% 6,35 мм*
Плотность, г/см ³	1,14	1,31	1,41	—	1,20	1,31	1,44	1,05	1,28
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	7,0	15,4	20,3	21,0	6,6	10,8	13,3	4,6	9,8
Относительное удлинение при разрыве, %	60	5	5	4	100	7	5	2	1,1
Модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²	2,80	8,26	11,20	21,70	2,24	6,09	10,50	2,80	8,40
Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см	0,055	0,114	0,138	0,083	0,128	0,114	0,066	0,017	0,138
Теплостойкость под нагрузкой 18,2 кгс/см ² , °С	66	240	240	240	138	149	152	84	105

* Длина волокна.

При наполнении термопластов дискретными волокнами большое значение имеет размер частиц наполнителя, в первую очередь их длина. Для определения критической длины $l_{кр}$ и среднего напряжения на волокне $\bar{\sigma}_в$ для системы упругое волокно — упруговязкое связующее были предложены [1, с. 414; 15, с. 268] следующие соотношения:

$$l_{кр}/d = \sigma_в / 2\tau, \max \quad (1)$$

$$\bar{\sigma}_в = \sigma_в (1 - l_{кр}/2l) \quad (2)$$

где d — диаметр волокна; $\sigma_в$ — разрушающее напряжение при растяжении волокна, на концах которого касательное напряжение τ , переданное через связующее, достигает максимального значения.

С помощью этих соотношений можно определить, при каких значениях $l_{кр}/d$ дискретное волокно можно нагружать до предельного значения разрушающего напряжения. При $\tau_в = 2,1—5,6$ кгс/мм² критическая длина волокна диаметром 0,0125 мм должна составлять 0,325—0,125 мм, что существенно ниже минимальной длины волокон, вводимых в термопласт ($l_{мин} = 0,76$ мм). Однако при этом не учитывается, что наполнение волокнами высоковязких термопластов сопровождается их интенсивным измельчением в процессе введения в расплав полимера

Приведенный способ расчета $l_{кр}$ требует в каждом конкретном случае экспериментальной проверки. Так, на рис. V.5 показано, что

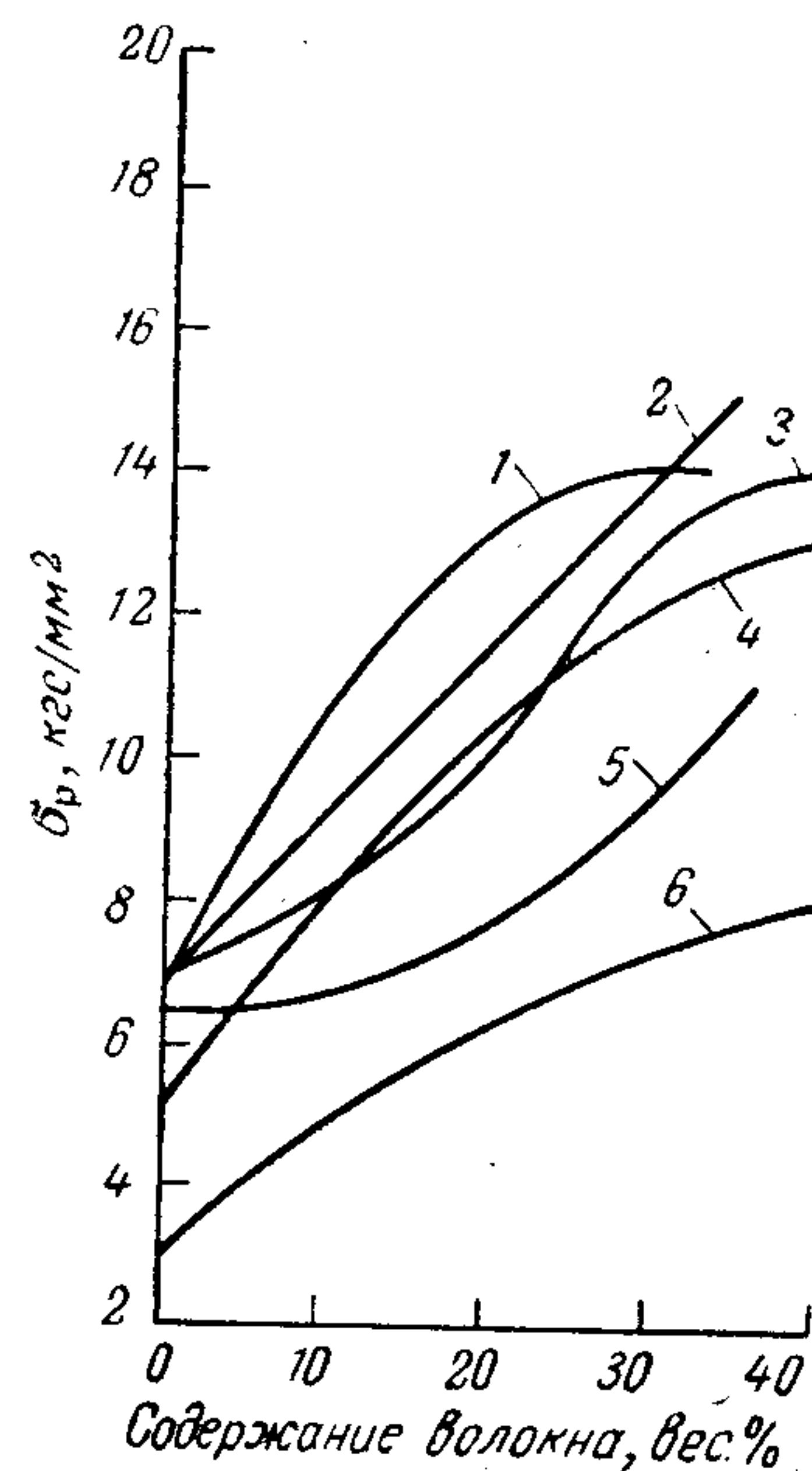


Рис. V.1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении термопластичных изотропных стекловолоконитов от степени наполнения: 1 — поликарбонат; 2 — полиамид 6,6; 3 — сополимер стирола и акрилонитрила; 4 — сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена; 5 — полистирол; 6 — полипропилен.

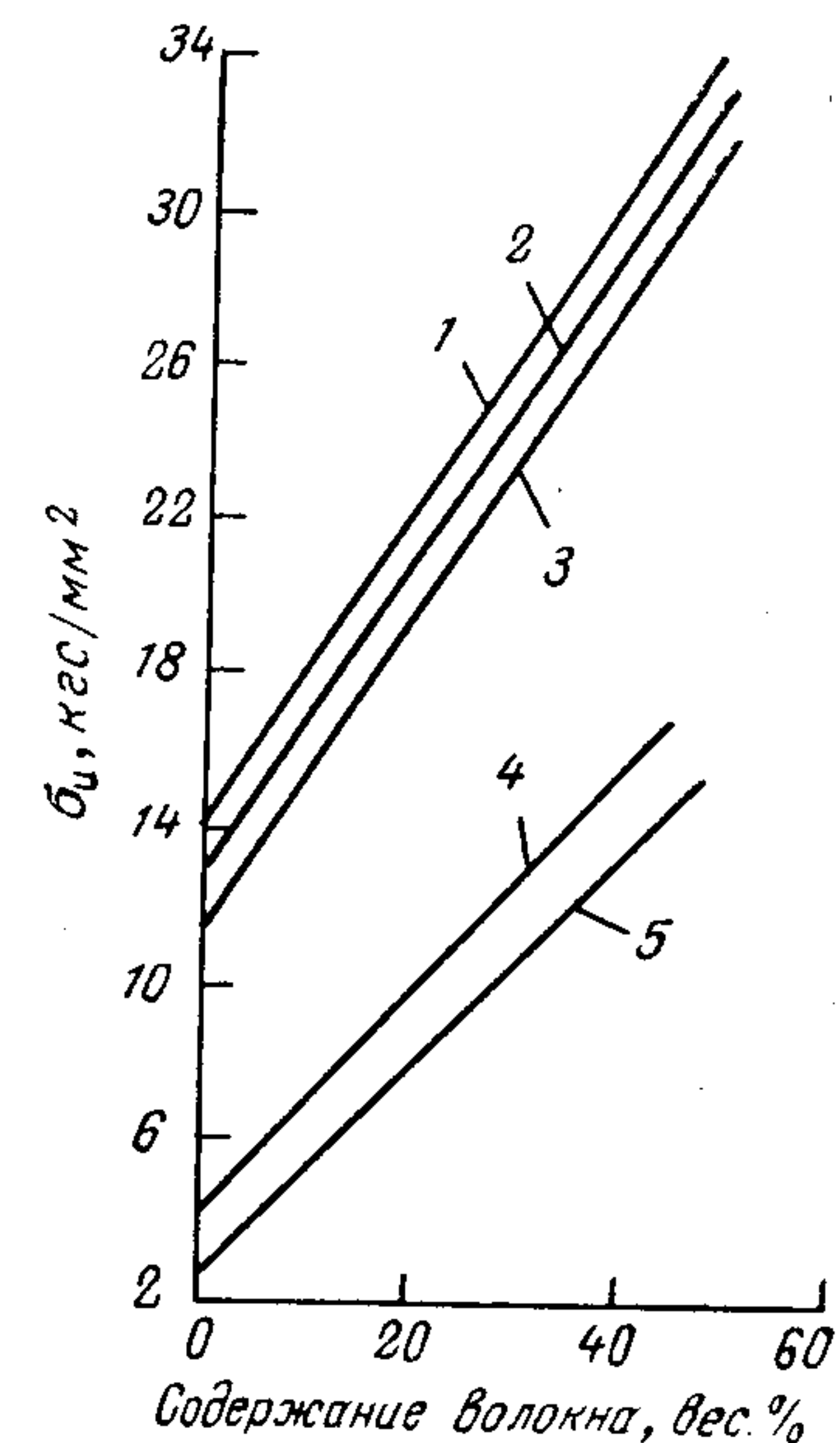


Рис. V.2. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе изотропных стекловолоконитов на основе полиамидов при 25 °С (1—3) и 73 °С (4, 5) от степени наполнения: 1 — ПА-6,6; 2 — ПА-6; 3 — ПА-6,6+ПА-6 (50 : 50); 4 — ПА-6,6; 5 — ПА-6.

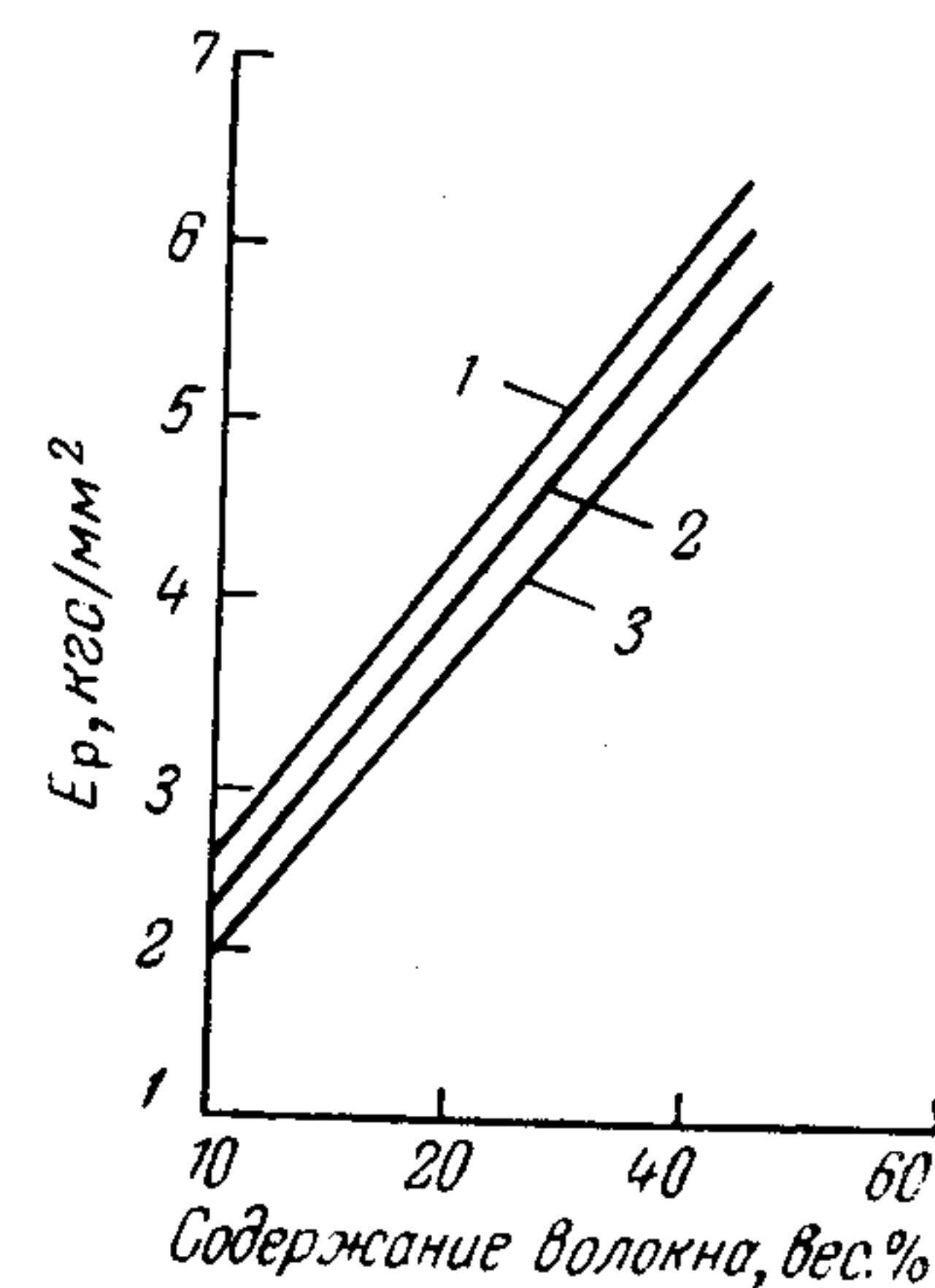


Рис. V.3. Зависимость модуля упругости при растяжении изотропных стекловолоконитов на основе полиамидов от степени наполнения: 1 — ПА-6,6; 2 — ПА-6; 3 — ПА-6,6 + ПА-6 (50 : 50).

прочность и модуль упругости стекловолокнита на основе поливинилацетата достигают максимальных значений при длине волокон существенно большей, чем расчетная. Аномальным является и уменьшение этих показателей при дальнейшем увеличении длины волокна (до 12 мм), что связано, по-видимому, с трудностью достижения равномерного распределения длинных волокон по объему термопласта [1, с. 414; 12; 13].

Степень упрочнения полимера пропорциональна площади контакта его с наполнителем, т. е. смачиваемости полимером поверхности частиц. В работе [51] предложен простой и удобный способ

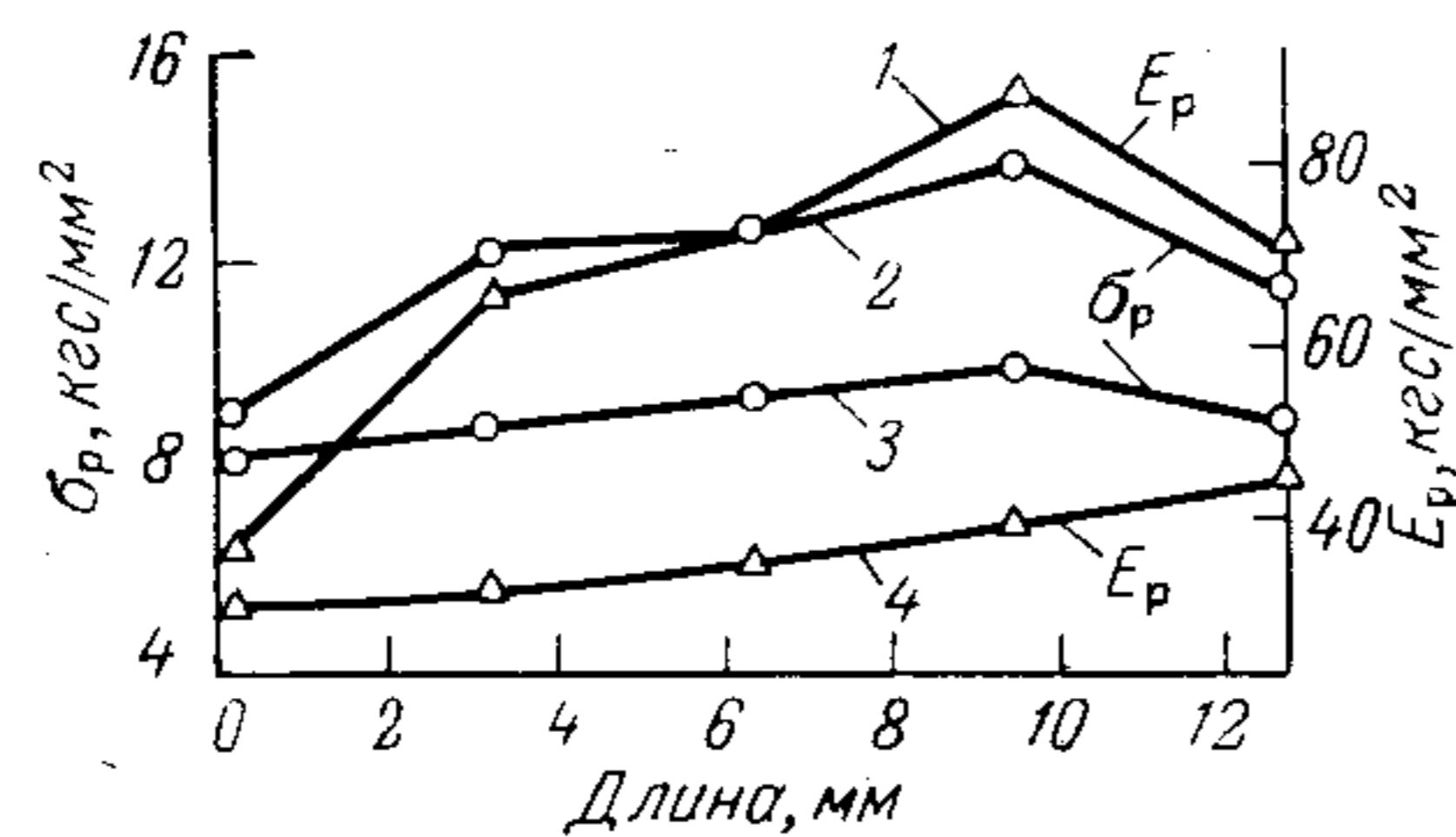
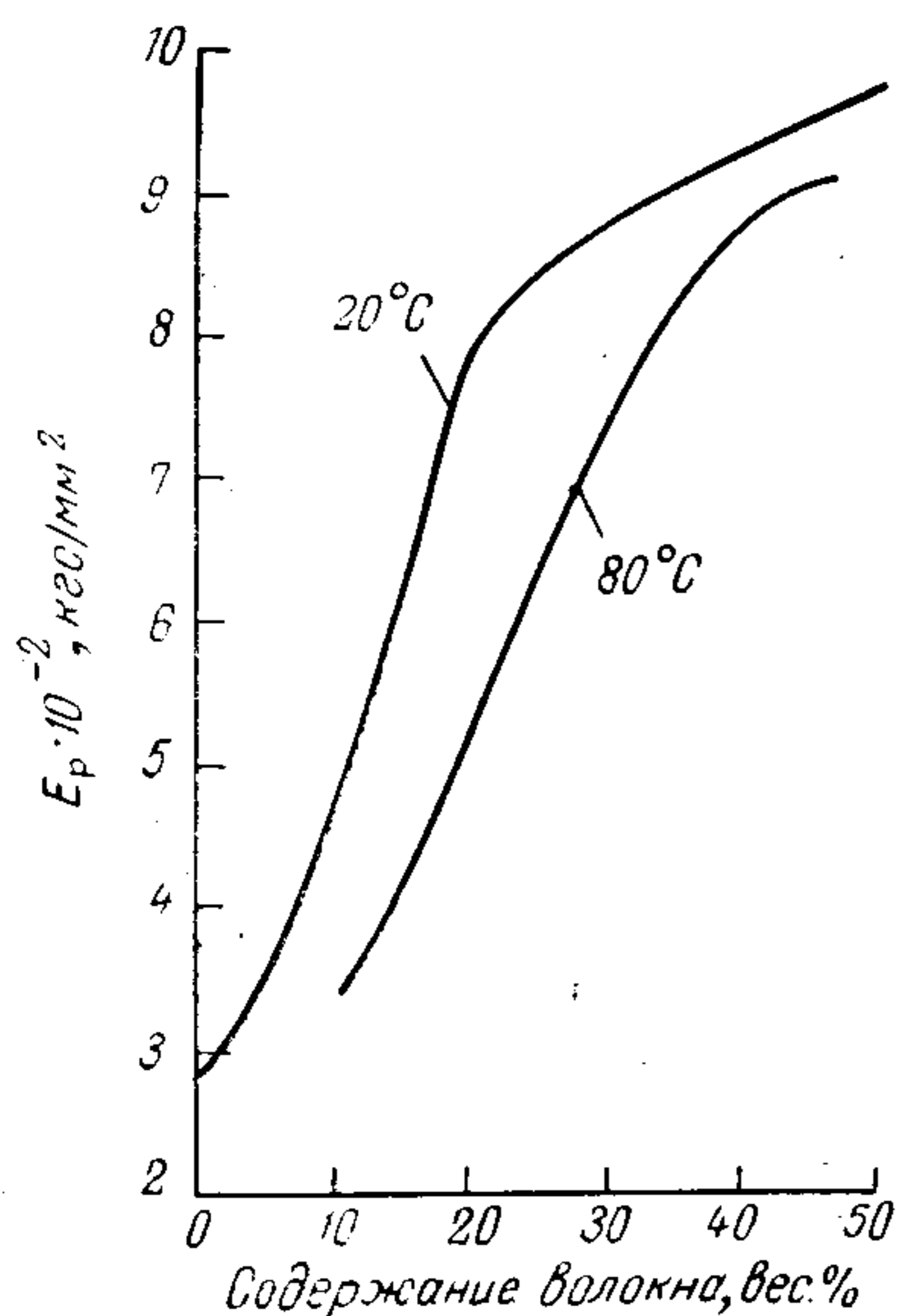


Рис. V.5. Зависимость модуля упругости и разрушающего напряжения при растяжении стекловолокнита на основе поливинилацетата (степень наполнения 20 вес. %) от длины волокна (1, 2 — аппретированное волокно, 3, 4 — неаппретированное)

Рис. V.4. Зависимость модуля упругости при растяжении изотропных стекловолокнитов на основе полипропилена от степени наполнения.

определения смачиваемости полимером мелкодисперсных частиц, который может быть применен и в случае мелкорубленного волокна. Согласно этому способу, капля раствора полимера помещается между двумя частицами. Если по мере удаления растворителя полимерная пленка стягивает частицы и создает между ними мостик с вогнутыми краями, то данный полимер смачивает выбранный наполнитель и степень смачивания можно количественно определить по степени вогнутости мениска.

Несмотря на хорошую смачиваемость полимером поверхности наполнителя эффективность упрочнения может оказаться невысокой вследствие большой пористости частиц и высокого молекулярного веса полимера. В этом случае диаметр пор может оказаться меньше размера макромолекул, а площадь контакта намного меньше поверхности частиц [52, 53].

Для повышения смачиваемости существенное значение приобретает обработка поверхности наполнителя, преимущественно направленная на понижение ее гидрофильности. Такие полимеры, как

полистирол, полиэтилен, полипропилен, и даже поликарбонат и полиэтилентерефталат плохо смачивают поверхность стекла, асбеста, синтетического волокна виол из-за их повышенной гидрофильности. В этом случае адсорбция поверхностью наполнителя биполярных веществ (поверхностно-активных), к которым можно отнести и стеариновую кислоту, и большинство аппретов, принадлежащих к числу алкилсиланов, позволяет существенно повысить смачиваемость наполнителя гидрофобными полимерами [54].

Наиболее полную информацию о пограничном слое в композиционном материале дает сопоставление модуля сдвига в термопласте ненаполненном (G_0) и после введения наполнителя (G_n). Показано [55], что присутствие стеклянных волокон в полиэтилене повышает модуль сдвига и тем в большей степени, чем выше степень наполнения. При одной и той же степени наполнения (25 вес. %) отношение G_n/G_0 возрастает с увеличением длины волокон (при $l = 4$ мм $G_n/G_0 = 6$; при $l = 0,3$ мм $G_n/G_0 = 3,3$) и с повышением температуры. Взаимодействие полиэтилена с асбестовым волокном на границе контакта значительно слабее, но закономерности изменения отношения G_n/G_0 с изменением длины волокон и температуры остаются справедливыми и в этом случае.

Зависимость прочности композиции от длины стеклянного волокна (аппретированного и неаппретированного) исследована и на примере наполненного полипропилена (рис. V.6) [2]. Увеличение длины неаппретированных волокон более 0,5 мм не оказывает существенного влияния на разрушающее напряжение при растяжении, но способствует повышению ударной вязкости волокнита (рис. V.7).

При сопоставлении термопластов с повышенной прочностью при ударе (поликарбонаты, пластики АБС) и хрупких (например, полистирол) установлено, что с увеличением степени наполнения стеклянным волокном ударная вязкость в первом случае снижается, а во втором — возрастает (см. табл. V.1). Поскольку ударная вязкость определяется не только прочностью, но и деформационными свойствами материала, то в зависимости от преобладающего влияния наполнителя на эти показатели и определяется результирующий эффект. При температурах ниже температуры стеклования возрастание ударной вязкости определяет интенсивность возрастания прочности по мере увеличения степени наполнения.

На рис. V.8 представлен типичный случай изменения свойств термопласта [14], наполненного аппретированным и неаппретированным стеклянным волокном (степень наполнения 40 вес. %),

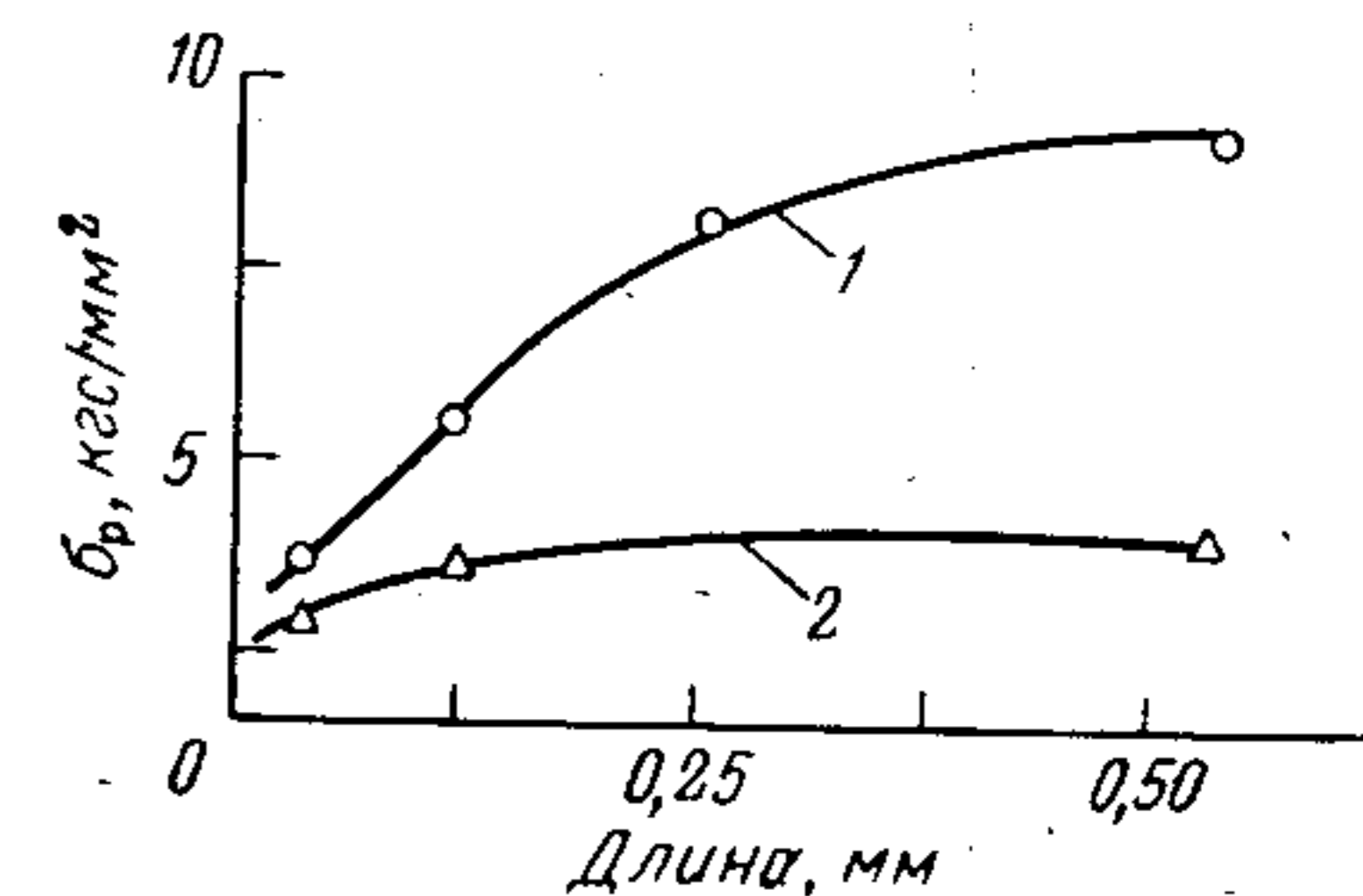


Рис. V.6. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении стекловолокнита на основе полипропилена (степень наполнения 20 вес. %) от длины волокна аппретированного (1) и неаппретированного (2).

в зависимости от отношения длины волокон к их диаметру (l/d). С увеличением отношения l/d наблюдается возрастание прочности и ударной вязкости. Существует область оптимальных значений отношения l/d , за пределами которой дальнейшее увеличение длины волокна (при одном и том же диаметре) становится малоэффективным.

При повышении адгезии связующего к волокну в результате аппретирования достигаются существенно большие показатели прочности наполненных термопластов при меньших значениях отношения l/d .

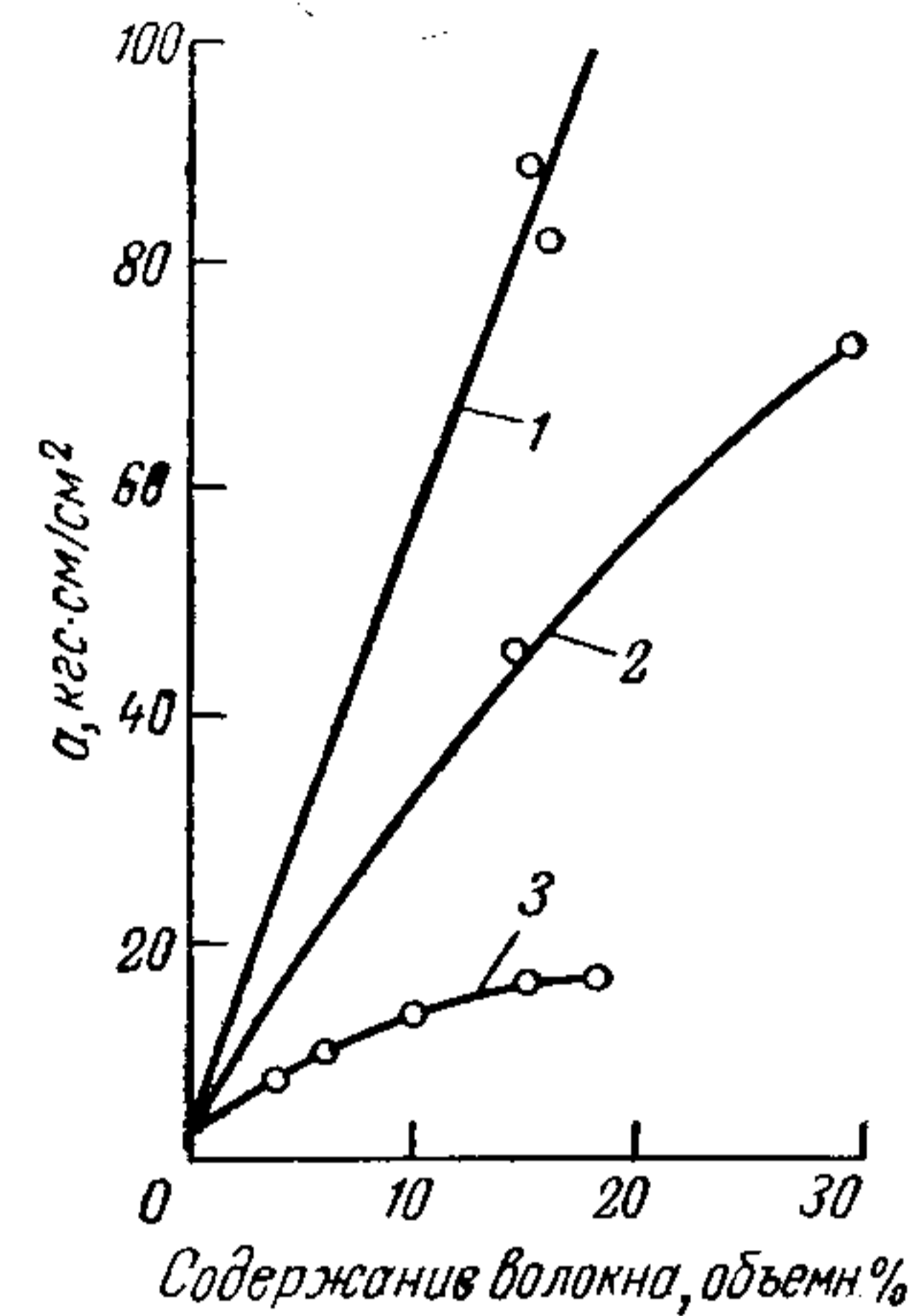


Рис. V.7. Зависимость ударной вязкости по Шарпи (радиус надреза 0,25 мм) стекловолокниста на основе полипропилена от степени наполнения и длины волокон: 1 — > 20 мм; 2 — ~2 мм; 3 — ~0,2 мм.

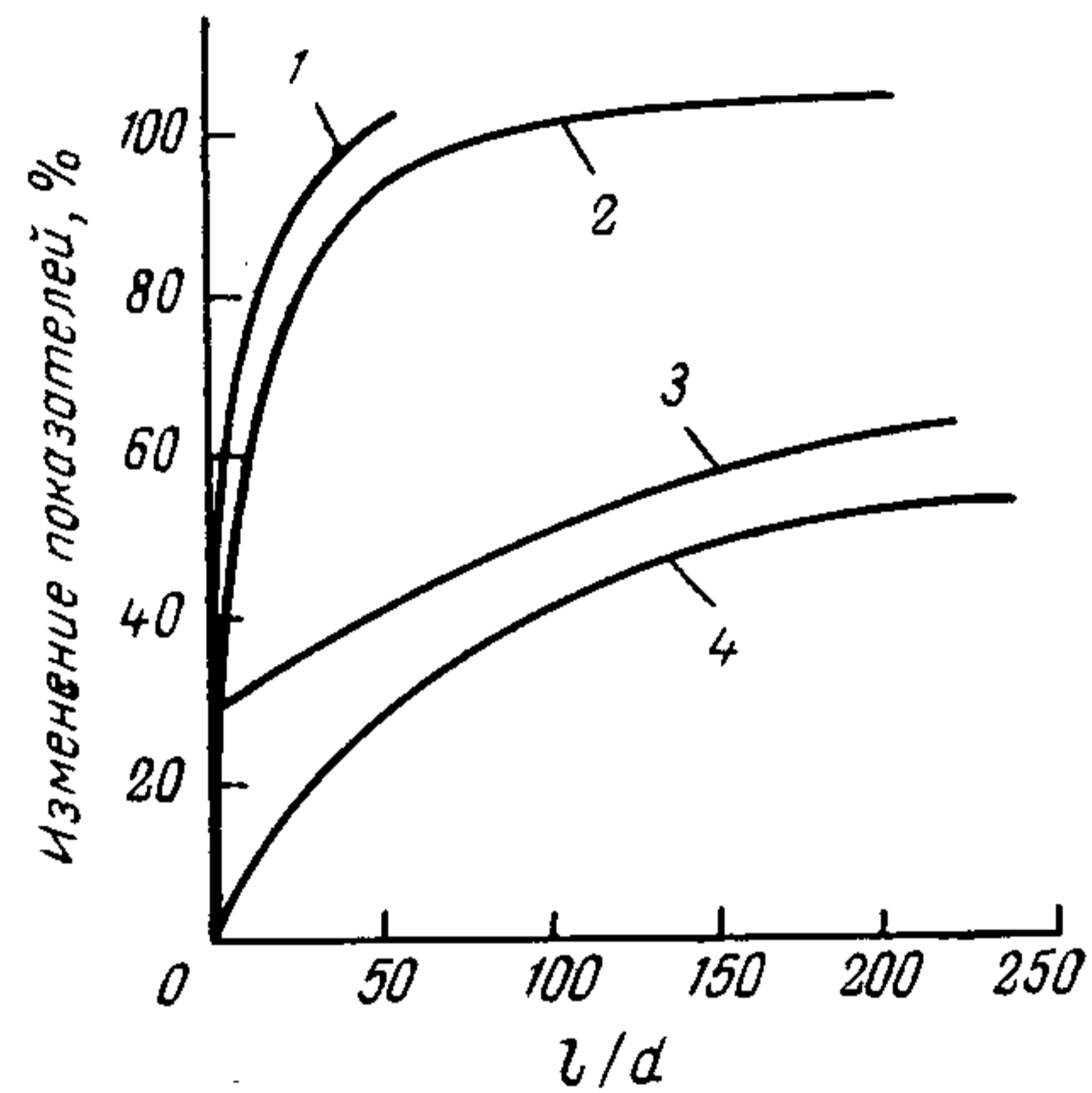


Рис. V.8. Зависимость свойств стеклонаполненного (40 вес. %) термопласта от соотношения l/d : 1 — E_p ; 2 — σ_p (аппретированное волокно); 3 — σ_p (неаппретированное волокно); 4 — ударная вязкость по Шарпи с надрезом 0,25 мм.

Определяющим в выборе того или иного наполнителя является комплекс требований, предъявляемых к материалу. Например, наибольшую жесткость при малой кажущейся плотности можно ожидать при наполнении углеродными волокнами, сочетания повышенной прочности с высокими диэлектрическими показателями можно достигнуть при использовании стеклянных волокон и т. д. В табл. V.3 в качестве примера приведены данные о прочности полипропилена, наполненного различными волокнами, а в табл. V.4 — результаты испытаний на растяжение различных термопластов, наполненных углеродным волокном. Благодаря высокому модулю упругости углеродных волокон можно при небольшой степени наполнения существенно повысить жесткость термопласта [16, 17]. Приведенные данные получены при испытании образцов, изготовленных экструзионным методом. Оптимальная длина углеродных волокон определялась по уравнению (1) и составляла 0,2 мм при разруша-

ющем напряжении 175 кгс/мм²; разрушающее напряжение термопласта при сдвиге было принято равным 3,5 кгс/мм².

Таблица V.3. Свойства полипропиленоволокниста

Показатели	Ненаполненный полипропилен	Полипропилен, наполненный волокном*		
		стеклянным*	асбестовым*	углеродным**
Плотность, г/см ³	0,902—0,906	1,06	1,0—1,3	0,96
Разрушающее напряжение, кгс/мм ² при растяжении	3—3,8	5,6	3,65—3,9	3—3,2
» изгибе	5,6	6,3	7,5	—
Модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²	160	281	—	450

* Степень наполнения 30 вес. %.
** Степень наполнения 8 вес. %.

Таблица V.4. Прочность термопластов, наполненных углеродным волокном

Полимер	Содержание волокна, вес. %	Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	Модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²
Полиамид 6,6	0	7,0	280
	5,7	6,8	343
Полиэтилен высокой плотности	0	2,7	140
	5,1	3,0	259
Полисульфон	0	7,1	210
	9,2	—	427
Поликарбонат	0	5,0	296
	5,6	—	373
Эластифицированный полстирол	0	4,7	217
	8,1	5,2	216

Применение углеродных и асбестовых волокон для наполнения термопластов повышает не только их прочность и жесткость, но и износостойкость.

К сожалению, не всегда выбором наполнителя удается предопределить сочетание свойств, которое будет достигнуто в наполненном термопласте. По-видимому, поверхность наполнителя оказывает значительно большее влияние на структуру линейного полимера, чем сетчатого, и это влияние распространяется на большой объем связующего. Не учитывая возможность существенного изменения свойств полимера под влиянием наполнителя, нельзя пред-

решить свойства наполненного термопласта. Например, в работе [56] показано, что поверхность углеродных волокон способствует кристаллизации поликарбоната. Если диспергировать углеродное волокно и порошок поликарбоната в воде или в метаноле, затем удалить растворитель и прессовать изделия при 275 °С, выдерживая под давлением 10 мин при 275 °С и 3 ч при 245 °С и затем медленно охлаждать, то около поверхности волокон полимер успевает ориентироваться и образовать кристаллы в форме дендритов. При степени наполнения 20 объемн. % уплотнение полимера выражается в повышении T_c со 150 до 164 °С, модуль упругости материала увеличивается в 11,5 раз, прочность при растяжении в 2 раза, а относительное удлинение при разрыве уменьшается в 2,8 раза. Стеклообразное

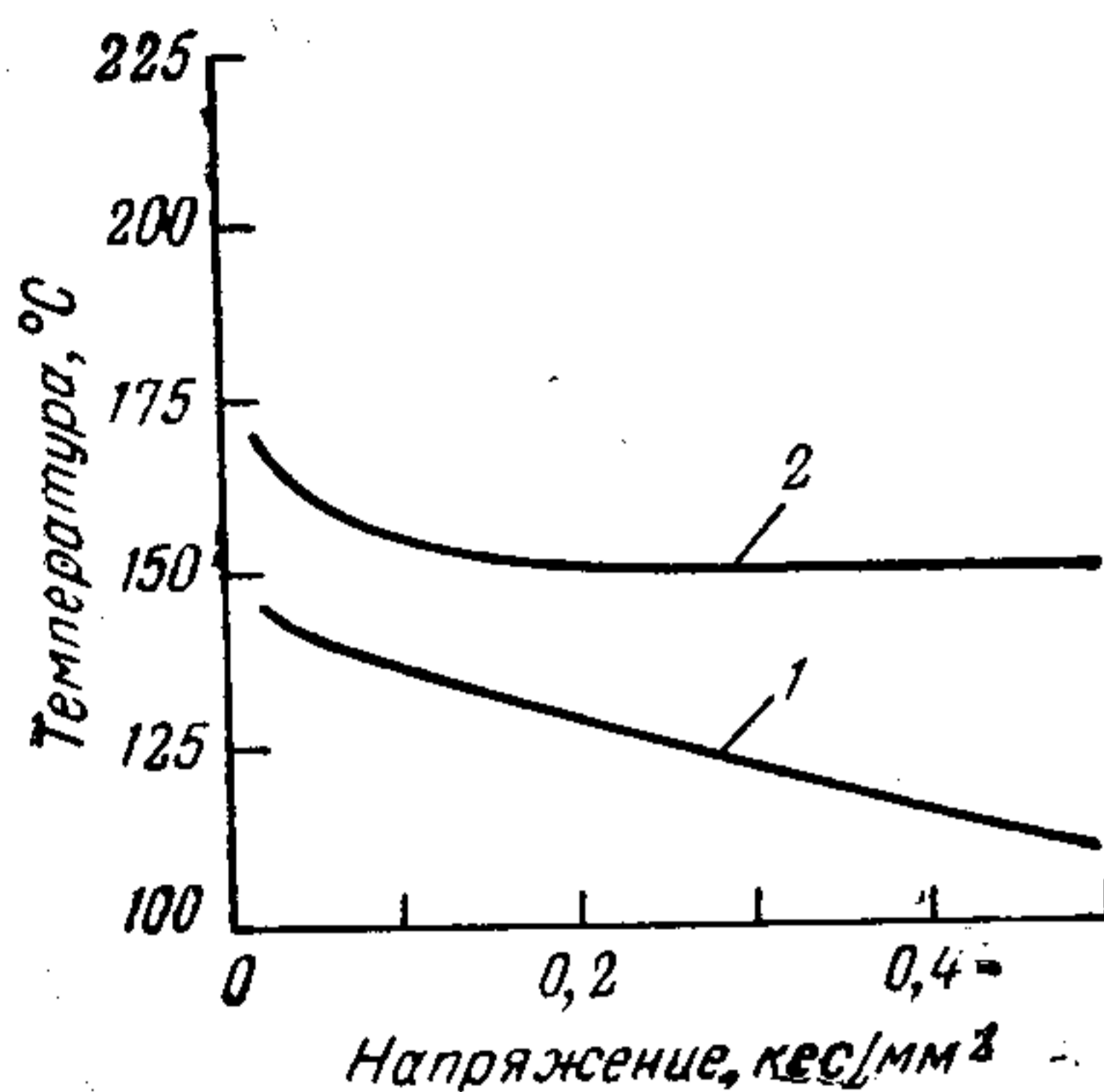


Рис. V.9. Зависимость теплостойкости полифениленоксида ненаполненного (1) и наполненного стеклянным волокном (2) от напряжения.

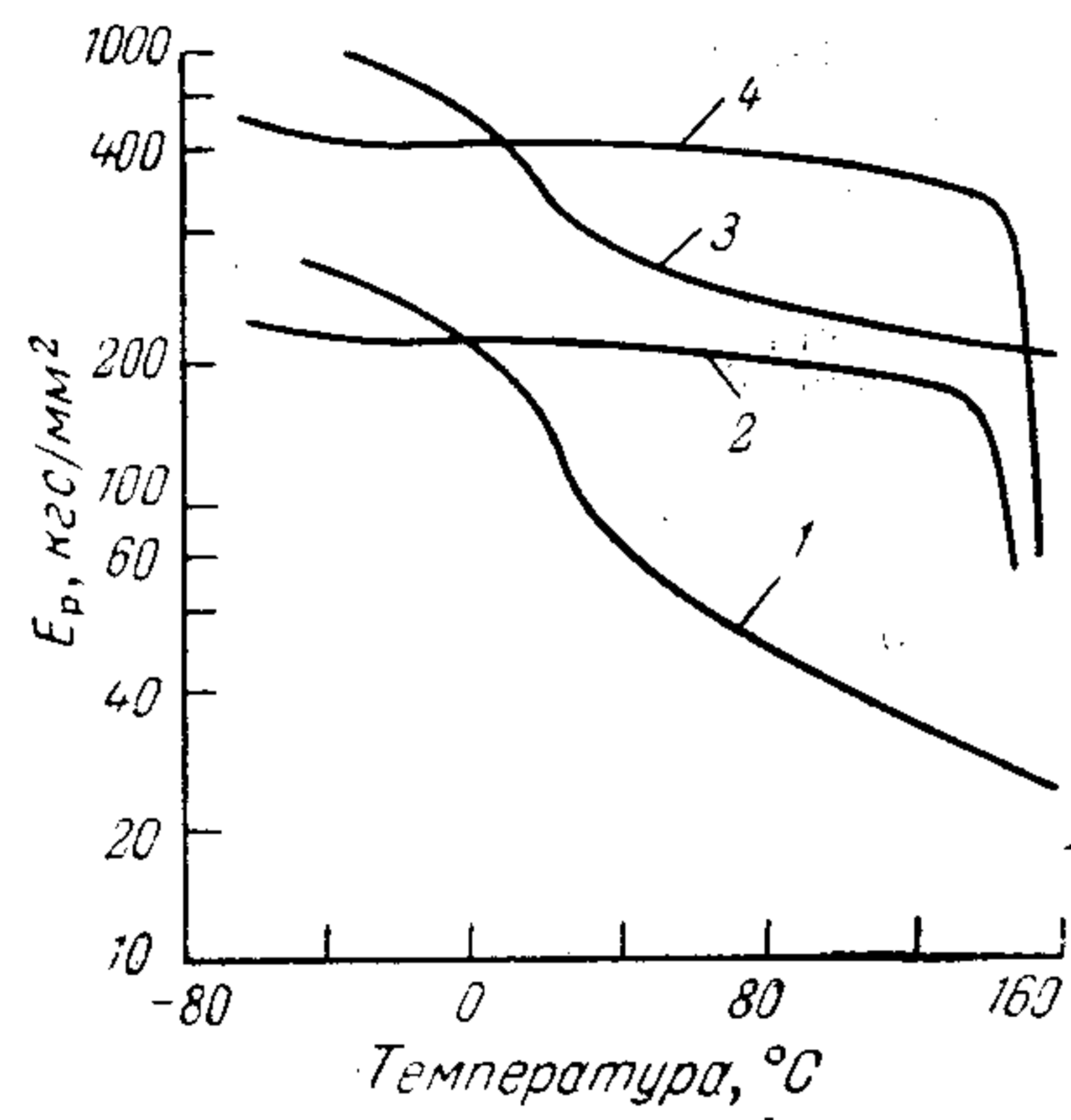


Рис. V.10. Температурные зависимости модуля упругости при растяжении полиамида (1, 3) и поликарбоната (2, 4) ненаполненных (1, 2) и наполненных 30 вес. % стеклянного волокна (3, 4).

волокно не оказывает влияние на процесс кристаллизации поликарбоната. При тех же условиях формования и той же степени наполнения модуль упругости возрастает лишь в 3 раза, прочность при растяжении в 1,2 раза, относительное удлинение при разрыве снижается вдвое, а структура полимера остается без изменений.

Одним из существенных достоинств термопластов, наполненных неорганическими волокнами, является повышенная по сравнению с ненаполненными теплостойкость. Это обусловлено значительно большей жесткостью полимера, вследствие которой уменьшается его деформируемость при повышенных температурах и несколько повышается температура стеклования [18, с. 179; 19—22]. Если полимер хорошо смачивает наполнитель и его влияние распространяется на значительный объем, то введение наполнителя вызывает ограничение молекулярной подвижности в пограничных слоях, что

и приводит к изменению температуры стеклования. Установлено, что ниже температуры стеклования в полимере под влиянием наполнителя с активной поверхностью происходит уменьшение свободного объема. Изменение свойств полимера происходит не только в пограничных, но и в более отдаленных от поверхности наполнителя слоях. Эти изменения вызваны не только ограничением подвижности молекулярных цепей, но и изменением соотношения аморфной и кристаллической фаз или ориентацией макромолекул или кристаллов по отношению к поверхности частиц наполнителя. Так, при степени наполнения стеклянным волокном 20 вес. % в сферу влияния адсорбционных сил попадает 20% объема поликарбоната или 50% объема блок-сополимера поликарбоната и полидиметилсилоксана.

Существенное влияние на T_c оказывает и площадь контакта полимера с поверхностью наполнителя: по мере возрастания смачивания полимером волокнистого наполнителя эффект повышения температуры стеклования более существенен. Взаимодействие наполнителя с полимером в значительной степени определяется химической природой термопласта, в частности его полярностью, оказывая заметное влияние на степень изменения T_c . Так, при введении 50 вес. % стеклянного волокна в полистирол и полиметилметакрилат их температуры стеклования возрастают на 10 и 19 °С соответственно, т. е. в случае более полярного ПММА повышение температуры стеклования больше [20, 22, 25].

Ниже и на рис. V.9 представлены данные [23] о теплостойкости под нагрузкой термопластичных стекловолоконитов:

	Теплостойкость под нагрузкой, °С	
	4,6 кгс/см²	18,2 кгс/см²
Полиамид 6,6		
ненаполненный	204	66
40 вес. % волокон	255	240
Поликарбонат		
ненаполненный	142	138
40 вес. % волокон	157	149
Полистирол		
ненаполненный	88	84
30 вес. % волокон	110	105

Температурные зависимости прочности и модуля упругости при растяжении, а также модуля сдвига при кручении стеклонаполненных полиамидов от степени наполнения представлены на рис. V.10—V.12. С увеличением степени наполнения полиамидов при всех исследованных температурах происходит повышение прочности и жесткости. Полученные данные позволили сделать вывод о возможности кратковременной эксплуатации стеклонаполненного полиамида при температурах до 200 °С [24]. Однако при одновременном действии напряжений растяжения и столь высоких температур интенсивно развиваются термодеструкционные процессы, ограничивающие область использования таких материалов температурой

около 120 °С. Вводя в состав термопласта стабилизаторы, можно снизить скорость окислительной деструкции и таким образом увеличить продолжительность эксплуатации материала при температурах

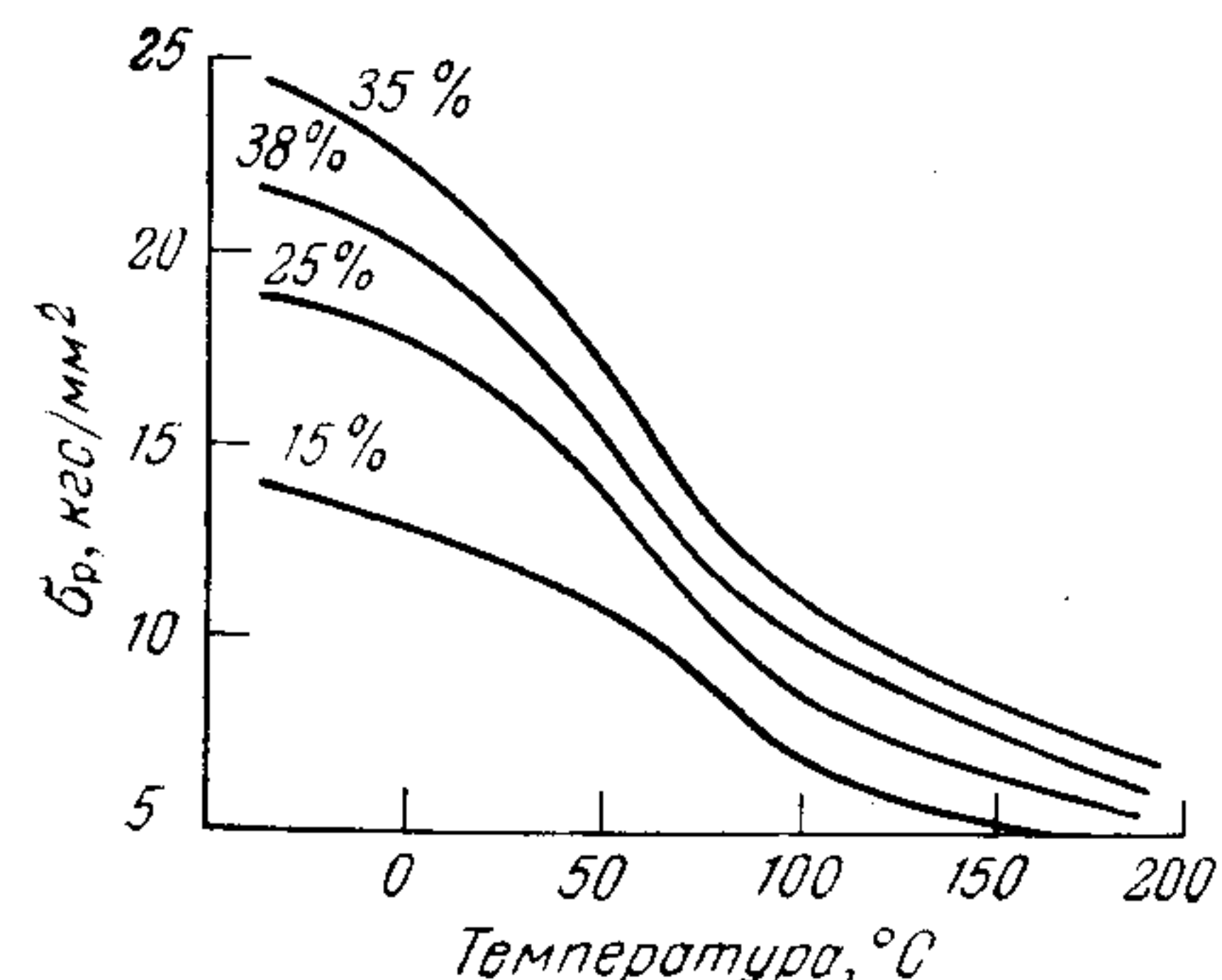


Рис. V.11. Температурные зависимости разрушающего напряжения при растяжении полиамида 6,6, наполненного стеклянным волокном.

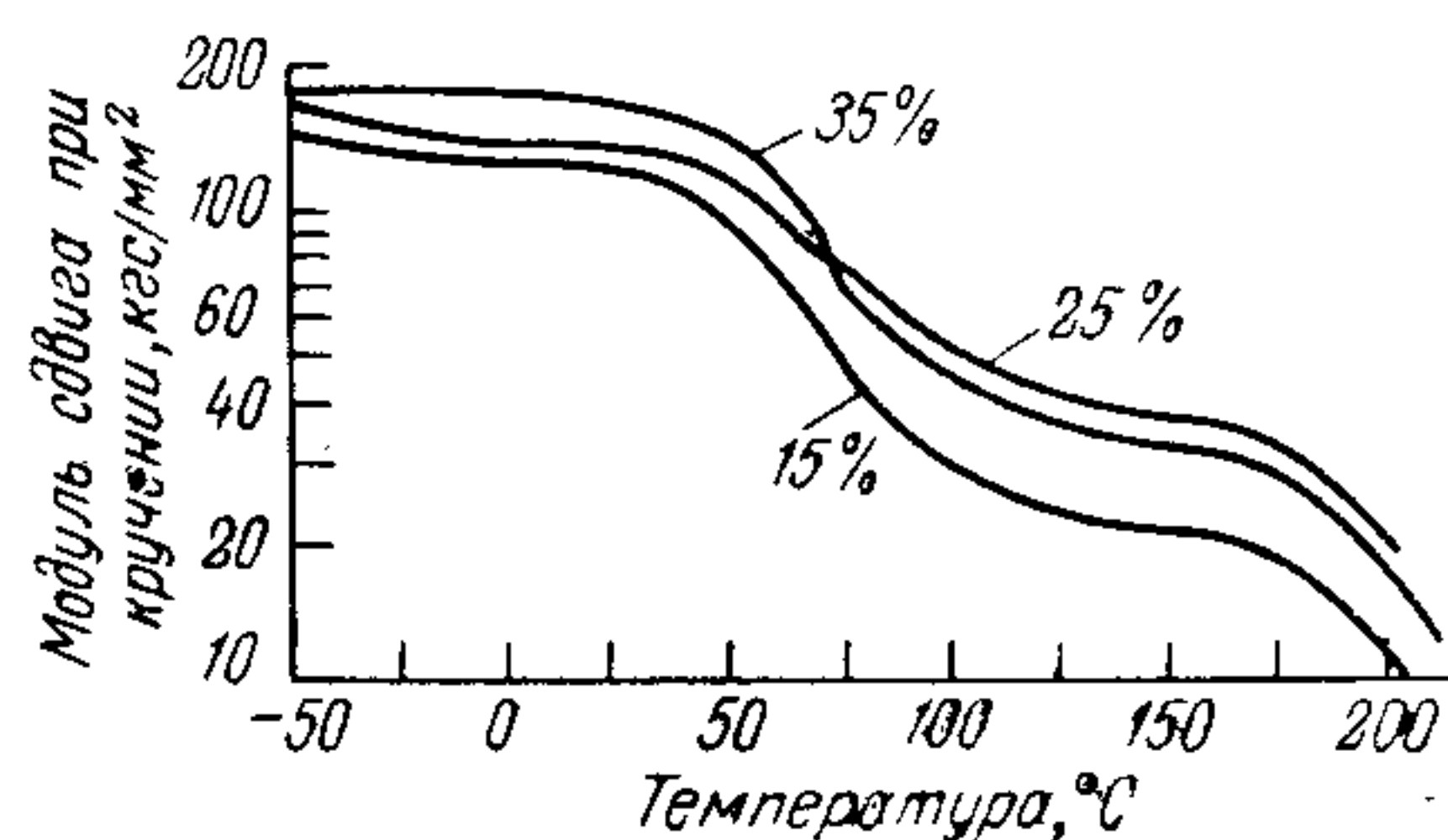


Рис. V.12. Температурные зависимости модуля сдвига при кручении полиамида 6, наполненного стеклянным волокном.

около 200 °С (рис. V.13). Так, стекловолокнит на основе термостабилизированного полиамида 6,6 может находиться при 180 °С в 200 раз дольше, чем ненаполненный [24].

Наполнение термопластов волокном в наибольшей степени повышает показатели длительной прочности и динамической выносливости, снижает

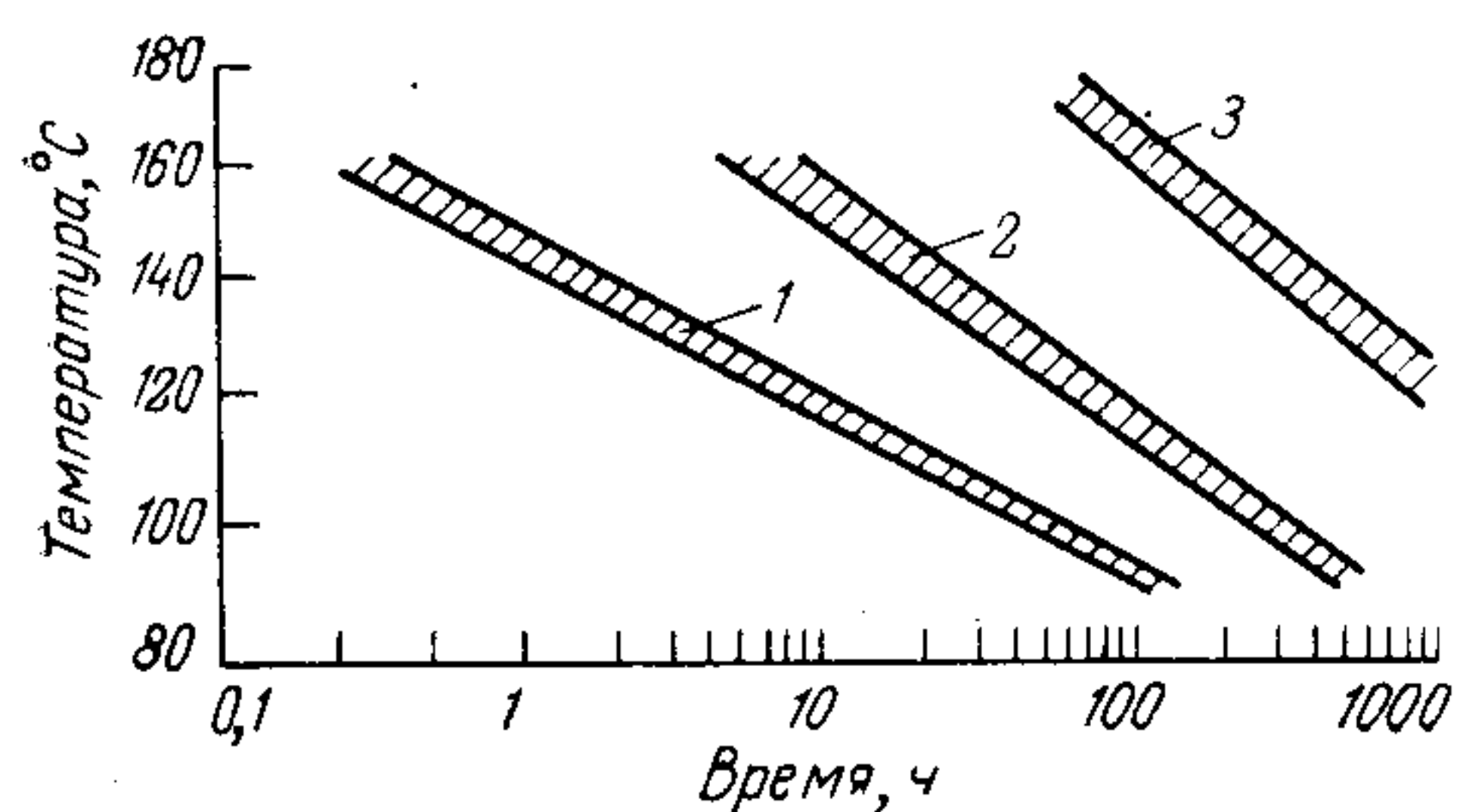


Рис. V.13. Температурно-временные границы применения полиамида 6,6: 1 — без стабилизатора; 2 — термостабилизированный; 3 — термостабилизированный, наполненный 30 вес. % стеклянного волокна.

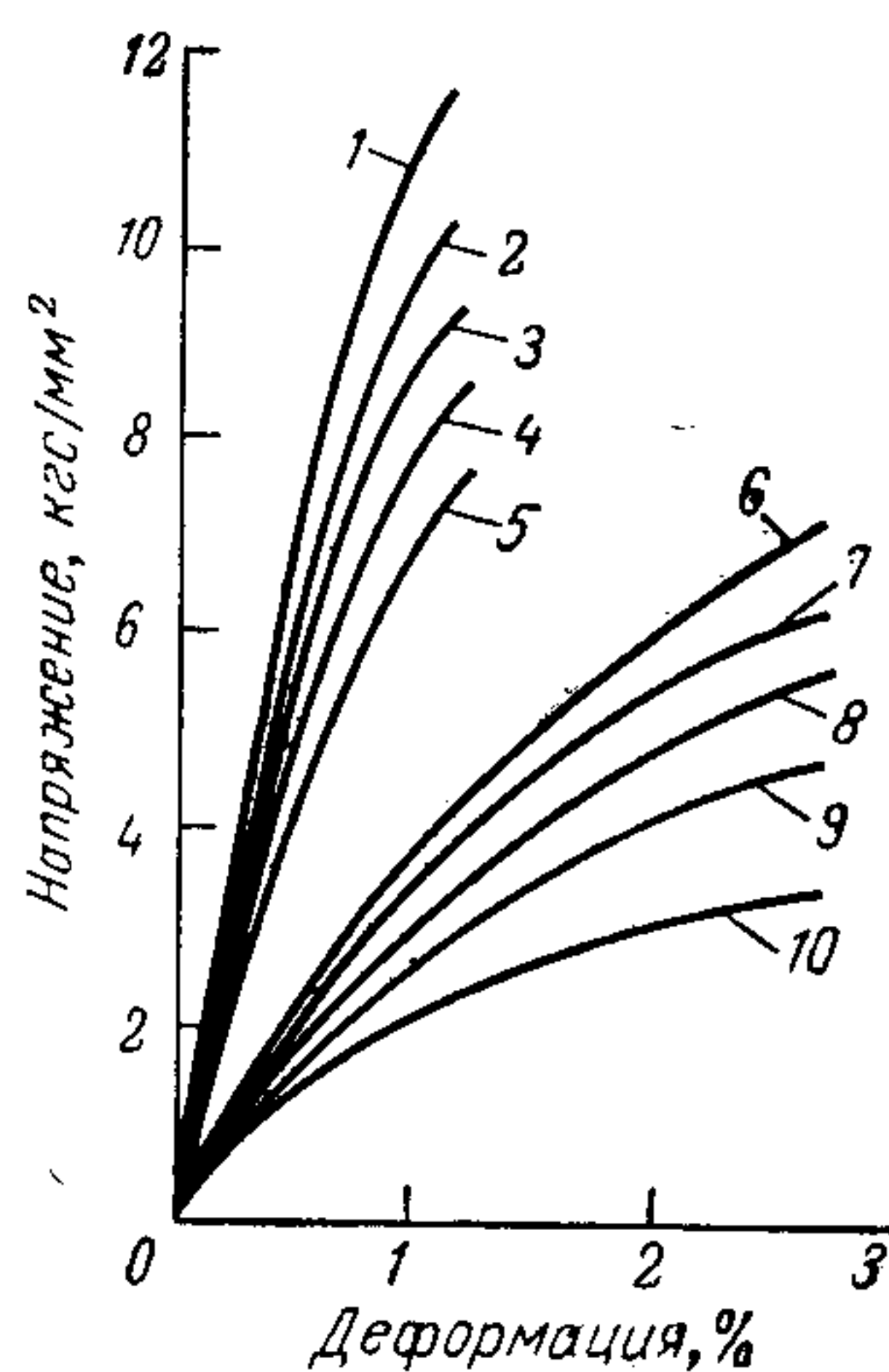


Рис. V.14. Изохронные диаграммы растяжения стеклонаполненного (1—5) и ненаполненного (6—10) сополимера стирола с акрилонитрилом: 1, 6 — продолжительность действия напряжения 0,1 ч; 2, 7 — 1 ч; 3, 8 — 10 ч; 4, 9 — 100 ч; 5, 10 — 1 000 ч.

ползучесть. На рис. V.14 приведены изохронные диаграммы растяжения, свидетельствующие о существенном возрастании долговечности термопластичных стекловолокнитов по сравнению

с ненаполненными материалами. При напряжении 7 кгс/мм² деформация стекловолокнита на основе сополимера стирола с акрилонитрилом через 1000 ч составляет 1%; ненаполненный полимер при той же нагрузке сразу же деформируется на 3%, а через несколько минут разрушается. Из данных, приведенных на рис. V.15, следует, что возрастание долговечности стеклонаполненных термопластов (в частности, полипропилена) особенно заметно при наполнении аппретированными стеклянными волокнами. Например, длительная прочность практически одинакова для термопласта, наполненного 10% аппретированного стеклянного волокна

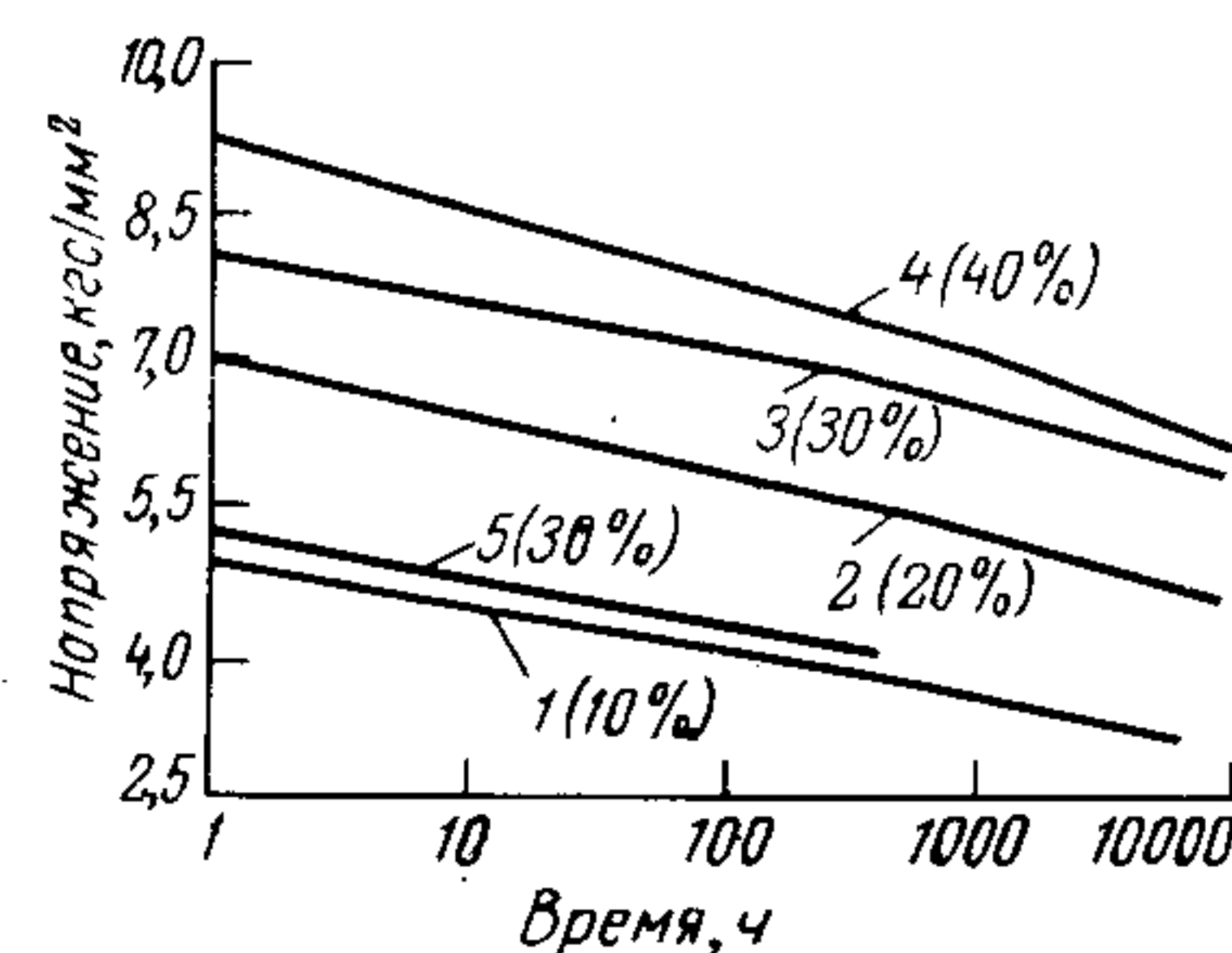


Рис. V.15. Длительная прочность полипропилена, наполненного аппретированным (1—4) и неаппретированным (5) стеклянным волокном (цифры у кривых — степень наполнения в вес. %).

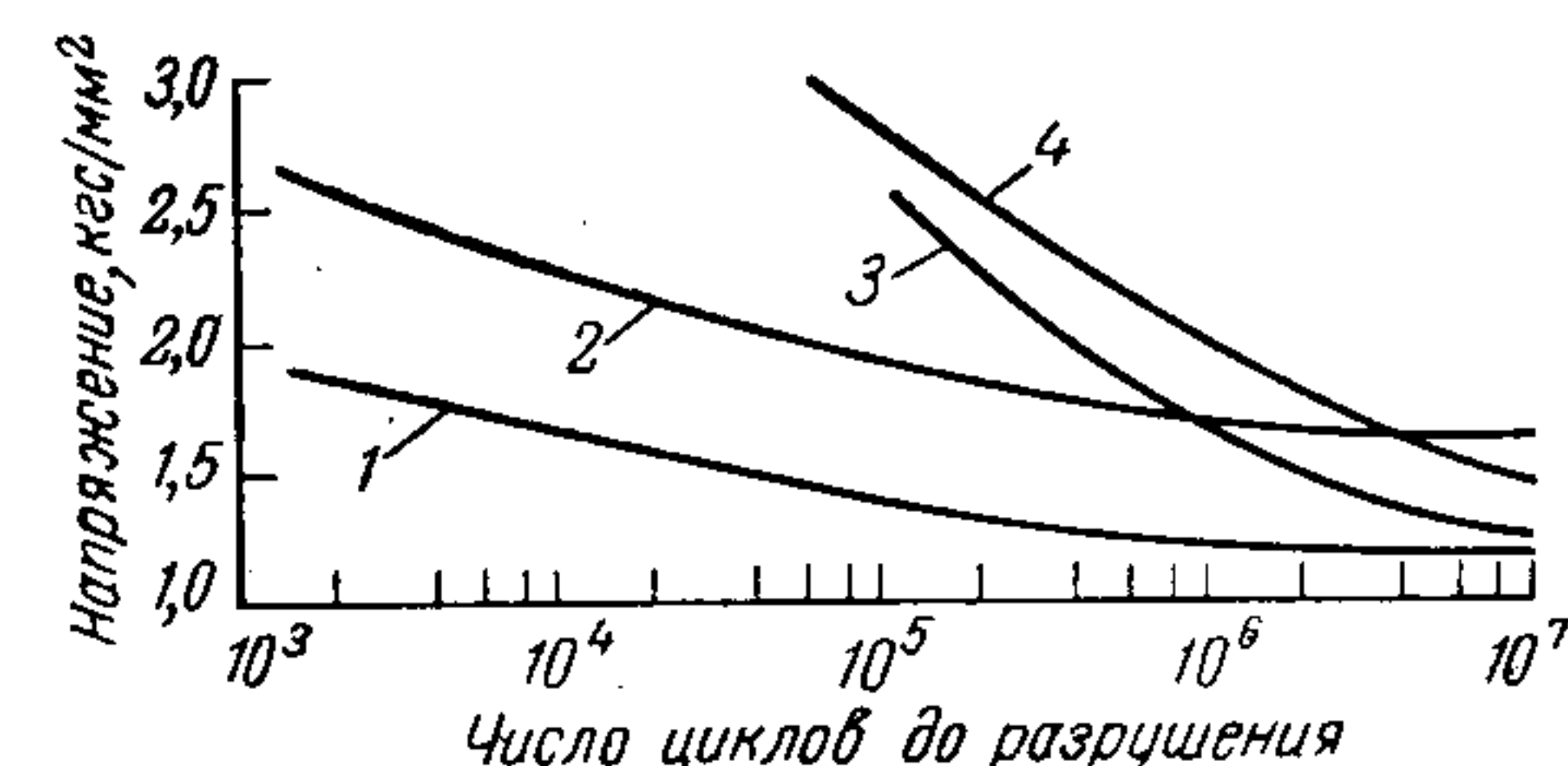


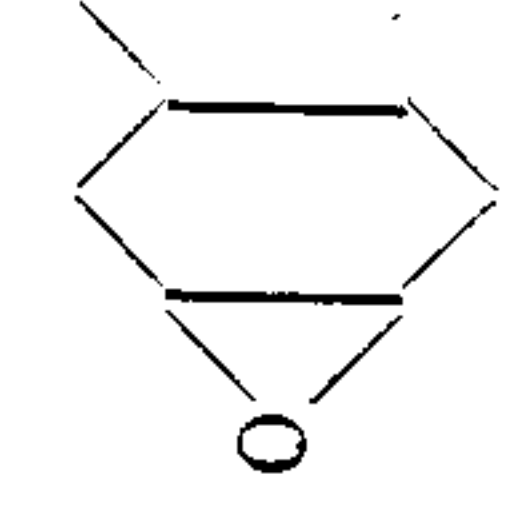

Рис. V.16. Усталостная прочность ненаполненных (1, 3) и наполненных (2, 4) полиамида (1, 2) и поликарбоната (3, 4).

и 30% неаппретированного. Это можно объяснить лучшей смачиваемостью аппретированного волокна и повышением адгезионного взаимодействия термопластичной матрицы с волокнами, благодаря чему напряжения равномерно распределяются по всему наполнителю.

При сравнительных испытаниях на динамическую усталость поликарбоната и полиамида [24] было показано, что с введением в них стеклянных волокон число циклов до разрушения возрастает на два порядка (рис. V.16). При сравнении стеклонаполненных термопластов (при одинаковой степени наполнения) при циклических испытаниях установлено, что при больших нагрузках целесообразно применять волокниты на основе поликарбоната, а при длительном воздействии средних напряжений рекомендуются стеклонаполненные полиамиды.

Адгезионное взаимодействие между наполнителем и термопластичным связующим (так же, как и в реактопластах) в значительной мере зависит от метода поверхностной обработки и направленного регулирования процессов, происходящих на границе контакта [1, с. 414; 2; 13; 18, с. 36; 26]. В табл. V.5 приведены аппретуры, рекомендуемые для стеклянных волокон и различных типов термопластичных связующих. Применяя аппретированные стеклянные волокна,

Таблица V.5. Аппреты для стеклянных волокон, используемые для различных типов термопластичных связующих

Аппрет	Формула	Термопластичное связующее
Винилтриэтоксисилан	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Полиэтилен, полипропилен
Винилдиметоксидэтоксисилан	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Полиэтилен, полистирол, полипропилен, полиметилметакрилат
γ -2,3-Эпоксициклогексилпропилтриметоксисилан, тип А-186		Полвинилхлорид, поликарбонат, полистирол, полиамид, полиэтилен
γ -Глицидоксипропилтриметоксисилан, тип 187	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 	Полвинилхлорид, поликарбонат, полистирол, полиамид, полиэтилен
γ -Аминопропилтриметоксисилан, тип А-1100	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Полипропилен
γ -Хлорпропилтриметоксисилан	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Полистирол
γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан, тип А-174	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Полистирол, полипропилен, полиакрилат, полиамид

удалось в 1,5—2 раза повысить показатели некоторых свойств стекловолоконитов на основе полистирола, полиамида, полиакрилатов и др. Аппретирующие составы, защищая стеклянное волокно от действия влаги, повышают стойкость стекловолоконитов к длительному воздействию атмосферных факторов.

Таблица V.6. Влияние аппретирования на свойства стеклотекстолитов, подвергнутых длительному атмосферному воздействию

Состав композиции	Свойства			
	До старения		После старения	
	разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²	разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²
Полистирол + стеклоткань с аппретом				
А-174	34	1270	21,8	1180
А-186	30	1180	23,6	1125
А-1100	21	880	16,5	840
неаппретированная	17	1000	11	880
Полиамид 6,6 + стеклоткань с аппретом				
А-186	35	1080	29	1030
А-187	33	980	29	930
А-1100	38	1180	28,9	980
неаппретированная	18,4	840	13	635
Полиакрилат + стеклоткань с аппретом				
А-1100	43,6	1180	37,6	1080
А-174	33,5	1320	29,6	1180
А-186	31	1180	26	1080
А-187	23,9	980	22	930
неаппретированная	30	1120	19,4	1030

В работе [13] на примере полиамида, наполненного стеклянным волокном (33 вес.%) при соотношении $l/d = 100$, показано, как влияют различные аппреты (винилтриметоксидэтоксисилан, γ -этилендиаминопропилтриметоксисилан и др.) на физико-механические свойства композиции. Показано, что варьируя тип волокна и аппрета, можно существенно повысить прочность и модуль упругости композиции [11, 13]. Наиболее эффективен в случае полиамидов аппрет, содержащий аминогруппы, в частности аminosилан. Применение высокоэффективных аппретов позволяет снизить степень наполнения (или длину волокон), сохраняя при этом достигнутый уровень физико-механических свойств.

Для аппретирования волокон при наполнении полиолефинов [25] рекомендуется использовать смесь, состоящую из силоксанового

аппрета (типа А-1100) и пленкообразующего полимера, например сополимера этилена с аммониевой солью акриловой кислоты. Подобная обработка поверхности стеклянного волокна повышает его смачиваемость полиолефинами. Рост показателей физико-механических свойств полиэтилена и полипропилена, наполненных стеклянным волокном (30 вес. %), обработанным смесью аппрета и сополимера, приведен в табл. V.7 и V.8. Исключение составляет лишь ударная вязкость полипропиленстекловолокнита, которая несколько ниже при использовании аппретированного волокна.

Таблица V.7. Влияние аппретирования стеклянных волокон на свойства полипропиленстекловолокнита (образцы изготовлены литьем под давлением, степень наполнения 30 вес. %)

Показатели	Сополимер этилена и соли акриловой кислоты	Смесь сополимера и винилтриэтоксисилана	Сополимер этилена и соли акриловой кислоты	Смесь сополимера и винилтриэтоксисилана	Неаппретированные образцы
Разрушающее напряжение, кгс/мм ²					
при растяжении	4,5	5,5	4,7	7,0	5,60
при изгибе	6,3	7,7	5,9	9,2	6,3
Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см	14,7	7,6	17,4	10,9	17,0
Теплостойкость под нагрузкой 18,2 кгс/см ² , °С	119	147	121	146	129

Таблица V.8. Влияние аппретирования стеклянных волокон на свойства полиэтиленстекловолокнита* (образцы изготовлены литьем под давлением, степень наполнения 30 вес. %)

Показатели	Сополимер этилена и соли акриловой кислоты	Смесь сополимера и винилтриэтоксисилана	Сополимер этилена и соли акриловой кислоты	Смесь сополимера и винилтриэтоксисилана	Неаппретированные образцы
Разрушающее напряжение, кгс/мм ²					
при растяжении	5,4	7,0	5,3	6,3	4,1
» изгибе	7,7	9,9	7,7	8,4	5,9
Ударная вязкость по Изоду, кг·см/см	10,9	14,7	12,5	12,0	8,2
Теплостойкость под нагрузкой 18,2 кгс/см ² , °С	123	125	122	124	103

* Полиэтилен высокой плотности.

ТЕРМОПЛАСТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ

Полимерные материалы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя волокна органического происхождения (синтетические или природные), а в качестве связующего — термопласты различного химического состава, характеризуются достаточно высокими значениями прочности и жесткости при малой кажущейся плотности, что сближает их по удельным значениям прочности и модуля упругости с металлами и стеклопластиковыми. Органические волокна, введенные в состав термопласта, как правило, не ухудшают его химическую стойкость к различным средам, электроизоляционные свойства и морозостойкость. В то же время существенно уменьшается ползучесть материалов при длительном нагружении, возрастает на несколько порядков длительная прочность, повышается стабильность размеров при тепловом воздействии, увеличивается верхний температурный предел эксплуатации, возрастает стойкость к растрескиванию и т. п. Незначительное различие в коэффициентах линейного расширения наполнителя (синтетическое волокно) и термопласта облегчает протекание релаксационных процессов, обуславливая низкий уровень остаточных напряжений, а, следовательно, большую эксплуатационную надежность по сравнению с пластиком, наполненным минеральными волокнами [6; 9, с. 266; 27—30].

Структура наполнителя, вводимого в термопласт, является одним из основных факторов, определяющих свойства наполненного термопласта, а также метода его переработки. Деление наполненных термопластов на волокнистые с дискретными волокнами и слоистые пластики (текстолиты), как и в случае реактопластов, носит условный характер, однако дает возможность более четко их систематизировать с целью создания оптимальных «конструкций» материалов.

Как будет показано ниже, при любом способе введения органических волокон в термопласт и формования изделий волокна нагреваются до высоких температур. Однако следует иметь в виду, что синтетические волокна, являющиеся высокоориентированными полимерами, находящимися в термодинамически неравновесном состоянии, при повышении температуры до определенного предела могут подвергаться интенсивной дезориентации, сопровождающейся снижением показателей физико-механических свойств. Предельные температуры, ниже которых процессы дезориентации протекают чрезвычайно медленно или полностью прекращаются, зависят от химической природы волокон и степени их ориентации.

Для предотвращения дезориентации волокон в процессе их совмещения с расплавом термопласта и формования изделий желательно использовать синтетические волокна повышенной теплостойкости — на основе ароматических полиамидов, поли-*n*-бензамидов, термостабилизированных полиэфиров и др. [9, с. 266; 42, с. 40; 43—46]. Свойства некоторых синтетических волокон, используемых в качестве наполнителей термопластов, приведены в табл. V.9.

Таблица V.9. Свойства синтетических волокон, применяемых в качестве наполнителей термопластов

Показатели	Полипропиленовое	Полиамидное (капрон)	Полиэфирное (лавсан)	Поливинил-спиртовое (винол)	Поли-п-бензамидное (СПА)
Плотность, г/см ³	0,9	1,14	1,38	1,26	1,45
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/мм ²	45—56	77—85	50—60	80—100	280—300
Относительное удлинение при разрыве, %	22—25	13—17	15—25	5—8	2,5—3
Начальный модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²	450—500	320—358	1000—1100	2000—3000	10000—16000
Температура деформации, °C	155—160	195—215	235	230	300
Верхний температурный предел переработки, °C	110—120	150—170	175—185	190—200	250—300

Термическая стойкость синтетических волокон оценивается температурой, при которой за 50 мин прочность волокон не снижается более, чем на 10%. За это время должно закончиться распределение

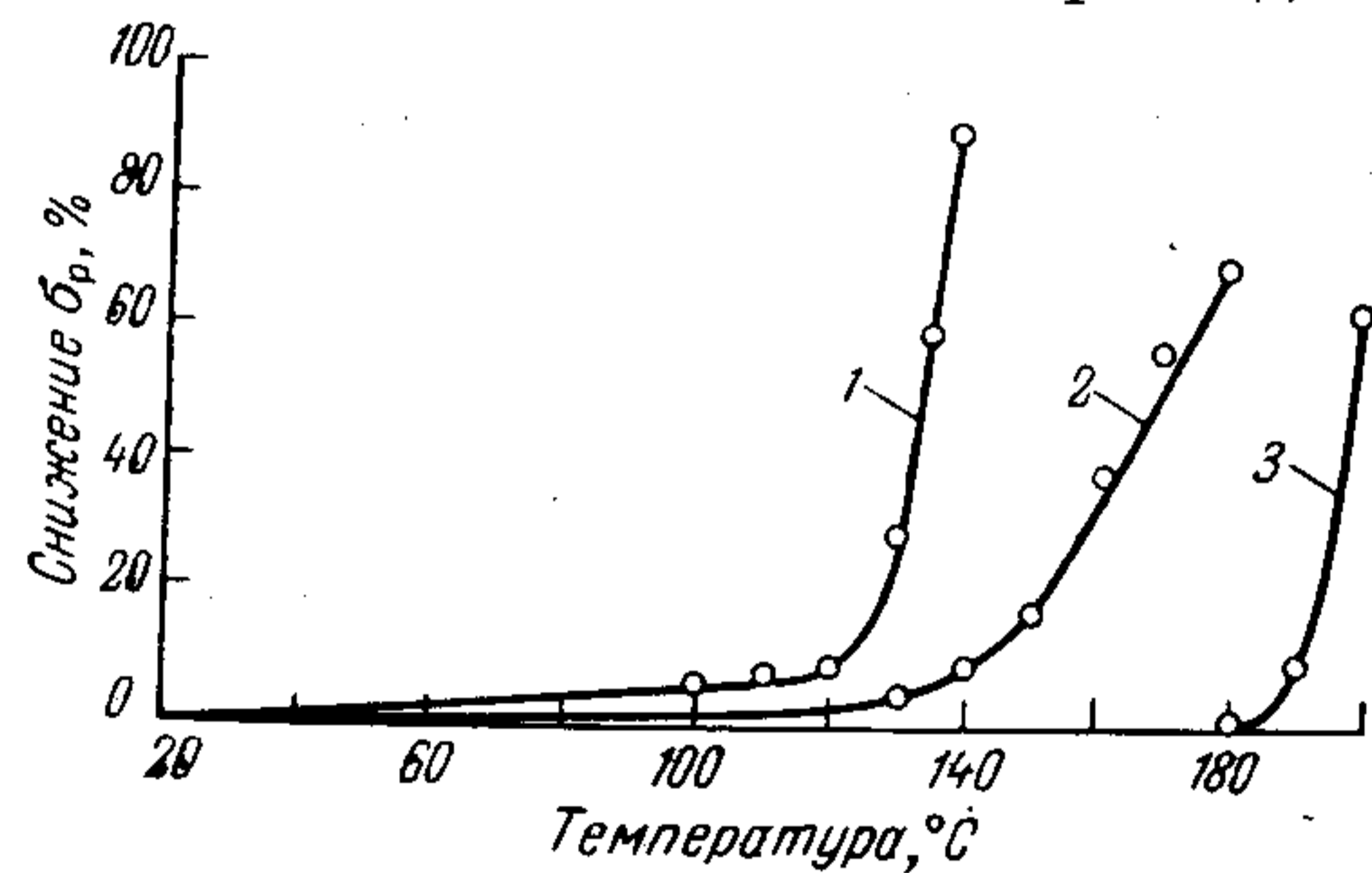


Рис. V.17. Изменение разрушающего напряжения при растяжении волокон после нагрева в течение 50 мин при различной температуре:

1 — лавсановое волокно; 2 — полипропиленовое; 3 — термостабилизированное лавсановое.

волокон в расплаве термопластичного связующего при получении наполненных композиций и формование изделий.

В качестве примера на рис. V.17 и V.18 показано изменение разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве лавсанового, полипропиленового и термостабилизированного лавсанового волокон в зависимости от температуры нагрева в течение 50 мин. Из перечисленных волокон наиболее

термически стойким оказалось термостабилизированное лавсановое волокно, которое применяют в качестве наполнителя полиэтилена. Наполненный этим волокном полиэтилен можно перерабатывать экструзией или литьем, не опасаясь процессов дезориентации, вызывающих снижение прочности волокон.

В композициях на основе термопластов, наполненных дискретными стеклянными, углеродными или борными волокнами, облада-

ющими высокими прочностью и жесткостью, практически не удается достичь высокого коэффициента реализации прочности наполнителя из-за существенного различия в деформационных свойствах волокон и термопластичного связующего. Для достижения максимального упрочнения термопластов синтетическими волокнами необходимо не только учитывать термическую стабильность последних, но и тщательно подбирать компоненты композиции по их деформационно-прочностным характеристикам. Эффективная совместная работа волокна и связующего возможна лишь в том случае, когда связующее (термопласт) способствует равномерному распределению заданных напряжений по сечению образца, «включая» в работу сопротивления разрушению все волокна наполнителя. При этом желательно, чтобы разрушение волокон происходило в области

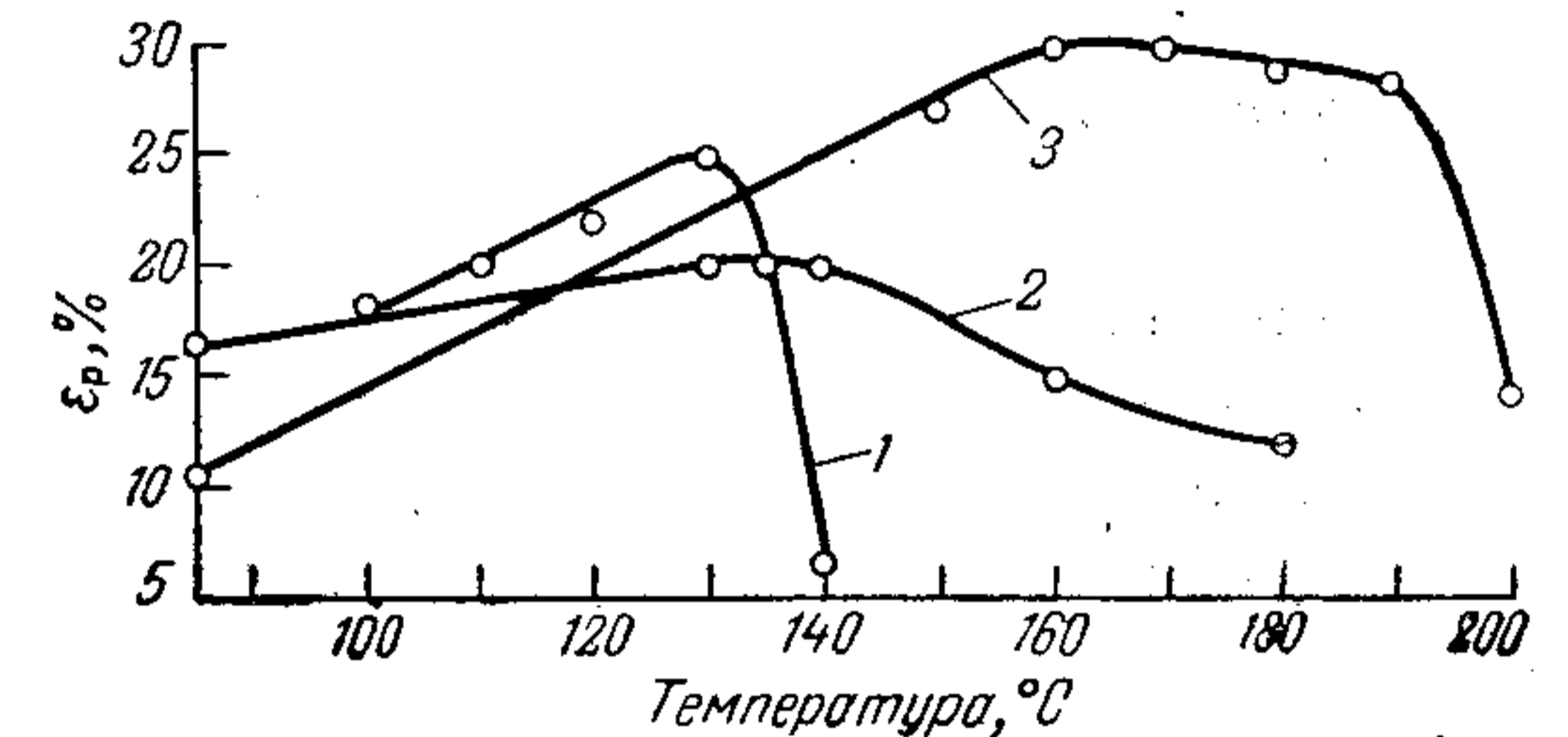


Рис. V.18. Изменения относительного удлинения при разрыве волокон после нагрева в течение 50 мин при различной температуре (обозначения те же, что на рис. V.17).

деформаций, близких к предельно возможным упругим деформациям упрочняемого термопласта. Деформации же при разрушении некоторых синтетических волокон близки по величине к деформациям разрушения термопластов, поэтому коэффициент реализации прочности наполнителя в такого рода композициях возрастает. При этом необходимо учитывать и то, что синтетические волокна с чрезмерно высокими значениями удлинений при разрыве (большими, чем у термопластичной матрицы) понижают прочность композиции.

Для иллюстрации этого положения были исследованы композиции на основе полиэтилена, содержащие в качестве наполнителя стеклянное, лавсановое и волокно винол, резко отличающиеся удлинениями при разрыве и модулями упругости (табл. V.10 и рис. V.19). Из приведенных данных следует, что в сочетании с полиэтиленом целесообразно применять волокно винол. При этом достигается максимальное упрочнение несмотря на то, что прочность волокна винол в 3 раза ниже прочности стеклянного волокна [30].

На рис. V.20 приведена зависимость прочности при растяжении полиэтилена высокого давления, наполненного полипропиленовым и лавсановым волокнами, от степени наполнения. Увеличение степени наполнения соответственно свыше 20 и 30 вес.% не сопровождается дальнейшим ростом прочности. В то же время резко снижается текучесть композиции, что осложняет формование изделий и вызывает частичное разрушение волокна в процессе переработки.

Таблица V.10. Механические свойства волокон и композиций на основе полиэтилена высокого давления (длина волокон 10 мм)

Наполнитель	Относительное удлинение при разрыве волокон, %	Соотношение модулей упругости при растяжении волокон * и полиэтилена, кгс/мм ²	Разрушающее напряжение при растяжении композиции (степень наполнения 30 вес %), кгс/мм ²
Стекловолоконное волокно	1—3	80 : 1	4,10
Лавсановое волокно	15—25	10 : 1	2,5
Волокно винол	5—8	33 : 1	6,0

* Модуль упругости определен после отжига волокон при температуре переработки пластика.

При прочих равных условиях, чем меньше диаметр волокон, тем выше оптимальная степень наполнения и больше эффект упрочнения термопласта. Просмотр в поляризованном свете микросрезов с образцов термопластов, наполненных синтетическими волокнами, показал,

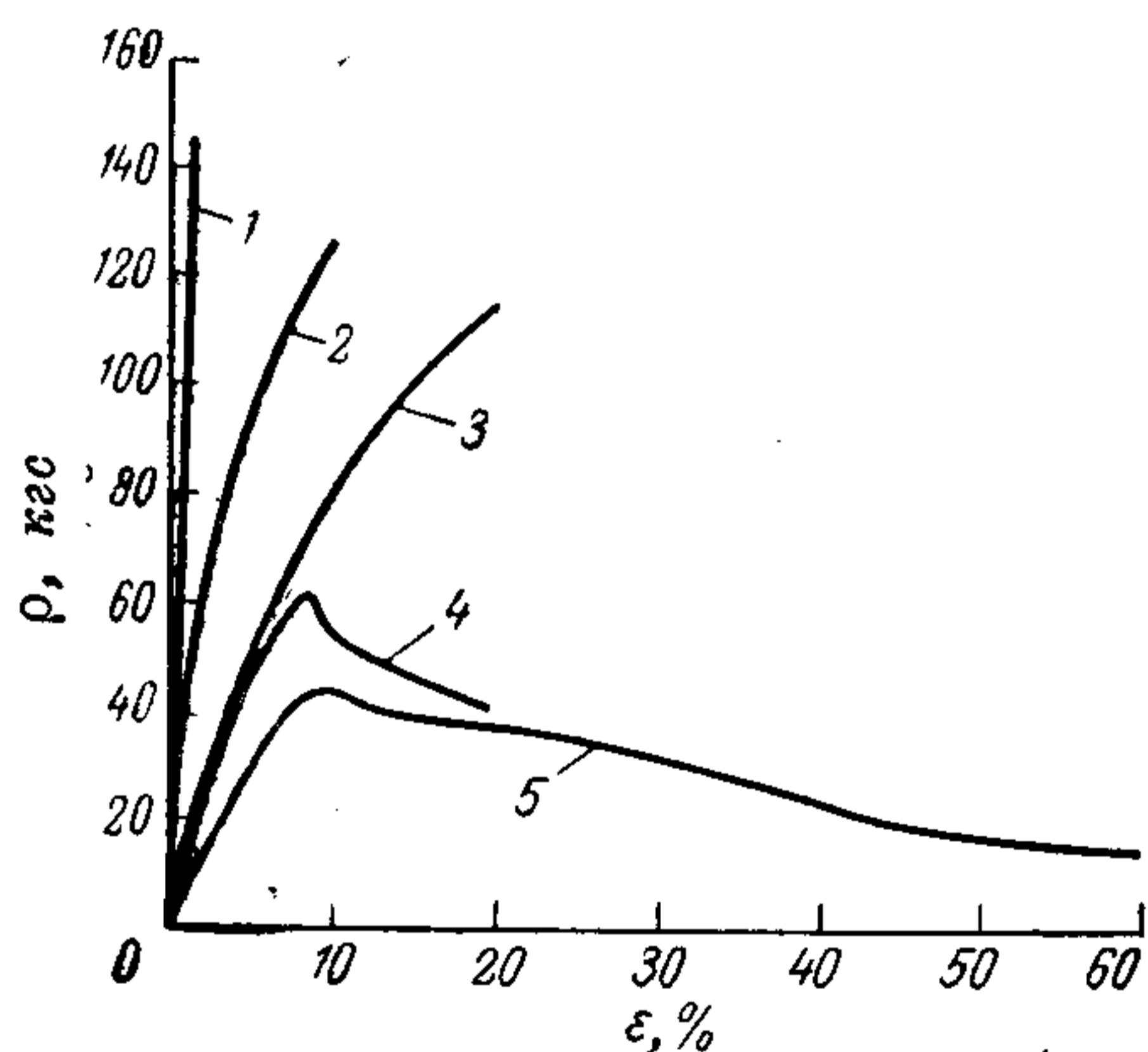


Рис. V.19. Диаграммы $P-\epsilon$ при растяжении стеклянного волокна (1), волокна винол (2), волокна лавсан (3), полиэтилена, наполненного волокном винол (4), и полиэтилена высокого давления (5).

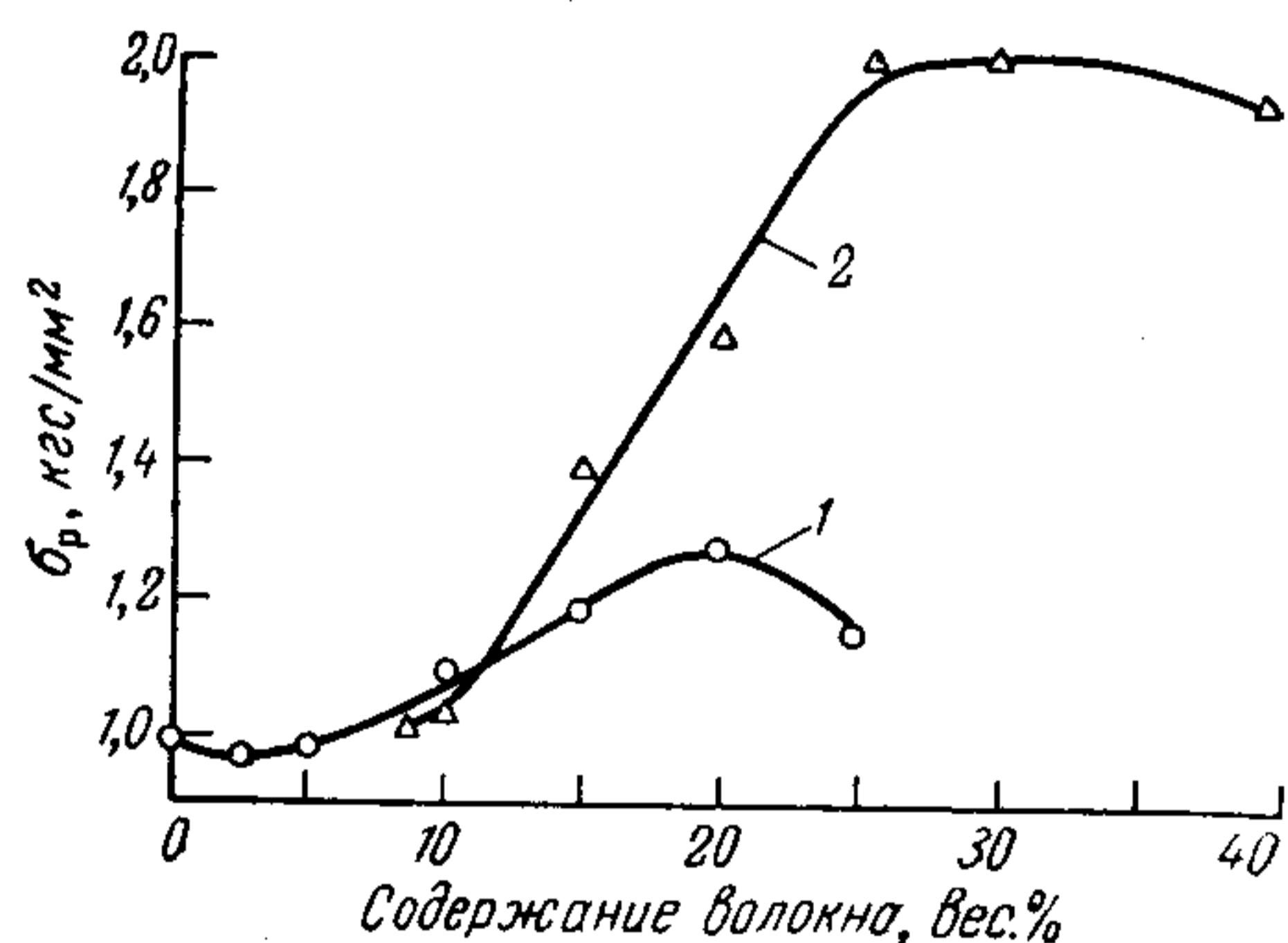


Рис. V.20. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении полиэтилена, наполненного полипропиленовым (1) и лавсановым волокном (2), от степени наполнения.

что волокна равномерно распределены в полимерной матрице, а в зоне контакта волокно — связующее и по сечению отсутствуют очаги перенапряжений. Это предопределяет не только повышение статической прочности, но и, что особенно важно, снижение ползучести и повышение длительной прочности наполненного материала. Так, при напряжении $0,8 \text{ кгс/мм}^2$ (рис. V.21) ползучесть наполненного

термопласта уменьшается почти в 5 раз по сравнению с ненаполненным при одновременном возрастании длительной прочности в десятки раз. Это дает право рекомендовать такого рода материалы для изделий конструкционного силового назначения.

При выборе оптимального состава, наполненных термопластов, содержащих органические волокна, огромное значение приобретает повышение смачиваемости и прочности сцепления на границе полимер — волокно. Так, например, предложено обрабатывать гидрофильные волокна винол, предназначенные для наполнения полиэтилена, кремнийорганическими соединениями, содержащими наряду с алкильными или метакрильными группами и алкокси- или ацетоксигруппы. Последние вступают в реакцию с гидроксильными группами поливинилового спирта, а алкильные или метакрильные радикалы повышают смачиваемость волокон полиэтиленом при повышенной температуре в процессе формирования материала. Особенно эффективны триалкоксисиланы с метакрильным радикалом. Обработка волокон винол таким соединением повышает сопротивление расслаиванию наполненного полиэтилена в 4 раза. Аналогичный эффект описан в работах [27, 28] и для других термопластов.

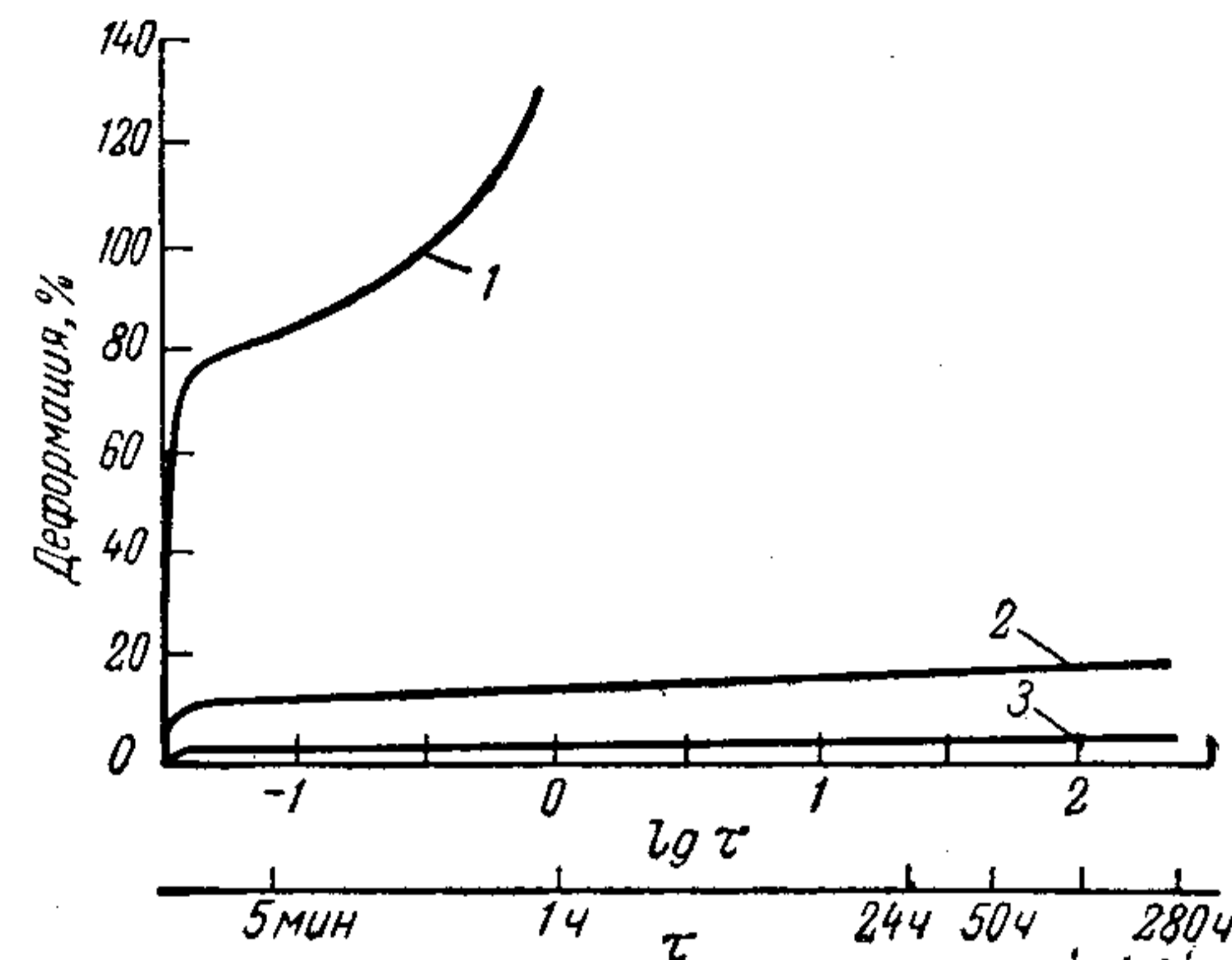


Рис. V.21. Кривые ползучести полиэтилена высокого давления при $\sigma = 0,8 \text{ кгс/мм}^2$ (1), полиэтилена высокого давления, наполненного лавсановым волокном, при $\sigma = 0,8 \text{ кгс/мм}^2$ (2) и полиэтилена низкого давления, наполненного лавсановым волокном, при $\sigma = 0,4 \text{ кгс/мм}^2$ (3).

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ТЕКСТОЛИТЫ

В последние годы получили распространение термопласты, упрочненные тканями различного плетения на основе стеклянных, асбестовых и органических высокопрочных волокон, так называемые термопластичные текстолиты [30, 35—38]. Так, за рубежом применяют слоистые материалы на основе полиакрилатов, армированных стеклянными и асбестовыми тканями, обладающие существенно более высокими показателями, чем термопласты, ненаполненные или наполненные дискретными волокнами той же химической природы. Разрушающее напряжение при растяжении выпускаемых в Японии стеклонаполненных текстолитов на основе поливинилхлорида марок Duraform и ФРВ более чем в 3 раза превосходит разрушающее напряжение исходного неармированного материала. В табл. V.11 приведены свойства некоторых слоистых термопластов,

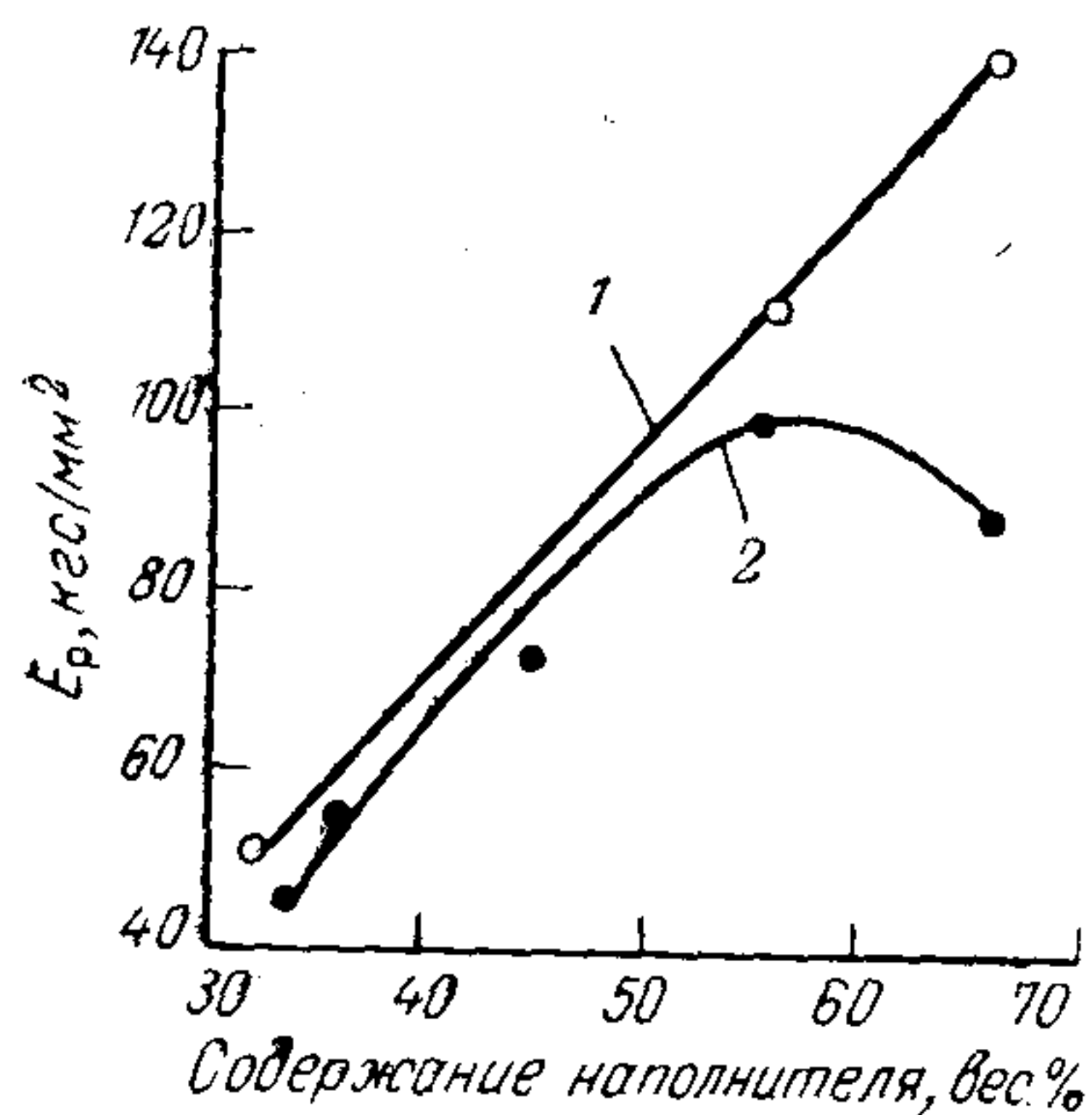
Таблица V.11. Свойства слоистых термопластов

Показатели	Наполнитель и связующее				
	Стекло-маг+ПВХ	Асбо-маг+ПВХ	Стекло-маг+ПММА	Ткань ви-нол+ПЭ н. п.	Ткань ви-нол+ПП
Плотность, г/см ³	1,60	—	1,50	1,15	1,10
Разрушающее напряжение, кгс/мм ² при растяжении	14,7	7,3	10,5	11—12	13,5—15
» изгибе	22,0	11,9	—	8,0	10—12
Модуль упругости при растяжении, кгс/мм ²	683	112	770	560	—
Ударная вязкость по Изоду, кгс·см/см	12,5	3,0	11,0	82,8 *	—
Теплостойкость под нагрузкой 18,2 кгс/см ² , °С	121	96	—	38,5 **	90 **

* По ГОСТ 4647—69.

** Теплостойкость по Мартенсу под нагрузкой 50 кгс/см².

армированных тканями на основе минеральных и органических волокон. Свойства слоистых пластиков на основе синтетических тканей сопоставимы со свойствами материалов, армированных



стекло- и асботканями, но имеют существенно меньшую кажущуюся плотность. Используя более теплостойкие, чем полиэтилен или полипропилен, термопласты, можно повысить также и теплостойкость слоистого пластика.

При исследовании влияния степени наполнения на свойства слоистых термопластов было показано, что существует оптимальная степень наполнения.

На рис. V.22 приведена зависимость модуля упругости при растяжении слоистого пластика на основе полиэтилена, армированного тканью винол, от степени наполнения. Расчетная кривая, приведенная на рисунке, получена с помощью приближенных уравнений

Рис. V.22. Зависимость модуля упругости при растяжении слоистого пластика на основе полиэтилена от степени наполнения тканью винол:

1 — расчетные данные; 2 — экспериментальные данные.

[39, 40], выведенных для стеклопластиков. Для полиэтилена, армированного тканью винол, расчетные данные справедливы до оптимальной степени наполнения.

Варьируя состав термопластичных текстолитов, можно в широких пределах изменять их свойства. Так, теплостойкость под нагрузкой 50 кгс/см² слоистого пластика, содержащего в качестве

наполнителя ткань винол, повышается с 40 до 90 °С при замене полиэтилена полипропиленом.

При создании термопластичных текстолитов широко используют аппретирование. Применение аппреторирующих составов и адгезивов заметно повышает адгезию наполнителя к термопласту, но мало изменяет стойкость к действию влаги (табл. V.12), атмосферных факторов, топлив, масел и др. Применение низковязких аппреторирующих составов обеспечивает равномерное заполнение термопластичным связующим межволоконного и межслойного объемов армирующего материала. При этом возможно достижение более высоких показателей свойств при степени наполнения меньшей, чем при использовании неаппретированного наполнителя.

Таблица V.12. Свойства полиэтилена, армированного аппретированной и неаппретированной тканью на основе волокна винол (45 вес. %)

Показатели	Неаппретированная ткань			Аппретированная ткань		
	Исходные показатели	после выдержки в воде		Исходные показатели	после выдержки в воде	
		10 сут	30 сут		10 сут	30 сут
Разрушающее напряжение, кгс/мм ² при растяжении	14,8	13,4	13,0	11,2	10,5	10,6
» изгибе	8,0	5,7	5,5	9,0	6,5	5,6
» сдвиге	0,35	0,17	0,16	0,69	0,40	0,40
Сопротивление расслаиванию, кгс/см	0,9	0,47	—	4,95	0,8	—

Из данных, приведенных в таблице, видно, что при аппретировании наполнителя, например, составом на основе метилметакрилаттриэтоксисилана существенно повышается только прочность при сдвиге и расслаивании. Разрушающее напряжение при растяжении при этом несколько снижается, что объясняется, по-видимому, действием аппреторирующего состава на волокно винол, несколько снижающим его прочность. После выдержки текстолита в воде прочность при сдвиге и расслаивании сохраняется на значительно более высоком уровне, чем у неаппретированных образцов. Было показано, что при защите торцов материала и прочность при изгибе не изменяется после длительной выдержки во влажной среде.

Можно было предположить, что действие различных кислот и щелочей, топлив, масел и др. будет вызывать более заметное ухудшение свойств слоистых термопластов на основе синтетических тканей,

чем ненаполненных термопластов. Однако при испытании полиэтилена, полипропилена, фторопластов и других термопластов, наполненных тканями из различных волокон (лавсан, вилол, ариид и др.), было показано, что их свойства изменяются незначительно. Так, изменение свойств (снижение) армированной тканью вилол полиэтилена после выдержки в течение 30 сут в различных средах составило:

Ацетон, бензин и масла	3%
Соляная кислота 3%-ная	6%
Азотная кислота 3%-ная	8%
Едкий натр 10%-ный	10%

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

В проблеме создания наполненных термопластов важнейшее место занимают вопросы технологии получения этих материалов. От способа введения волокнистого наполнителя зависит характер его распределения и ориентация в композиционном материале, степень повреждаемости волокна в процессе создания наполненного материала и, следовательно, свойства композиции. К этим вопросам, характерным и для наполнения отверждающихся смол, следует отнести вопросы, обусловленные специфичностью термопластичных связующих, в частности высоким молекулярным весом термопластичных полимеров. В отличие от отверждающихся смол растворы термопластичных полимеров становятся студнеподобными уже при концентрации 3—6 вес.%. Поэтому обычно применяемый способ сочетания наполнителя со смолами, вязкость которых снижена растворителем, в случае термопласта связан с большим расходом растворителя. Удалить же растворитель из наполненной массы высокомолекулярного полимера чрезвычайно трудно, так как над набухшим слоем образуется полимерная пленка, не проницаемая для паров растворителя.

Как правило, наполнитель вводят в термопласт, нагретый выше температуры текучести полимера. Но и в этом случае вязкость связующего остается очень высокой и невозможно распределить его равномерной тонкой пленкой по поверхности частиц наполнителя. Длительное же смешение расплава с наполнителем может привести к деструкции полимера. Частично это затруднение устраняется предварительным смешением порошка полимера с наполнителем при комнатной температуре. Если во время смешения полимер или наполнитель комкуются, то прибегают к вибрационному или ультразвуковому диспергированию компонентов друг в друге. В некоторых случаях порошок полимера и наполнитель диспергируют в инертной жидкости, смешивают их между собой и фильтрованием отделяют от жидкости.

После смешения необходимо размягчить полимер, чтобы смочить им поверхность наполнителя и покрыть ее непрерывной и по возможности одинаковой по толщине пленкой. При этом желательно

заполнить полимером все поры и трещины на поверхности с тем, чтобы площадь контакта максимально приблизилась по величине к суммарной поверхности наполнителя. При этом по всей площади контакта должно быть достигнуто прочное адсорбционное взаимодействие полимера с наполнителем. Однако в высоковязком полимере диффузионные процессы проходят чрезвычайно медленно, поэтому равновесное состояние адсорбционных слоев достигается в течение длительного времени, тем большего, чем выше молекулярный вес полимера [59]. По мере формирования адсорбционного слоя изменяется преимущественная конформация макромолекул в нем, а следовательно, плотность полимера, соотношение фаз, степень ориентации макромолекул и кристаллитов. В подавляющем большинстве случаев смесь полимера с наполнителем охлаждают до наступления адсорбционного равновесия, «замораживая» какую-то произвольно выбранную стадию его образования. Отсюда столь противоречивые описания структуры адсорбционных слоев, их протяженности, плотности и не менее противоречивые сведения о свойствах наполненных термопластов.

Если размер пор на поверхности наполнителя соизмерим с размером макромолекул, то достижение адсорбционного равновесия требует еще более длительного времени [60, 61]. Мелкие поры выполняют функцию молекулярных сит, в них проникают лишь низкомолекулярные фракции полимера, что может внести существенные изменения в структуру адсорбционного слоя.

Количество полимера, адсорбированного твердой поверхностью, возрастает с увеличением молекулярного веса. Если поверхность не пористая, то количество адсорбированного полимера g в равновесном состоянии описывается эмпирическим уравнением:

$$g = kM^\alpha \quad (3)$$

где M — молекулярный вес полимера; k — константа, характеризующая взаимодействие данного наполнителя и данного полимера; α — коэффициент, зависящий от преимущественной конформации макромолекул в условиях адсорбции (изменяется от 0 до 1).

Поскольку молекулярный вес термопластичных связующих не соизмеримо выше молекулярного веса отверждающихся смол, то значительно возрастает и объем связующего, находящегося в зоне действия адсорбционных сил, а, следовательно, и более интенсивно возрастает вязкость размягченного полимера в присутствии наполнителя [62, 63]. В качестве примера на рис. V.23 приведены данные, характеризующие текучесть полиэтилена, наполненного волокном лавсан и ненаполненного, при различных напряжениях сдвига. Для достижения одного и того же показателя текучести расплава в случае наполненного полиэтилена требуется примерно вдвое большее напряжение сдвига.

На рис. V.24 показана зависимость скорости сдвига $\epsilon_{сд}$ от напряжения сдвига $\tau_{сд}$ для ненаполненного и наполненного волокном

лавсан (25 вес.%, длина волокна 5—6 мм) полиэтилена. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение волокна в состав полиэтилена существенно уменьшает скорость сдвига во всем интервале исследованных температур и напряжений сдвига.

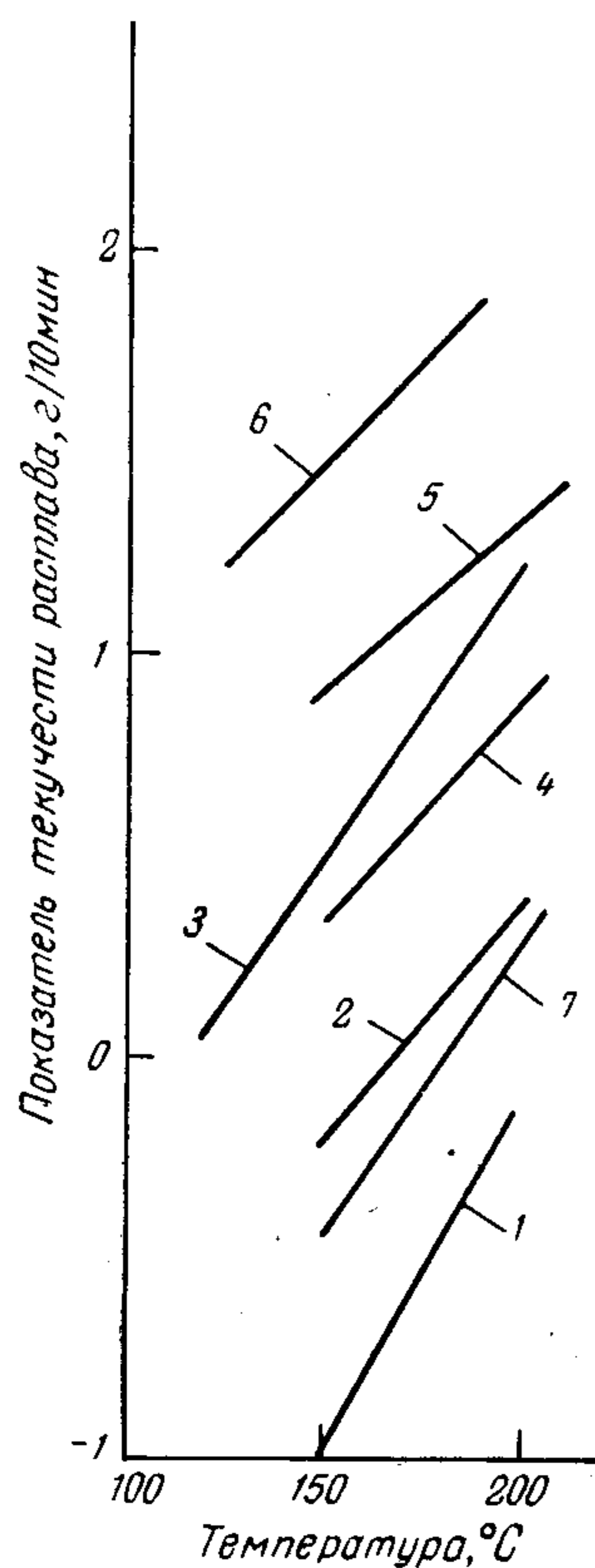


Рис. V.23. Температурные зависимости показателя текучести расплава полиэтилена, наполненного 25 вес. % волокна лавсан (1—3) и ненаполненного (4—7): 1, 4 — $\tau_{сд} = 0,305$ кгс/см²; 2, 5 — 0,61 кгс/см²; 3, 6 — 1,34 кгс/см²; 7 — 0,135 кгс/см².

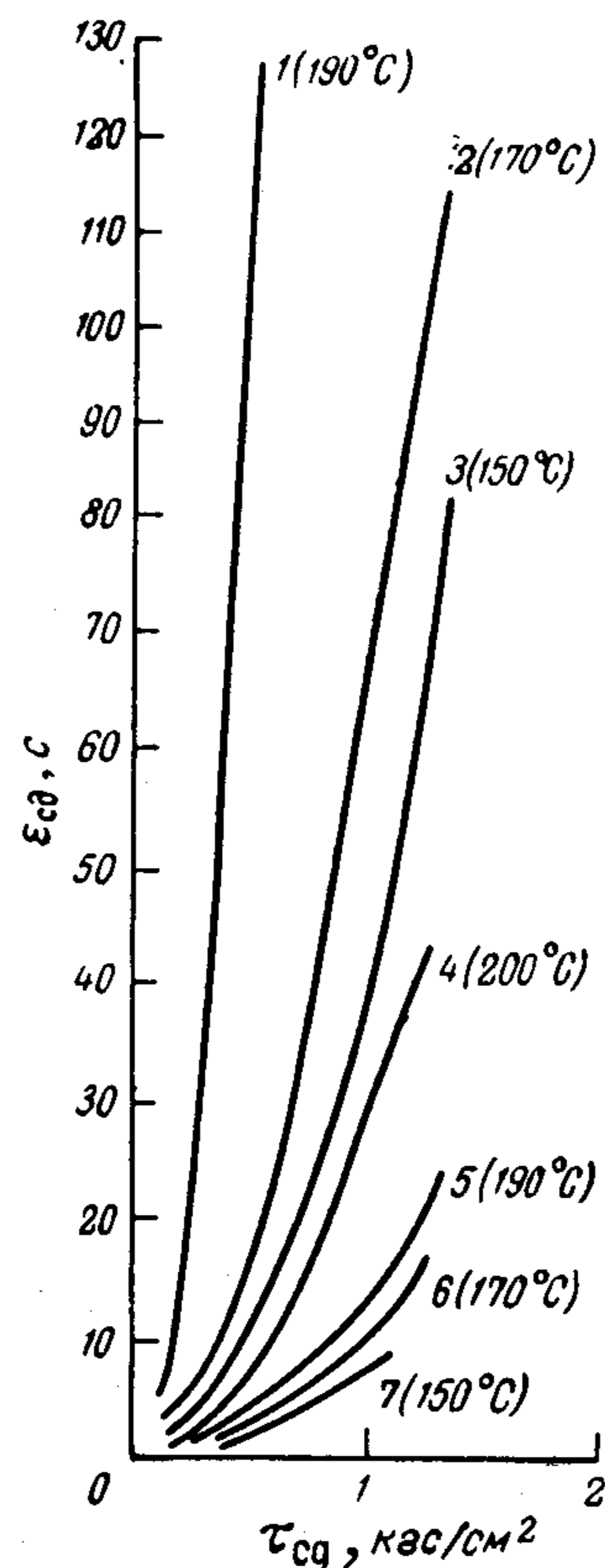


Рис. V.24. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для ненаполненного (1—3) и наполненного 25 вес. % волокна лавсан (4—7) полиэтилена при различных температурах.

Текущность материала может характеризоваться величиной [31]

$$K = \frac{\lg(\epsilon_{сд1}/\epsilon_{сд2})}{\lg(\tau_{сд1}/\tau_{сд2})} \quad (4)$$

где $\epsilon_{сд1}$, $\epsilon_{сд2}$, $\tau_{сд1}$ и $\tau_{сд2}$ — скорости и напряжения сдвига для двух соседних точек.

Полиэтилен можно перерабатывать экструзионным методом при значениях коэффициента $K = 1—3$. Для полиэтилена, напол-

ненного волокном лавсан, K составляет 1,1—1,3. Направленное регулирование текучести наполненных термопластов осуществляют, варьируя содержание волокна.

Установлено [18, с. 196; 32; 47; 48], что возрастание вязкости расплава происходит не только за счет увеличения количества вводимого наполнителя, но и в результате взаимодействия полимера и волокна, обуславливающего ограничение подвижности молекулярных цепей и зависящего от структуры термопласта. Так, в случае кристаллических полимеров, обладающих более высокой степенью молекулярной упорядоченности и более сильным межмолекулярным взаимодействием, затруднено образование дополнительных связей с поверхностью наполнителя, что подтверждается меньшей адгезией наполнителя к термопласту и незначительным изменением температуры плавления [49, 50].

Расплавление порошка полимера в присутствии наполнителя производят в большинстве случаев в экструдерах. Этот метод получил наиболее широкое распространение. Наполненный термопласт, выходящий из экструдера, гранулируют. Существует несколько разновидностей метода:

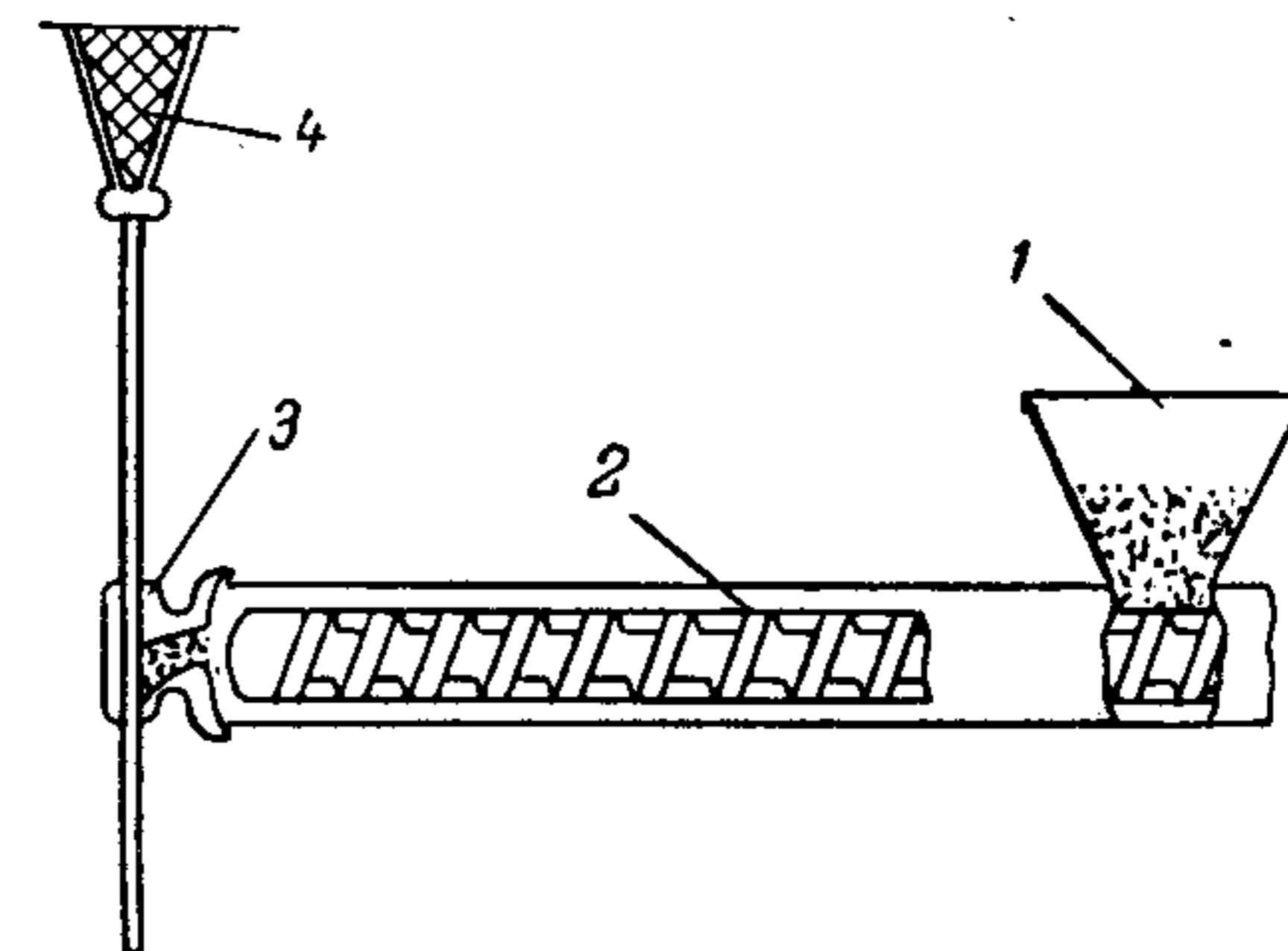


Рис. V.25. Схема установки для получения наполненного термопласта методом экструзии: 1 — бункер; 2 — шнек; 3 — головка экструдера; 4 — шпулярник.

1) отдельная дозированная подача компонентов в материальный цилиндр экструдера и совмещение процессов смешения с расплавлением термопласта;

2) предварительное смешение полимера и наполнителя с последующей подачей смеси для расплавления и экструдирования;

3) введение пучка непрерывных волокон в расплав полимера, экструдирование массы и гранулирование.

Последний способ иллюстрирует схема (рис. V.25) установки для получения гранулированных термопластов, наполненных синтетическим волокном. Термопласт из бункера и загрузочного устройства поступает в зону шнека, где он расплавляется и перемещается в головку экструдера. Одновременно через специальную насадку в зону головки вводят волокно в виде нескольких пучков. Движение волокна от шпулярника к зоне головки, в которой происходит совмещение с термопластом, и последующее перемещение покрытого термопластом волокна в зону охлаждения и резки на гранулы, осуществляется с регулируемой скоростью при помощи тягового устройства. Соотношение наполнителя и термопласта регулируется числом нитей, проходящих сквозь головку экструдера, скоростью их перемещения и скоростью движения шнека. Для нанесения равномерной пленки на волокна предусмотрено калибровочное устройство.

Слоистые пластики получают прессованием пакета с чередующимися слоями пленки термопласта и ткани. В связи с тем, что вязкость расплавов термопластов весьма высока и на несколько порядков превышает вязкость растворов терморезактивных смол, применяемых для пропитки тканей, получить монолитный слоистый материал очень трудно. Для того чтобы связующее полностью заполнило межтканевое и межслоевое пространство, необходимо применять достаточно толстую пленку термопласта, что снижает степень наполнения армированного материала. Если же уменьшить толщину пленки, то при расплавлении термопласта возможно образование пустот в результате разрывов тонкого слоя термопласта при контакте с тканью, а также неполное обволакивание наполнителя связующим и, следовательно, ухудшение свойств армированного материала. При повышении давления прессования не всегда достигается желаемый результат, так как появляется опасность разрушения наполнителя, что, безусловно, сказывается на значениях показателей механических свойств композиции.

Первые шаги по использованию наполненных термопластов в авиа-, авто- и судостроении, электропромышленности, строительстве, при изготовлении деталей бытового назначения и т. д. подтвердили целесообразность и экономическую эффективность применения таких материалов. Изготовление корпусов электродвигателей, труб, вентилях, тарных емкостей, декоративно-отделочных панелей, изделий антифрикционного назначения, воздухозаборников, емкостей для химических активных сред, зубчатых передач, штепсельных разъемов, изделий для сельскохозяйственной авиации и многих других — вот далеко не полный перечень возможных областей использования термопластов, наполненных волокнами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Светлова. М., «Мир», 1970, с. 414—449.
2. Gunter R., «Kunststoffe», 1970, Bd. 60, № 12, S. 924—930.
3. Gunter R., «Kunststoffe», 1965, Bd. 57, № 6, S. 414—417.
4. Gunter R., «Kunststoffe», 1965, № 3, S. 120—122.
5. Экспресс-информация ВИНТИ. СВМ, 1969, № 20, реф. 264.
6. Материалы Всесоюзного совещания по наполненным полимерам, 1968—1970 гг. ЛДНТП.
7. Metz A., «Kunststoffe-Rundschau», 1967, Bd. 14, 4, S. 213—219.
8. Экспресс-информация ВИНТИ. СВМ, 1971, № 10, реф. 159.
9. Пластики конструкционного назначения (реактопласты). Под ред. Е. Б. Тростянской. М., «Химия», 1974. 304 с.
10. Anderson R., Lovingood D., SPE Journ., 1968, v. 24, № 3, p. 223—228.
11. Barthel R., Coche H., Flemming F., Plaste u. Kautsch., 1967, Bd. 14, № 7, S. 479—482.
12. Lomax J., O'Rourke J., Soc. of Plastics Eng. Ind., 1965, № 5, p. 475—479.

13. Хим. пром. за рубежом, 1967, с. 31—38, № 12.
14. Brit. Plast., 1970, v. 43, № 12, p. 83—86.
15. Саттон У. В кн.: Монокристаллические волокна и армированные ими материалы. Пер. с англ. Под ред. А. Т. Туманова. М., «Мир», 1973, с. 268—331.
16. Conf. Carbon Fibers Compos. a. Appl., London, 1967, № 33, p. 6—8.
17. Mod. Plast., 1966, v. 43, № 12, p. 102—103.
18. Липатов Ю. С., Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967. 275 с.
19. Соломко В. П., Усков И. А., Изв. вузов. «Технология легкой промышленности», 1963, № 3, с. 23—26.
20. Липатов Ю. С., ДАН БССР, 1961, т. 5, с. 69—73.
21. Липатов Ю. С., Павлюченко Г. М., Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 10, с. 1564—1567.
22. Липатов Ю. С., Василенко Я. М., Липатова Г. Э., Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 2, с. 290—295.
23. Экспресс-информация ВИНТИ. СВМ, 1969, № 20, реф. 264.
24. Egnsten V., «Kunststoffe», 1970, Bd. 60, № 12, S. 912—924.
25. Fontana V., Thomas G., J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 480—481.
26. Липатов Ю. С., Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1528—1533.
27. Polymer Eng. a. Sci., 1966, v. 6, p. 297—299.
28. Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, p. 465—466.
29. Ревяко М. М., Олехнович А. М. и др., «Обмен опытом в радио-промышленности», 1971, № 5, с. 46—49.
30. Тетерев Л. А., Перов Б. В. и др. В кн.: Материалы семинара ЛДНТП, 1972, с. 140—143.
31. Бухгалтер В. И., Северовостокова Е. Д., Пласт. массы, 1960, № 2, с. 44—47.
32. Липатов Ю. С., Перышкина Н. Г. В кн.: Адгезия полимеров, М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 107.
33. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1965. 748 с.
34. Клаз С. И. Кандидатская диссертация. МИТХТ, 1967.
35. Пат. США, кл. 117-54, 3287155, 22/II 1966.
36. Пат. США, кл. 260-41, 3347818, 17/X 1967.
37. Англ. пат., кл. СЗР В5А, 1049296, 23/II 1966.
38. Проспекты-каталоги фирмы «Asahi Glass», 1970.
39. Plaste u. Kautsch., 1959, Bd. 5, S. 203—206.
40. Mod. Plast., 1956, v. 33, p. 131—133.
41. Plaste u. Kautsch., 1967, Bd. 14, S. 479—482.
42. Перепелкин К. Е. Структурная обусловленность механических свойств высокоориентированных волокон. Обзор НИИТЭХИМ. М., 1970. 60 с.
43. Пакшвер А. Б. В кн.: Энциклопедия полимеров. Т. 1. Под ред. В. А. Каргина. М., «Советская энциклопедия», 1972, с. 503—508.
44. Высокопрочное волокно. Информация ВНИИВ. Хим. волокна, 1971, № 1, с. 60—62.
45. Кудрявцев Г. И., Щетинин А. М., Хим. волокна, 1968, № 6, с. 2—11.
46. «Composites», 1973, v. 4, № 1, p. 31—38.
47. Каргин В. А., Соколова Т. И., Рапопорт-Молодцова Н. Я., Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 756.
48. Корецкая Г. А., Соколова Т. И., Каргин В. А., Высокомол. соед., 1961, т. 8, № 6, с. 949.
49. Соломко В. П., «Механика полимеров», 1970, № 6, с. 1031.
50. Каргин В. А., Соколова Т. И., Шапошникова Т. К., Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 3, с. 385—389.
51. Любомирова О. И., Яхнин Е. Д., Таубман А. Б., Коллоид ж., 1974, т. 36, 2 с. 374—376.
52. Ирген Л. И., Чиркова Е. А., Эльтеков Ю. А., «Механика полимеров», 1973, № 2, с. 253—258.

53. Mizuhara K., Hara K., Imoto T., Kolloid Z. Polymere, 1969, Bd. 229, S. 17—21.
54. Керч Г. М., Ирген Л. А., «Механика полимеров», 1974, № 3, с. 387—391.
55. Lang G., «Kunststoffe», 1974, Bd. 64, № 6, S. 297—302.
56. Kardos J., Cheng F., Tolbert T., Polymer Eng. Sci., 1973, v. 6, p. 455—465.
57. Itetan D., Williams L. H., J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 5, p. 1451—1476.
58. Groeninkx G. e. a., J. Polymer Sci. (Physik.), 1974, v. 12, p. 303—316.
59. Killmann E., Wiegand H., Makromol. Chem., 1970, Bd. 132, S. 239—246; Killmann E., Kuzenko M., Angew. makromol. Chem., 1974, Bd. 35, S. 39—55.
60. Patel V. M., Patel C. K., Patel R. D., Angew. makromol. Chem., 1970, Bd. 13, S. 195—201.
61. Hostetler R. E., Swanson J. W., J. Polymer Sci., 1974, v. 12, № 1, p. 29—43.
62. Сагалаев Г. В., Исмаилов Т. М., Пласт. массы, 1968, № 1, с. 44—47.
63. Сагалаев Г. В., Исмаилов Т. М., Шембель Н. Л., Пласт. массы, 1968, № 6, с. 46—48.

СПОСОБЫ РАСЧЕТА УДАРОПРОЧНЫХ И ЖЕСТКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Г. С. ГОЛОВКИН, А. А. РЫБИН

Расширение областей практического использования термопластов в качестве конструкционных материалов неразрывно связано с необходимостью придания этому материалу более высоких ударной прочности, жесткости и теплостойкости. Повышение жесткости и теплостойкости термопласта достигается увеличением жесткости его макромолекул или повышением степени кристалличности. Однако, как правило, это сопровождается повышением хрупкости материала и, следовательно, понижением его ударной прочности.

Сочетание в одном материале повышенной жесткости и ударной прочности достигается при создании композиционных термопластов, состоящих из матрицы и наполнителя. При этом выбор наполнителя определяется жесткостью матрицы. Если она хрупкая (высокий модуль упругости), ударная прочность повышается введением эластичного наполнителя. Если же матрица имеет высокую ударную прочность, а жесткость ее незначительна, необходимый комплекс свойств достигается введением жесткого наполнителя.

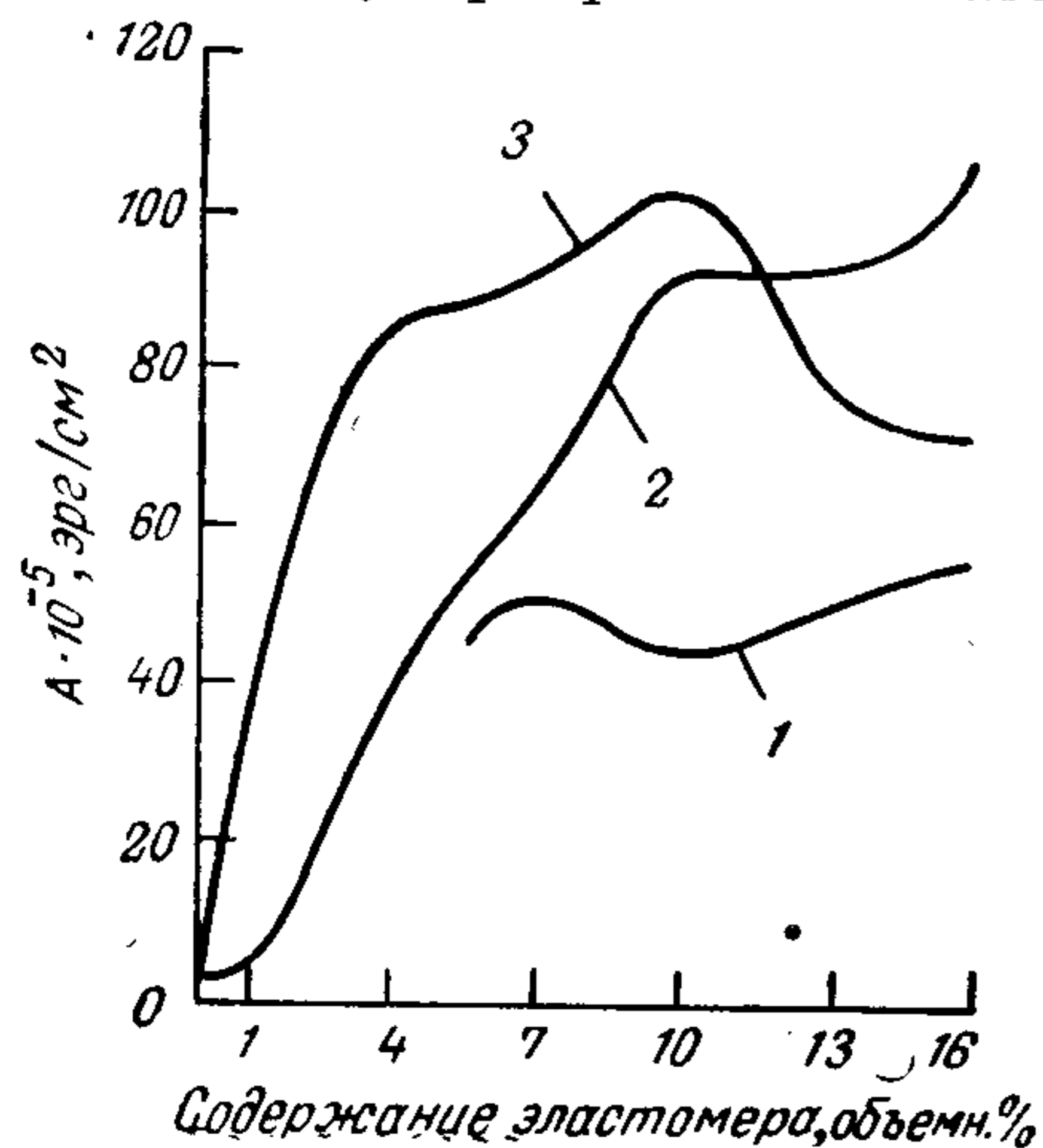
Основные принципы создания конструкционных пластиков с жестким наполнителем, обладающих заданными свойствами, анализируются в I гл. книги «Пластики конструкционного назначения» [1, с. 11—45], а свойства ряда термопластов с волокнистыми наполнителями различной природы описаны в V гл. данной книги. Целью настоящей главы является анализ расчетных способов создания ударопрочных композиционных материалов, состоящих из жесткой матрицы и эластичного наполнителя, в которых требуемая жесткость сочетается с повышенной ударной прочностью.

Поиск эффективных расчетно-аналитических методов создания ударопрочных термопластов и прогнозирование их свойств в настоящее время еще находятся на стадии исследования. Делаются попытки математического описания процесса вязкоупругого разрушения пластиков [2] и зависимости модулей упругости от состава материала [3, 4]. Расчет состава и строения пластиков по заданной стойкости к ударному нагружению является более сложной задачей, о чем свидетельствует разнообразие характеристик, используемых для оценки ударопрочности.

ХАРАКТЕРИСТИКИ УДАРОПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Ударопрочность пластиков характеризуют силой и энергией разрушения при импульсном нагружении, выраженными относительными показателями, — разрушающим напряжением, ударной вязкостью или удельной работой деформации.

Разрушающее напряжение непосредственно характеризует ударопрочность материала. В отдельных случаях этот



показатель применяется в качестве критерия оценки структуры композиционного материала, поскольку имеется принципиальная возможность устанавливать функциональные зависимости разрушающего напряжения от его состава. Однако многообразие факторов, обусловливаемых определенным сочетанием свойств каждого материала и оказывающих существенное влияние на разрушающее напряжение, затрудняет создание надежных расчетных формул для оценки ударной прочности пластиков. Кроме того, разрушающее напряжение находится в функциональной зависимости от условий нагружения и испытаний. В работе [5] сделана попытка описать разрушающее напряжение при динамическом

нагружении материала с учетом его статической прочности и скорости нагружения:

$$\sigma = \sigma_0 + m \ln 10 \cdot \lg (v/v_0) \quad (1)$$

где σ_0 — статическое разрушающее напряжение; v_0 — стандартная скорость статических испытаний; v — динамическая скорость нагружения; m — константа пластика.

Было показано [2; 6, с. 7], что прочность пластин из материалов, хрупких при высоких скоростях нагружения, в частности из полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида, удовлетворительно описывается теорией Гриффита и расчет разрушающего напряжения для случая плоской деформации может быть произведен по формуле

$$\sigma^2 = \frac{2EA}{\pi(1-\mu^2)l} \quad (2)$$

где E и μ — модуль упругости и коэффициент Пуассона пластика; A — поверхностная энергия разрушения; l — половина длины трещины.

На рис. VI.1 приведены экспериментально полученные [7] зависимости A от объемного содержания эластомера в ударопрочном полиакрилате. Пользуясь формулой (2), можно проследить зависимость σ от количества эластифицирующего компонента.

Обращает внимание и тот факт (см. рис. VI.1), что A зависит от скорости разрушения. Применительно к данному термопласту установлено, что по мере возрастания скоростей (включая и ударные) [8, с. 66] A уменьшается. Это свидетельствует о том, что ударное разрушение также является релаксационным процессом, т. е. имеет временной характер. Временной характер деформирования пластика при ударном нагружении удается оценить с помощью следующего уравнения [9]:

$$\sigma = \alpha^{-1} \ln (\beta/\tau) \quad (3)$$

где α и β — постоянные, определяемые составом и строением пластика; τ — продолжительность нагружения.

Возможность использования формулы (3) для определения разрушающих напряжений сохраняется в интервале скоростей удара от 70 до 150 м/с. В эту формулу в отличие от формулы (2) введены новые расчетные параметры, которые уже используются при анализе ударопрочности полимерных материалов. Преимущество использования этих параметров заключается в возможности их расшифровки [9, 10]:

$$\alpha = \gamma/kT \quad (4)$$

$$\beta = \tau_0 \exp (U_0/kT) \quad (5)$$

где γ — параметр, отражающий особенности структуры полимера; k — константа Больцмана; T — температура; τ_0 — период тепловых колебаний атомов, равный 10^{-12} — 10^{-13} с⁻¹; U_0 — энергия активации процесса разрушения пластика, соответствующая по порядку величины энергии разрушения химических связей.

Таким образом, в числе параметров, влияющих на разрушающее напряжение, оказывается и величина U_0 , которая при накоплении достаточного количества опытных данных может стать эффективным критерием прогнозирования прочности пластиков.

При расчете разрушающего напряжения более удобна формула, предложенная в работе [11]:

$$\sigma = \beta v^n \exp (U_0/RT) \quad (6)$$

где v — скорость возрастания напряжения, кгс/(см²·с⁻¹); n — константа пластика; R — универсальная газовая постоянная.

Формула (6) положена в основу расчетов прочности различных композиционных полимерных материалов; таким образом, устанавливается прямая связь между напряжением в материале и энергией активации процесса разрушения пластика. Однако аналогичная зависимость между σ и, например, ударной вязкостью пока не установлена.

Оценка ударопрочности термопластов по ударной вязкости (a) практикуется широко, особенно распространено

испытание на изгиб. В этом случае a изменяется даже при незначительных (десятые доли процента) отклонениях в составе композиционного термопласта [7] или в соотношении аморфной и кристаллической фаз в нем [12]. Высокая чувствительность этого метода испытаний иногда служит основанием для классификации ударопрочных пластиков по значениям ударной вязкости. Например, в работе [13] ударопрочные полистиролы подразделены на 4 группы: с низкой ($a = 0,5-5,0$), средней ($a = 5,0-6,5$), высокой ($a = 8,5-10$) и сверхвысокой ($a = 14-38$) ударной вязкостью по Изоду (в кгс·см/см²). Ударную вязкость по Шарпи рассчитывают по формуле

$$a = W_p / F_{\Pi} \quad (7)$$

где W_p — энергия разрушения образца; F_{Π} — площадь поперечного сечения образца.

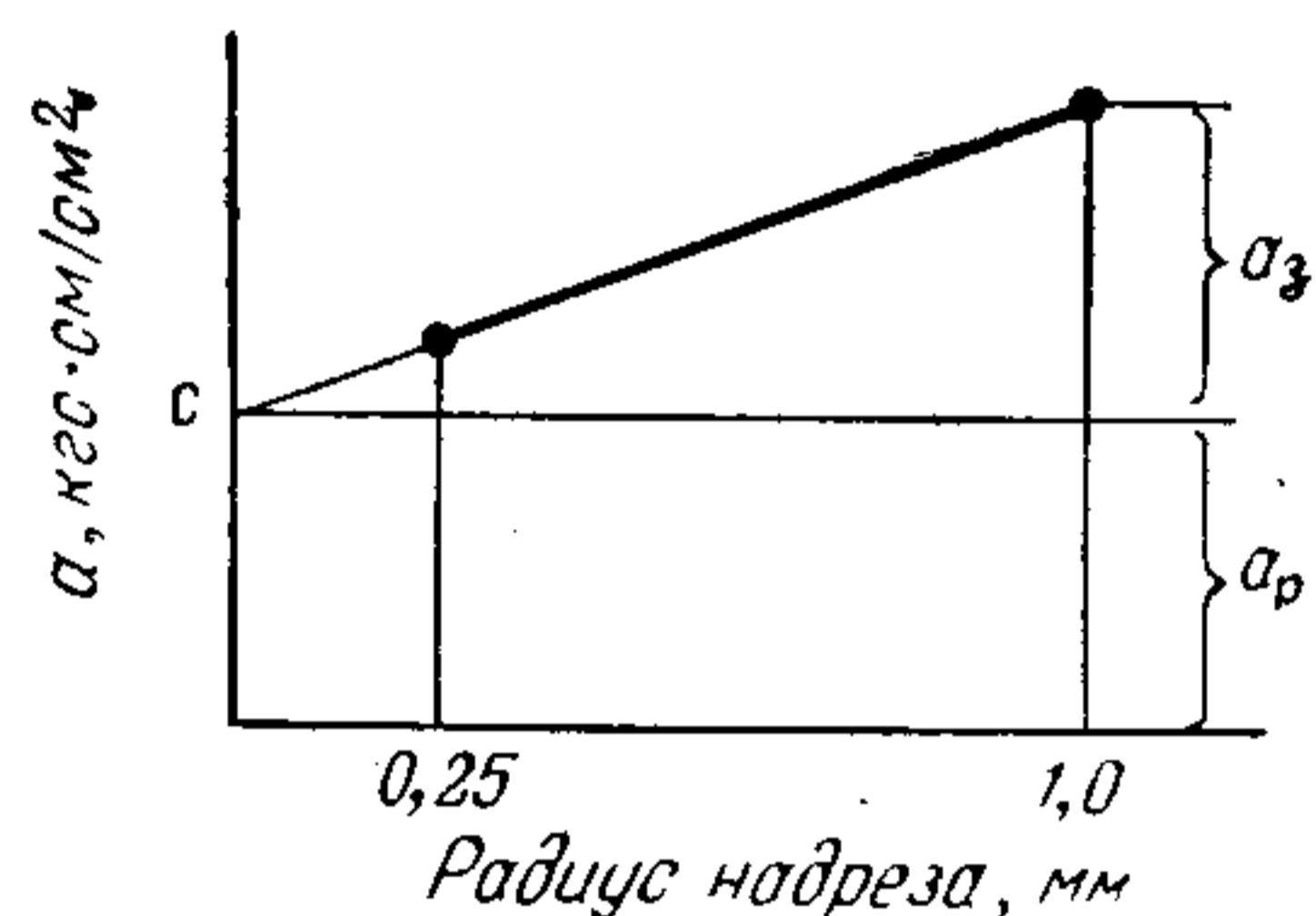


Рис. VI.2. Схема графических построений по методу Гуляева.

Для выявления зависимости ударопрочности композиционного материала от его состава и строения предложено разделять показатель a на составляющие [14, 15]. Считают, что величина a включает удельную энергию зарождения магистральной трещины (a_3) и удельную энергию ее развития (a_p). Такое разделение облегчает анализ эффективности предполагаемой структуры композиционного пластика, особенно если оперировать отношением a_3/a . Чем больше эта величина, тем больше затраты энергии на зарождение магистральной трещины и связанные с этим явления макроразрушения. Примером простейшего способа разложения величины a на составляющие может служить метод Гуляева, который дает возможность по результатам испытаний образцов с надрезами двух различных радиусов, например $r_1 = 0,25$ мм и $r_2 = 1$ мм (рис. VI.2), графически определить a_3 . Для этого прямую, соединяющую точки с указанными координатами, достаточно продолжить до пересечения с осью ординат (точка c). Эта точка соответствует удельной энергии a_p , затраченной на развитие магистральной трещины, а разность $a - a_p$ численно должна быть равна a_3 . Метод основан на допущении о том, что a_p в отличие от a_3 не зависит от радиуса надреза.

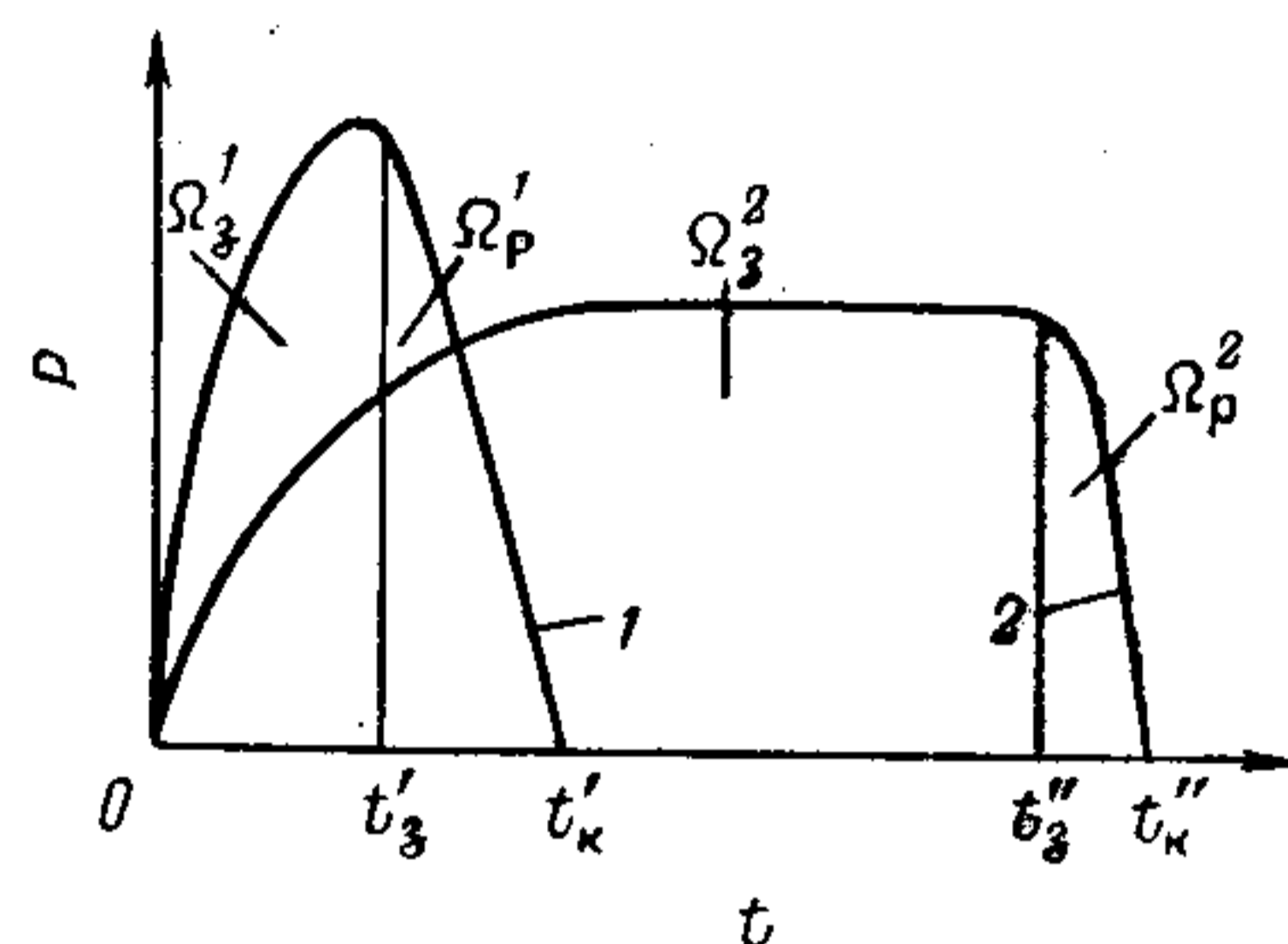


Рис. VI.3. Схематичное изображение осциллограмм с координатами усилие P — время t , фиксируемых при ударных испытаниях стеклообразных неэластифицированных (1) и эластифицированных (2) пластиков [10].

Аналогичный прием использован в работе [15] с тем отличием, что расчет осуществляется аналитически, а расчетные данные снимаются с осциллограммы (рис. VI.3). Запись изменения усилия P при стандартном испытании на копре дает представление о протекании процесса разрушения и фиксирует периоды зарождения магистральной трещины t_3 и завершения разрушения t_p в результате развития трещины (на рис. VI.3 верхние индексы при t_p , t_3 обозначают принадлежность их к соответствующей кривой).

Осциллограмма используется для графического определения общей площади под кривой (Ω) и ее составных частей: Ω_3 в период до t_3 и Ω_p в период от t_3 до t_p . По этим параметрам рассчитываются составляющие ударной вязкости:

$$a_3 = \left[2\sqrt{A_0} - \frac{\Omega_3}{\Omega}(\sqrt{A_0} - \sqrt{A_p}) \right] \frac{\Omega_3}{\Omega} (\sqrt{A_0} - \sqrt{A_p}) \quad (8)$$

$$a_p = \left[2\sqrt{A_0} - \left(1 + \frac{\Omega_p}{\Omega} \right) (\sqrt{A_0} - \sqrt{A_p}) \right] \frac{\Omega_p}{\Omega} (\sqrt{A_0} - \sqrt{A_p}) \quad (9)$$

где A_0 и A_p — запас энергии маятника непосредственно перед ударом и после разрушения образца.

Несмотря на удобство использования такого параметра, как ударная вязкость, он все же не может служить абсолютной мерой оценки ударопрочности. Причиной этого является волновой характер распространения энергии удара, вследствие чего она неравномерно распределяется по объему материала [17]. Поэтому предлагается [16] характеризовать ударопрочность пластиков не соотношением энергии разрушения площади поперечного сечения образца, как это делается при расчете a , а соотношением энергии и того объема материала, в котором распространилась энергия удара. При этом условии характеристика ударопрочности, названная удельной работой деформирования, становится независимой от размеров образца.

Напряжение может распространяться в материалах со скоростью, близкой к скорости звука, и энергия концентрируется в локальном объеме нагружаемого материала. Этот объем тем меньше, а концентрация энергии тем больше, чем больше скорость удара, т. е. чем меньше продолжительность развития ударного импульса.

На рис. VI.4 показаны кадры скоростной киносъемки [18], запечатлевшие зарождение и распространение волны в образце из оптически активного пластика. В отличие от статически нагружаемых образцов, в которых после приложения внешней силы под напряжением оказывается весь объем материала, при ударном нагружении волна напряжения последовательно захватывает лишь смежные объемы материала и при достижении ею границы образца и опор возникают многократные отражения волн, которые сопровождаются частичным рассеиванием механической энергии, т. е. преобразованием ее в другие виды энергии. На этом явлении основаны попытки

оценивать способность материала сопротивляться ударным нагрузкам по величине рассеиваемой ими энергии. Для этого удобнее пользоваться параметром, характеризующим долю энергии рассеивания в общей энергии удара, т. е. коэффициентом рассеивания:

$$\psi = \Delta W / W \quad (10)$$

где W — общая энергия ударного нагружения (удельная работа деформирования).

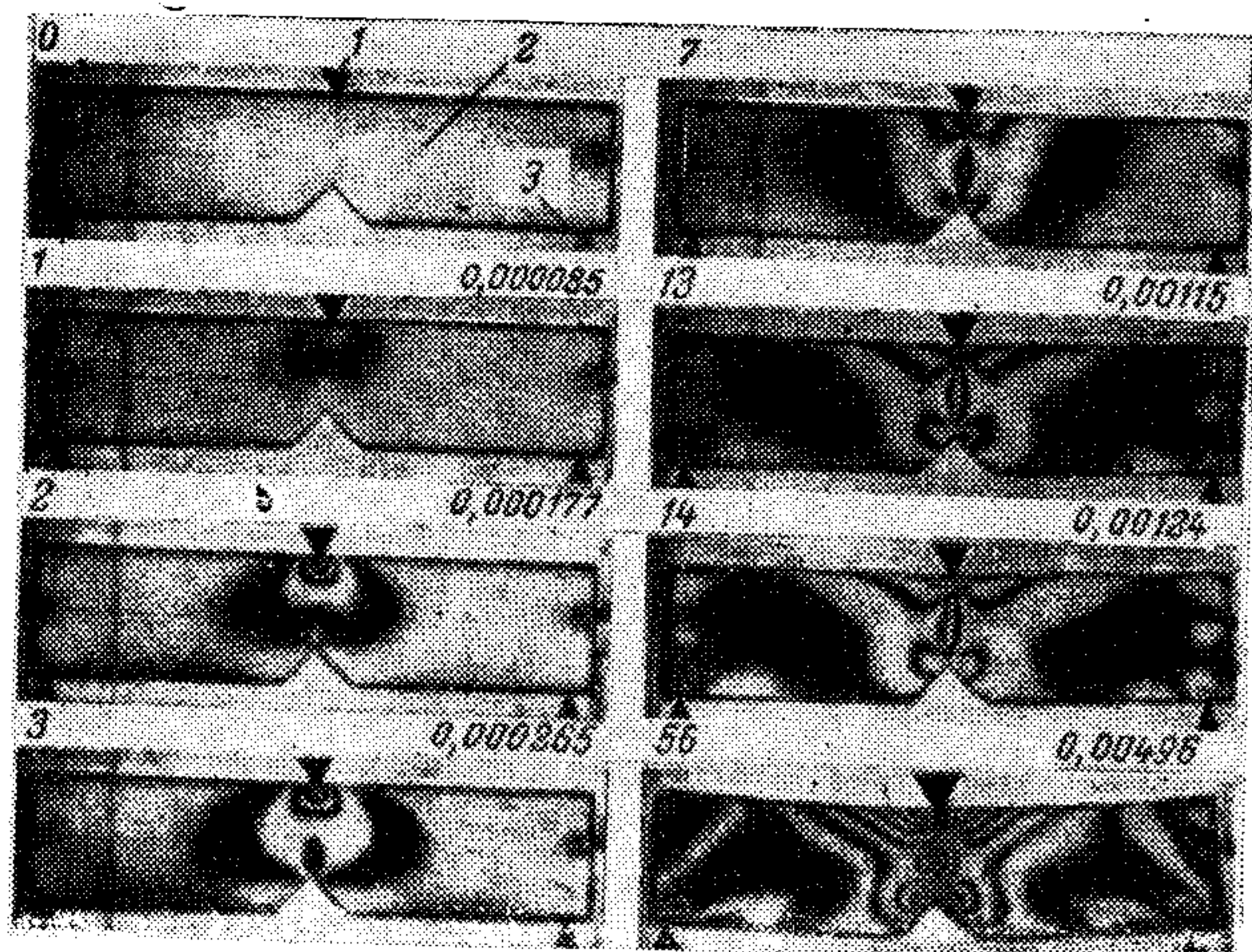


Рис. VI.4. Изохромы для образца в виде стержня с надрезом при ударном нагружении (цифры слева — номера кадров при скорости киносъемки 11 300 кадров/с; цифры справа — время в секундах с момента касания груза 1 поверхности образца 2, лежащего на опорах 3).

Коэффициент ψ предложено [19] рассчитывать по уравнению, которое было выведено на основе модели Максвелла (линейное вязкоупругое тело):

$$\psi = \int_0^{\infty} \frac{E}{\theta_1} \int_0^t \left[e^{-t/\theta_1} \int_0^t \dot{\epsilon}(\tau) e^{\tau/\theta_1} d\tau \right]^2 dt d\theta_1 \quad (11)$$

где E — динамический модуль упругости композиции; θ_1 — время релаксации; $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации; t — продолжительность импульса; τ — текущее время.

Поскольку динамический модуль является функцией модулей компонентов, составляющих композиционный материал, варьируя состав пластика и объемное содержание компонентов, удается регулировать ударопрочность. Об этом свидетельствует широкий диапазон показателей удельной работы деформации W в пластиках, состоящих, например, из различных термопластичных полимеров и эластомеров, взятых в разных соотношениях.

Важно отметить, что при одинаковых показателях W разные пластики характеризуются различным уровнем разрушающих напряжений σ . Следовательно, объективно оценить способность пластика сопротивляться ударному нагружению, пользуясь какой-либо одной характеристикой ударопрочности, не представляется возможным — необходима комплексная характеристика типа $\sigma - W$. Опираясь на эту характеристику, можно не только составить представление о величине напряжений и энергии разрушения материала, но и более эффективно выбирать составы и структуры новых композиционных термопластов с необходимой в каждом конкретном случае ударопрочностью.

Подобрав состав ударопрочного пластика, который способен обеспечить заданное разрушающее напряжение σ , необходимо повысить удельную работу деформации W до предела, обусловленного техническими условиями. Цель, преследуемая увеличением W , состоит в создании композиций с заданной долговечностью в условиях ударного нагружения. Однако такие параметры ударопрочности, как W , ΔW [20, с. 37], характеризуют «энергоемкость» пластика вообще, не вскрывая причин, вызывающих рассеивание энергии удара. Известно [21, с. 102], что распространение ударных волн в материале сопровождается интенсивным поглощением и рассеиванием их энергии из-за внутреннего трения и преобразования механической энергии в другие виды энергии.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\sigma - W$ ПРИ ВЫБОРЕ СОСТАВА УДАРОПРОЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Первичной информацией для обоснованного выбора состава и строения ударопрочных композиционных термопластов служит значение разрушающего напряжения σ , которое требуется достигнуть. В технических условиях на ударопрочный материал оговаривается именно значение σ , которым должны характеризоваться конкретные изделия [22].

Если оперировать показателем разрушающего напряжения, то в качестве критерия для конструирования ударопрочных пластиков можно использовать кроме формулы (2) упрощенное выражение уравнения Гриффитса, которое предложено [23, с. 587] для расчета динамического нагружения при больших скоростях:

$$\sigma \sim EI^{-1/2} \quad (12)$$

В этой формуле l — половина длины трещины, т. е. среднестатистического дефекта пластика в виде крейзов, пор, микротрещин и т. д. В эластифицированных термопластах l , по-видимому, зависит от диаметра эластичных включений.

Соотношение (12) показывает, что ударопрочность материала, выраженная в виде разрушающего напряжения, прямо пропорциональна его динамическому модулю упругости, а представление о влиянии l и E на разрушающее напряжение эластифицированных

пластиков дает рис. VI.5. Если содержание эластичной фазы не превышает 16 объемн.%, уменьшение разрушающего напряжения опережает снижение модуля упругости, что вызвано прежде всего увеличением диаметра частиц эластомера.

Как уже указывалось, композиционные термопласты конструкционного назначения помимо высокого разрушающего напряжения должны обладать и необходимой жесткостью.

Изменение упругих свойств термопластов при эластифицировании сравнительно легко поддается аналитическому расчету. Простейшие выражения получаются для так называемых параллельной и последовательной моделей двухфазного эластифицированного термопласта (рис. VI.6) [24, 25]:

$$G_k = G_j \varphi_j + G_e \varphi_e \quad (13)$$

$$G_k = \frac{G_j G_e}{G_e \varphi_j + G_j \varphi_e} \quad (14)$$

где G_k, G_j, G_e — модули упругости при сдвиге композиции, жесткой и эластичной фаз; φ_j, φ_e — объемные доли жесткой и эластичной фаз.

При $G_j \gg G_e$ уравнение (14) дает менее достоверные результаты.

Для модели, представляющей собой суспензию частиц сферической формы, прочно связанных с суспензионной средой, Кернер вывел следующее выражение [26]:

$$G_k = G_j \left[\frac{G_e \varphi_e}{(7-5\mu_j) G_j + (8-10\mu_j) G_e} + \frac{\varphi_j}{15(1-\mu_j)} \right] \times \left[\frac{G_j \varphi_e}{(7-5\mu_j) G_e + (8-10\mu_j) G_j} + \frac{\varphi_j}{15(1-\mu_j)} \right]^{-1} \quad (15)$$

где μ_j — коэффициент Пуассона жесткой (непрерывной) фазы.

В применении к эластифицированным термопластам, в которых $G_j \gg G_e$, уравнение (15) принимает вид

$$\frac{1}{G_k} = \frac{1}{G_j} \left[1 + \frac{\varphi_e}{\varphi_j} \frac{15(1-\mu_j)}{7-5\mu_j} \right] \quad (16)$$

Для модели, в которой эластичные сферические включения располагаются в упругой непрерывной среде, Хапин получил уравнение, справедливое в случае низкой концентрации сферических частиц [27]:

$$G_k = G_j \left[1 + \frac{15}{2} \left(\frac{1-\mu_j}{4-5\mu_j} \right) \varphi_e \right] \quad (17)$$

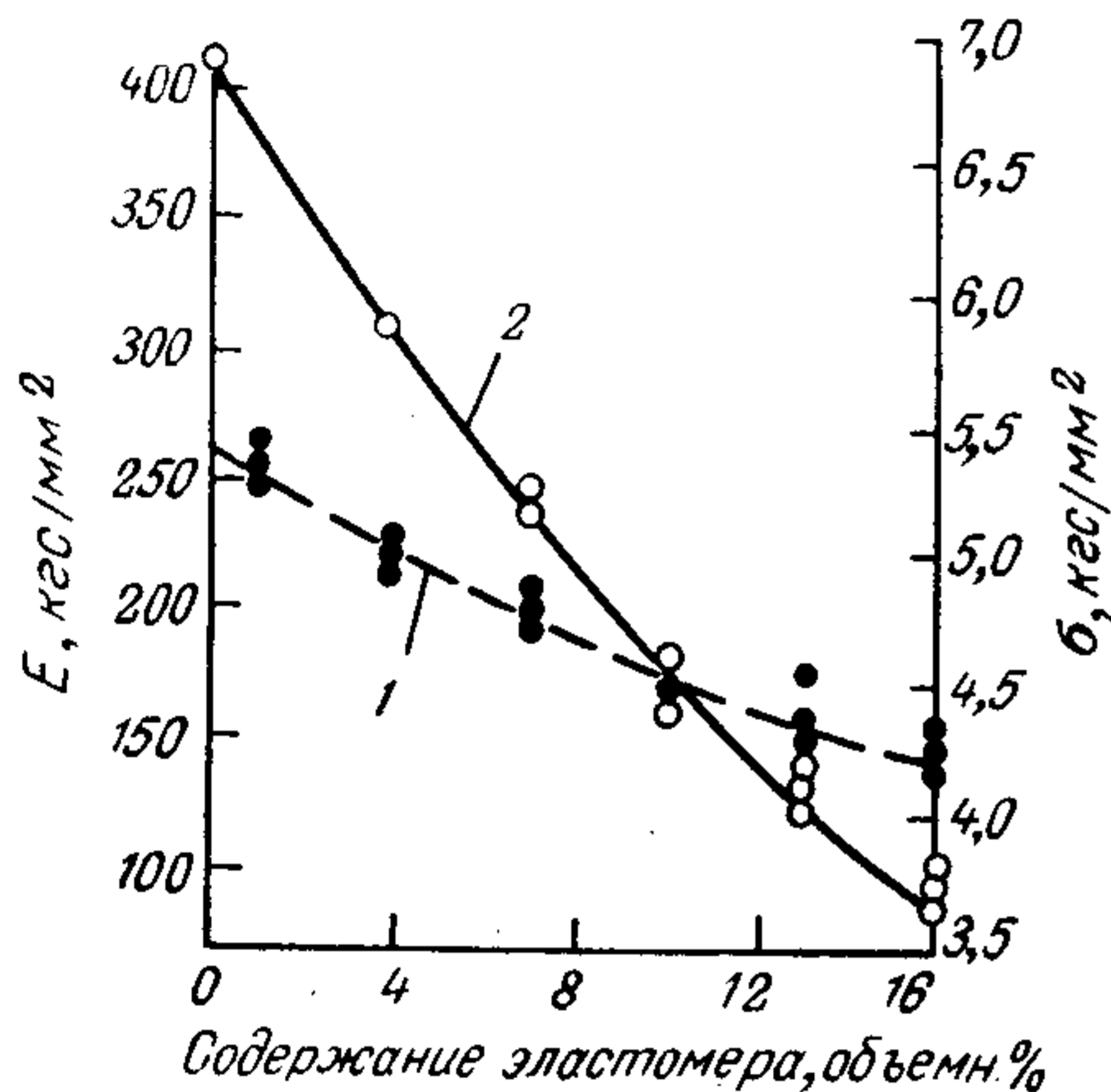


Рис. VI.5. Зависимость динамического модуля упругости (1) и разрушающего напряжения (2) от объемного содержания каучука в полиакрилате при растяжении со скоростью 0,12%/с.

Для более сложной модели изотропной двухфазной среды без учета геометрии фаз получено следующее уравнение [27]:

$$\frac{G_k}{G_j} = \frac{(G_j - G_e) \varphi_j}{1 + \frac{5}{6} \left[\frac{(G_j - G_e)(K_e + 2G_e)}{G_j(3K_e + 4G_e)} \right] \varphi_e} \quad (18)$$

где K_e — объемный модуль сжатия эластичной фазы.

Для системы, представляющей собой упругую матрицу со сферическими пустотами, Маккензи получено уравнение [28]

$$1 - \frac{G_k}{G_j} = \frac{5(3K_j - 4G_j)}{9K_j - 8G_j} (\varphi_e + A\varphi_e^2) \quad (19)$$

где K_j — объемный модуль сжатия жесткой непрерывной фазы; A — поправочный коэффициент, равный для эластифицированного полистирола 0,467 [29].

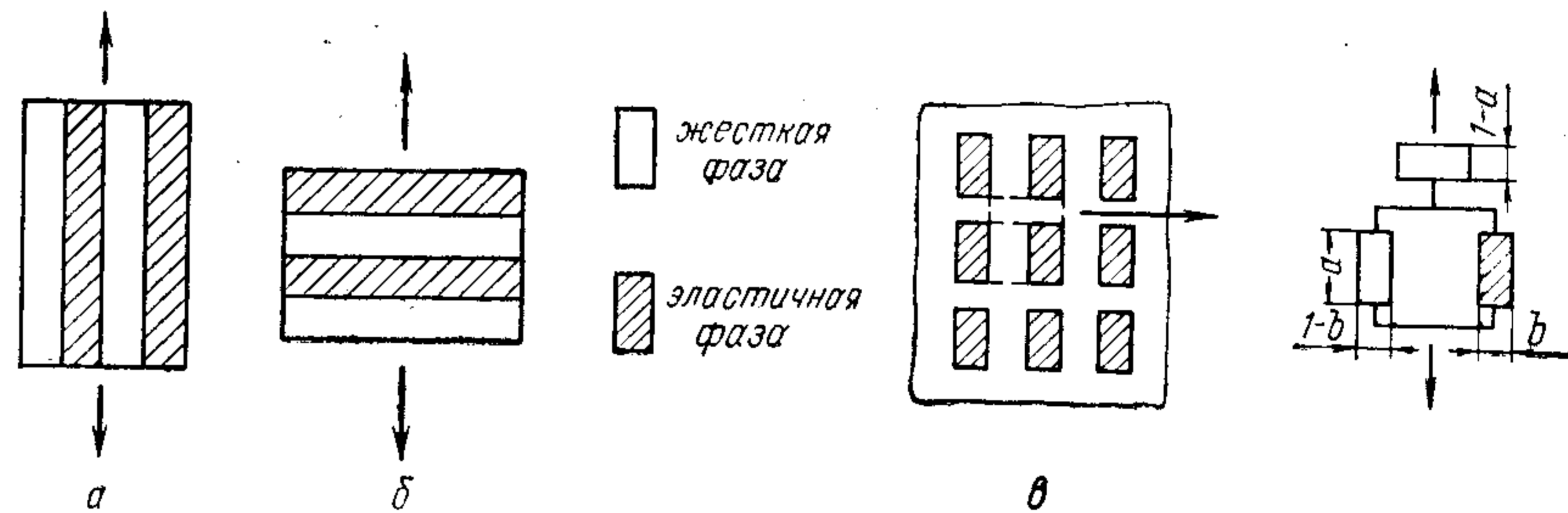


Рис. VI.6. Схематические модели двух разных систем: а — параллельная модель; б — последовательная модель; в — модель Такаянаги.

Несмотря на различия моделей и получаемых на их основе расчетных формул для определения модуля сдвига композиций, результаты расчета совпадают как между собой, так и с экспериментальными данными, полученными на примере эластифицированного полистирола [29].

Имеется еще ряд уравнений, позволяющих рассчитывать модуль упругости при сдвиге эластифицированных термопластов по свойствам и объемному соотношению исходных компонентов. Среди них следует отметить уравнение Кернера для гетерогенной системы, в которой ни одна из фаз не является четко выраженной непрерывной или дисперсной, так называемой полиагрегатной модели [26]:

$$\frac{(G_k - G_e) \varphi_e}{(7-5\mu_k) G_k + (8-10\mu_k) G_e} + \frac{(G_k - G_j) \varphi_j}{(7-5\mu_k) G_k + (8-10\mu_k) G_j} = 0 \quad (20)$$

где μ_k — коэффициент Пуассона композиции без четко выраженной непрерывной фазы, рассчитываемый по формуле

$$\mu_k = \frac{3K_k - 2G_k}{6K_k + 2G_k}$$

Заслуживает внимания также уравнение, предложенное Уемураой и Такаянаги [30]:

$$G_k = G_{ж} \frac{(7-5\mu_{ж}) G_{ж} + (8-10\mu_{ж}) G_{э} - (7-5\mu_{ж}) (G_{ж} - G_{э}) \varphi_{э}}{(7-5\mu_{ж}) G_{ж} + (8-10\mu_{ж}) G_{э} + (8-10\mu_{ж}) (G_{ж} - G_{э}) \varphi_{э}} \quad (21)$$

Подобные уравнения выведены также для расчета модуля упругости при растяжении (сжатии) E и объемного модуля K . В идеальном случае связь между тремя модулями упругости имеет вид

$$E = 2G/(1+\mu) = 3K(1-2\mu) \quad (22)$$

Приведенные формулы свидетельствуют о сравнительно больших возможностях для достижения оптимальной жесткости материала путем варьирования его состава и структуры.

Ранее говорилось, что повышение ударопрочности материала связано не только с повышением разрушающего напряжения, но и с максимальным увеличением удельной энергии W . В силу сложного состава последней [см. уравнение (23)] возникает необходимость анализа и выбора оптимального значения каждой составляющей, входящей в состав W .

Удельную энергию деформирования можно представить в виде суммы удельных показателей различных энергетических затрат:

$$W = W_{обр} + W_{тр} + W_{пл} + W_{теп} + W_{кон} + W_{кин} + W_{пр} \quad (23)$$

где каждый член суммы является удельной энергией, расходуемой на: $W_{обр}$ — упругое и эластичное (обратимое) деформирование; $W_{тр}$ — трещинообразование; $W_{пл}$ — пластическое (вязкое) деформирование; $W_{теп}$ — теплообразование; $W_{кон}$ — конструктивное демпфирование; $W_{кин}$ — (кинетическая) перемещение развешивающихся частей пластика; $W_{пр}$ — прочие виды рассеивания энергии.

Приведенные величины, по-видимому, могут быть представлены в виде интегральных характеристик, состоящих из двух членов, первый из которых должен относиться к площади Ω_z на осциллограмме рис. VI.3, т. е. характеризовать зарождение магистральной трещины, а второй — к площади Ω_p , т. е. характеризовать процессы, сопутствующие развитию магистральной трещины. (Сказанное не относится к $W_{кин}$.)

При конструировании композиционного термопласта прежде всего стремятся повысить сопротивляемость пластика зарождению магистральной трещины. Необходимая ударопрочность материала может быть достигнута при рациональном выборе параметров комплексной характеристики $\sigma - W$. Однако стремясь к повышению ударопрочности (в частности, с помощью величины W), необходимо следить, чтобы при этом не происходило чрезмерно сильное снижение модуля упругости, так как только при оптимальном сочетании σ , W и E материал может удовлетворять требованиям, предъявляемым в настоящее время к конструкционным материалам.

Удельная энергия обратимого деформирования $W_{обр}$ может составлять весьма существенную долю в общем балансе энергетических затрат. При этом чем выше способ-

ность материала к значительным обратимым деформациям, тем больше значение $W_{обр}$. В частности, в термопластах оно больше, чем в отвержденных реактопластах. Согласно допущению теории вязкоупругого поведения материалов [31, с. 61; 32, с. 161], обратимая составляющая общей деформации под нагрузкой $\epsilon_{обр}$ включает не только истинно упругую деформацию, но и ту часть эластической деформации, которая успевает появиться и исчезнуть за время удара t . Для проявления макромолекулами эластической деформации должно удовлетворяться следующее условие:

$$\theta_2 \leq t \quad (24)$$

где θ_2 — период упругого последствия, т. е. время, необходимое для достижения 63% от равновесной деформации, способной развиться под действием данного напряжения [33, с. 57].

Следовательно, увеличение $\epsilon_{обр}$ связано не только с внутримолекулярным смещением атомов, но и с сегментальной подвижностью макромолекул. Не случайно в области T_c полимеры проявляют особенно высокую ударопрочность, объясняемую увеличением $W_{обр}$ в общем балансе затрат энергии [34].

Отсюда следует, что одно из направлений создания ударопрочных пластиков заключается в подборе полимеров с достаточно высокой сегментальной подвижностью макромолекул [35]. Расчетно-аналитическим методам прогнозирования механических свойств таких полимеров уделяется все большее внимание [36, с. 85].

Представляется возможным применить такие методы и для количественной оценки $W_{обр}$. Если для упрощения анализа расчетную формулу для определения обратимой деформации [32, с. 163; 33, с. 57] представить в виде

$$\epsilon_{обр} \approx \frac{\sigma}{E} (1 - e^{-t/\theta_2}) \quad (25)$$

то величина $W_{обр}$ приближенно может быть рассчитана по формуле

$$W_{обр} = \frac{\sigma \epsilon}{2} = \frac{\sigma^2}{2E} (1 - e^{-t/\theta_2}) \quad (26)$$

Анализ формулы (26) показывает, что с увеличением конформационной подвижности макромолекул (т. е. с уменьшением θ_2) создаются предпосылки для увеличения $W_{обр}$. Этому же способствует и уменьшение E . Правда, рост $W_{обр}$ несколько снижается уменьшением σ^2 , и в тех случаях, когда уменьшение этого члена уравнения преобладает, общая доля $W_{упр}$ в энергетическом балансе также снижается. Если же преобладает уменьшение E и e^{-t/θ_2} , что является более вероятным, то тогда повышение ударопрочности путем эластифицирования достигается в значительной степени за счет величины $W_{обр}$.

Удельной энергии трещинообразования $W_{тр}$ отводится иная роль, реализуемая благодаря склонности термопластов к накоплению локальных микротрещин (крейзов) при деформировании материала. Кроме затрат энергии на образование

новых поверхностей, процесс трещинообразования способствует поглощению энергии на деформирование пластика в области микротрещин, так как в результате разрыва напряженных макромолекул создается возможность для эластичного деформирования соседних макромолекул [37, 38]. Таким образом, для повышения ударопрочности можно искусственно увеличить число микротрещин, равномерно распределив их по объему пластика. При этом, разумеется, необходимо предотвращать перерастание микротрещин в магистральную трещину.

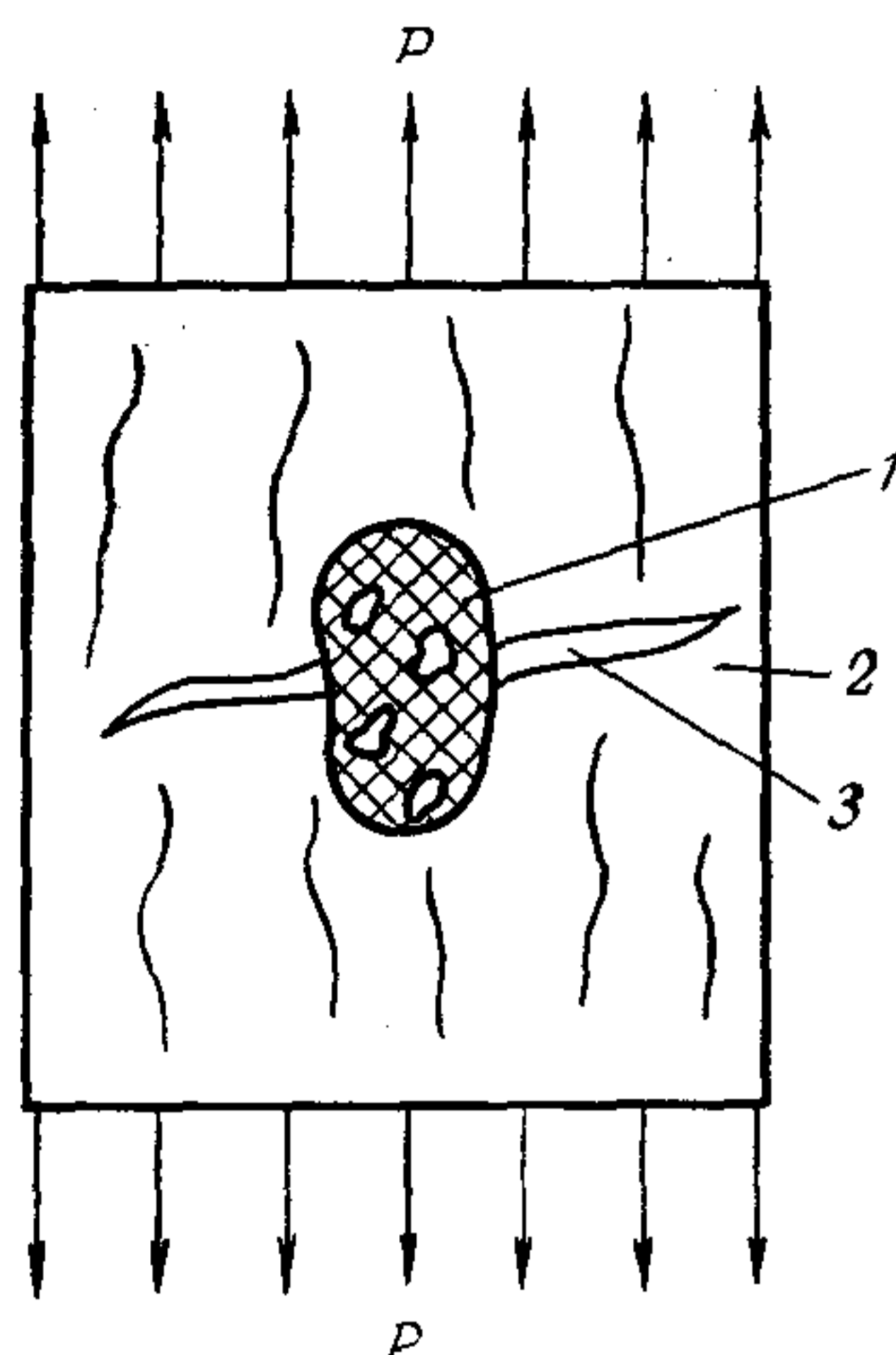


Рис. VI.7. Локализация микротрещины при ударном нагружении эластифицированного термопласта: 1 — стеклообразная матрица; 2 — эластичная частица; 3 — микротрещина.

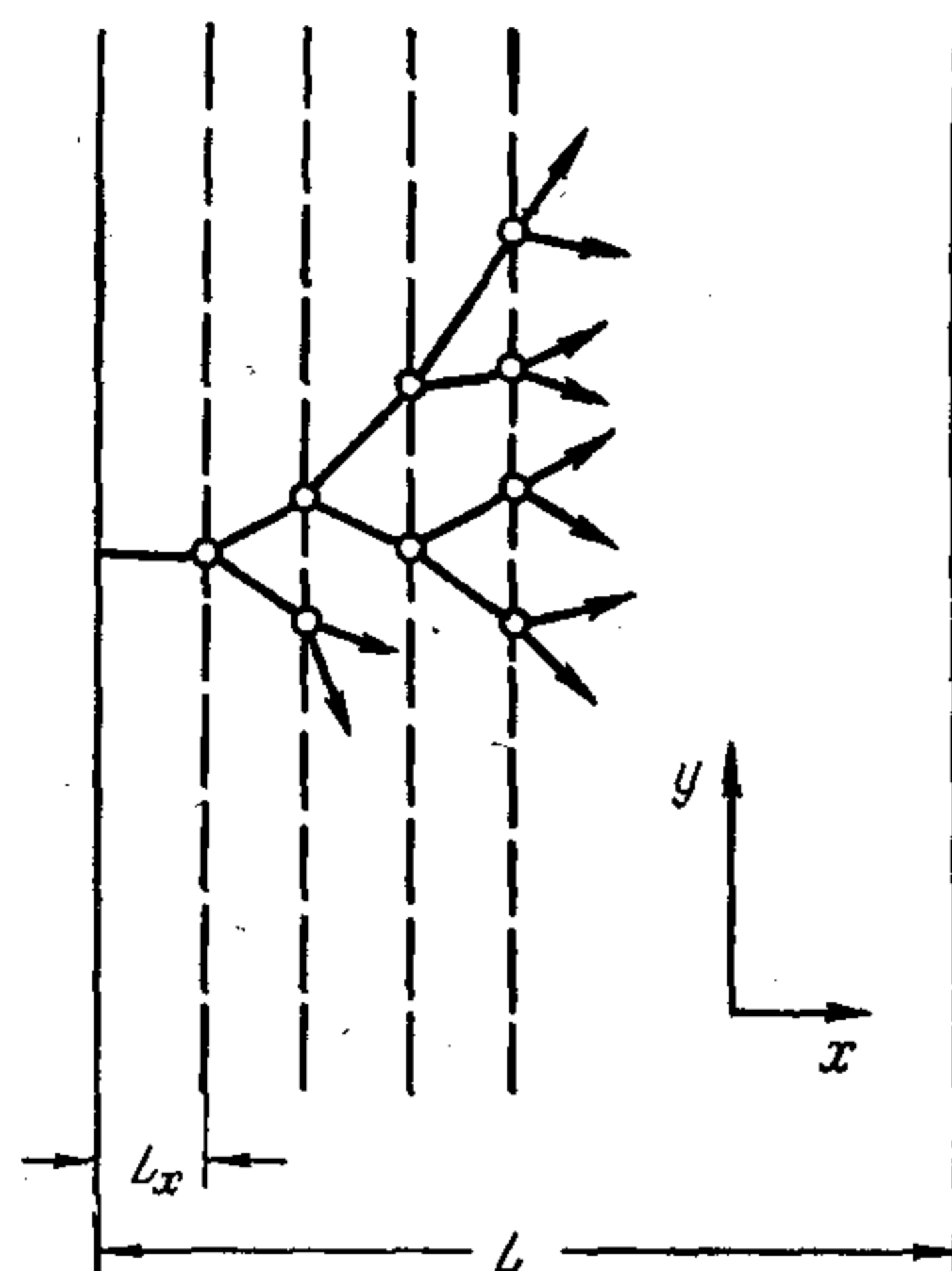


Рис. VI.8. Модель ветвления микротрещин в эластифицированном пластике.

Широко распространенное конструкционное решение при создании ударопрочных пластиков сводится к диспергированию в них эластичных микрочастиц [39—41], которые в период концентрации напряжений удара способствуют образованию вокруг них сетки микротрещин и одновременно, эластично деформируясь, предотвращают прорастание микротрещин (рис. VI.7) в магистральную трещину [42]. Из теории упрочнения хрупких полимеров эластомерами [43] следует, что эффект повышения ударопрочности достигается лишь в том случае, если каждая частица эластомера будет способствовать дроблению дошедшей до нее трещины (рис. VI.8).

При слабом адгезионном взаимодействии между частицами эластомера и полимерной матрицей существует опасность огибания микротрещиной этих частиц. Предотвратить огибание удастся, увеличивая размер частиц до 3000 Å и более [44]. Наоборот, при сильном адгезионном взаимодействии разветвление микротрещин происходит даже около малых частиц (1000 Å), а так как при одинаковом содержании эластомера с повышением степени его дисперсности

возрастает число частиц, то соответственно увеличивается общая площадь микротрещин.

Чтобы количественно оценить варианты конструкций эластифицированных ударопрочных пластиков, можно воспользоваться следующей формулой

$$W_{\text{тр}} = 2AF_c/V \quad (27)$$

где A — эффективная поверхностная энергия; V — объем напряженной зоны пластика; F_c — суммарная площадь микротрещин, приходящаяся на единицу длины и рассчитываемая по формуле

$$F_c = L/N_x \sum_0^{N_x-1} 2^n \quad (28)$$

где L — толщина образца; N_x — число частиц эластомера вдоль оси x (число плоскостей ветвления на рис. VI.8); $N_x \geq 1$; n — номер плоскости ветвления; 2^n — число трещин, покидающих каждую плоскость; $\sum_0^{N_x} 2^n$ — общее число трещин в двумерной сетке.

Согласно формуле (27) при постоянной скорости удара (т. е. при $v = \text{const}$) можно двояким образом влиять на $W_{\text{тр}}$: увеличивая либо A , либо общую площадь трещин F_c . Первая возможность реализуется сравнительно давно и обусловлена составом пластика [45]. Возможности второго направления изучены меньше, поскольку они обусловлены большим количеством факторов, от которых зависит ударопрочность материала.

Уже говорилось о влиянии на трещинообразование размера частиц эластомера и их адгезионного взаимодействия с термопластичной матрицей. Из формулы (28) следует, что F_c непосредственно зависит и от объемного содержания эластомера и от геометрических размеров изделия. Было предложено [46] влиять на F_c , создавая остаточные напряжения на границе раздела фаз с тем, чтобы способствовать при нагружении образованию в этой зоне развитой сетки микротрещин. С этой целью предложено использовать кристаллизующиеся эластомеры, добиваясь возникновения остаточных напряжений в них в результате уменьшения объема частиц. По-видимому, с помощью формулы (28) прирост F_c можно объяснить увеличением n .

Повышение ударопрочности может быть связано с управлением процессами «самозалечивания» некоторой части трещин, что характерно для термопластов [47]. Это может создать предпосылки для увеличения долговечности пластиков и до некоторой степени стабилизировать $W_{\text{тр}}$ при серии ударов.

Таким образом, функциональная зависимость $W_{\text{тр}}$ от различных факторов нередко не может быть определена по формулам (27) и (28), которые следует рассматривать как расчетный аппарат, пригодный для первоначальной оценки ударопрочного пластика и в меньшей степени — для получения количественной информации.

Удельная энергия пластического деформирования $W_{пл}$ обусловлена затратами энергии на разрушение главным образом межмолекулярных контактов при относительном смещении макромолекул. Поэтому на значении $W_{пл}$ обязательно сказывается скорость нагружения, молекулярный вес полимера и его температура. При изменении перечисленных факторов напряжения внутри пластика перераспределяются и постоянно изменяются по мере накопления микротрещин, что сопровождается ползучестью и релаксацией напряжений [49; 50, с. 336]. На рис. VI.9 показано,

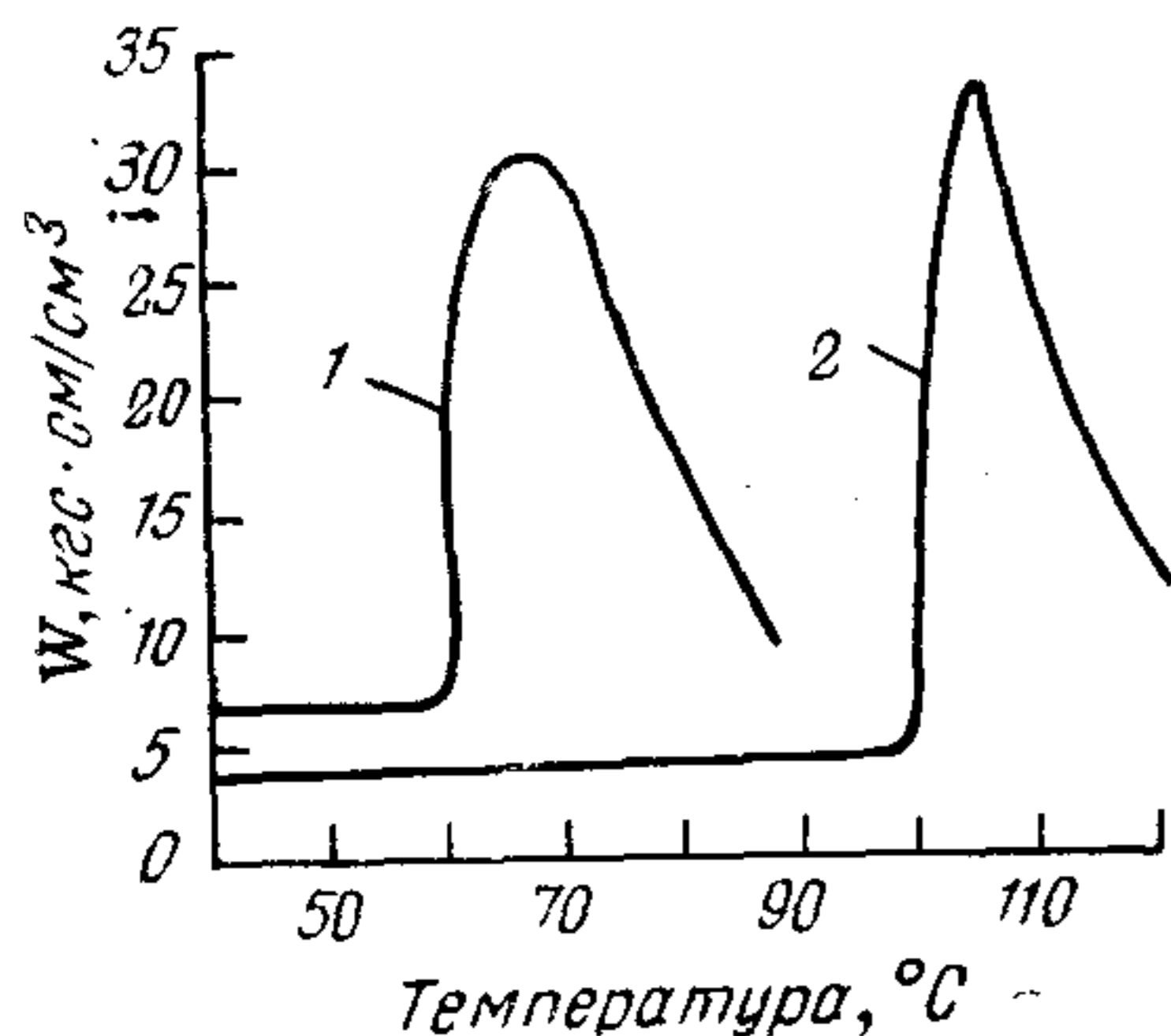


Рис. VI.9. Температурная зависимость удельной энергии деформирования полиметилметакрилата (по данным [48], переработанным в соответствии с методикой [26]): 1 — квазистатические испытания при скорости нагружения 30 мм/мин; 2 — ударные испытания молотом.

С повышением температуры в пластическое деформирование включаются фракции со все более высоким молекулярным весом, хотя степень деформирования продолжает отличаться от таковой при квазистатическом нагружении, поскольку по-прежнему $t \geq \theta_1$. С уменьшением величины θ_1 возрастает доля пластической деформации $\epsilon_{пл}$, которую находят по формуле [33, с. 58]

$$\epsilon_{пл} = \frac{\sigma}{E\theta_1} t \quad (29)$$

где t — продолжительность действия нагрузки.

Известно, что величина $W_{пл}$ является функцией $\epsilon_{пл}$. Следовательно, подбором термопластичного полимера с определенными межмолекулярным взаимодействием и подвижностью макромолекул можно изменять долю участия $W_{пл}$ в общей энергии разрушения. Однако более эффективно регулировать пластическую деформацию термопластов при ударных нагружениях введением эластичных включений, способствующих развитию сети «трещин серебра» (крейзов), о которых говорилось выше. Установлено [39], что в крейзах макромолекулы ориентированы в направлении действия локальных

напряжений, под влиянием которых увеличивается свободный объем и между макромолекулами возникает лабиринт пустот. Развитие крейзов сопровождается непрерывным пластическим деформированием полимера в зоне локализации напряжений, что вызывает рассеивание части энергии. Такой механизм образования крейзов накладывает отпечаток на экспериментально измеренную эффективную поверхностную энергию A и искажает значения, рассчитываемые по формуле (27). В любом случае конструирования ударопрочных термопластов увеличению $W_{пл}$ должно уделяться большое внимание. Стремление использовать максимальные значения $W_{пл}$ вынуждает одновременно учитывать выделение тепла и регулировать его в соответствии с уровнем температур при максимуме $W_{пл}$ и заданной скорости нагружения.

Удельная энергия теплообразования $W_{теп}$ может играть положительную роль с рассматриваемой точки зрения лишь до такого уровня, при котором $W_{пл}$ начинает заметно уменьшаться за счет опережающего снижения σ по сравнению с изменением E и θ_1 . Известно, что в пластиках при скоростном ударном нагружении (типа взрывного) и при давлении 20 кбар температура может повыситься на 60 °C, а при 90 кбар — приближается к температуре деструкции, поскольку в очень малые промежутки времени, когда развивается удар, теплообмен практически отсутствует. Вместе с тем $W_{теп}$ зависит не только от напряжения, но и от деформации, а также от скорости нагружения. Так, при многократном ударном воздействии и при режиме нагружения $\sigma_{ц} = \text{const}$ выделение тепла при ударе может быть приближенно оценено с помощью следующего выражения [51]:

$$W_{теп} \approx \sigma^2 \omega \sin(\delta/E) \quad (30)$$

где δ — угол сдвига фаз между напряжением и деформацией; ω — круговая частота, равная $2\pi/t$ (t — продолжительность действия импульса); $\sigma_{ц}$ — напряжение, достигаемое при каждом цикле нагружения.

В реальных случаях при сравнительно малых скоростях нагружения лишь малая часть механической энергии преобразуется в тепловую. Пластик обычно не нагревается, уровень напряжений низок и деформирование невелико. Такие условия создаются, например, во время демпфирования кратковременных толчков в различных механизмах. При высокоэнергетических ударных нагружениях взрывного характера теплообразование значительно выше, однако при повторных сжатиях пластиков теплообразование снижается, так как уменьшается деформируемость пластика вследствие повышения его плотности (в фторопласте-4, например, на 15%) и затекания микропор [56].

Было предложено [52] использовать способность эластичных частиц в эластифицированных термопластах преобразовывать механическую энергию в тепловую. Для этого необходимо создавать плавный переход с матрицы к эластичным частицам.

Удельная энергия конструкционного демпфирования $W_{кон}$ оказывается как бы противовесом $W_{теп}$:

если механическую энергию невыгодно преобразовывать в тепловую, поскольку происходит размягчение термопласта, прилегающего к частицам эластомера [39], то на помощь может прийти конструкционное демпфирование. Под этим термином следует понимать совокупность конструкционных решений, принятых с целью рассеивания механической энергии [53]. Обычно эффективное рассеивание достигается, когда связь между матрицей и наполнителем достаточно ослаблена, т. е. имеется возможность некоторого смещения их относительно друг друга. В случае ударного нагружения это смещение тем больше, чем больше различаются между собой скорости распространения ударных волн в матрице и наполнителе.

Кинетическая составляющая $W_{кин}$ не зависит от структуры материала и величина ее определяется $W_{гр}$ и поэтому здесь не рассматривается.

Перечень составляющих энергии ударного нагружения не исчерпывается рассмотренными составляющими. К нему можно было бы добавить затраты энергии на преобразование в энергию химических связей и в электрическую энергию, которые были объединены в уравнении баланса (23) под общим индексом $W_{пр}$. Известно [54], что возможность использования ударных волн для проведения химических реакций уже находит практическое применение при вулканизации каучуков и сырых резиновых смесей. Такие явления возможны и при ударном нагружении термопласта. Зафиксировано и возникновение в образце электрического напряжения непосредственно во время удара [11, с. 209; 55]. Все эти составляющие общих энергетических затрат отбирают лишь небольшую долю энергии, да и рассчитать долю этих затрат не представляется возможным.

Таким образом, хотя способность пластиков преобразовывать и рассеивать механическую энергию при ударе не всегда поддается расчету с помощью известных параметров механических свойств материала, можно при конструировании ударопрочных пластиков с заданной величиной W_3 основываться на установленной зависимости между их строением и величинами наиболее энергоемких составляющих суммарной энергии нагружения и полагать, что сопротивляемость пластика удару в первом приближении может иметь упрощенный вид

$$\sigma \rightarrow W_{обр} \rightarrow W_{тр} \rightarrow W_{пл} \rightarrow W_{теп} \quad (31)$$

В зависимости от степени ответственности изделия число составляющих в комплексном критерии, характеризующем ударопрочность пластика, может быть различным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пластики конструкционного назначения (реактопласты). Под ред. Е. Б. Тростянской. М., «Химия», 1974. 304 с.
2. Кнаусс У. Дж., «Механика», 1974, т. 144, № 2, с. 116—143.
3. Вонн Л., *Angew. makromol. Chem.*, 1973, Bd. 29/30, S. 25—46.

4. Dickie R., *J. Appl. Polymer Sci.*, 1973, v. 17, № 1, p. 45—63.
5. Гольдман А. Я., Мартынов М. А., Ильченко П. А., «Механика полимеров», 1972, № 3, с. 519—524.
6. Немец Я., Серенсен С. В., Стреляев В. С. Прочность пластмасс. М., «Машиностроение», 1970. 335 с.
7. Kobayashi T., Brautman L. I., *J. Appl. Polymer Sci.*, 1973, v. 17, № 7, p. 2053—2066.
8. Хуго И. и др. Конструкционные пластмассы (свойства и применение). Пер. с чешск. М., «Машиностроение», 1969. 336 с.
9. Квасников Е. Н., Савицкий Г. М. В кн.: Применение полимерных материалов в машиностроении. Материалы III Всесоюзной научно-технической конференции. Вып. 1, 1966, с. 22—31.
10. Журков С. Н., Абасов С. А., *Высокомол. соед.*, 1961, т. 3, № 3, с. 441—455.
11. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., «Химия», 1971. 344 с.
12. «Plastverarbeiter», 1970, № 6, S. 553—559.
13. Stone R. W., «Plastics», 1969, v. 34, № 381, p. 878—883.
14. Таран А. В., *Зав. лаб.*, 1972, № 6, с. 646—649.
15. Буланенко В. Ф., Пирусский М. В., *Зав. лаб.*, 1972, № 6, с. 641—642.
16. Русов Б. П., Чаплинский И. А., «Механика полимеров», 1971, № 6, с. 1109—1112.
17. Рахматулин Х. А., Демьянов Ю. А. Прочность при интенсивных кратковременных нагрузках. М., Физматгиз, 1961. 400 с.
18. Manzella G., *Ing. meccanica*, 1960, v. 9, № 8, p. 55—67.
19. Янсон Ю. О., «Механика полимеров», 1974, № 6, с. 677—682.
20. Косицкий Л. В. Исследование механических свойств конструкционных пластмасс и древесины при ударных нагрузках. Днепропетровск, «Проминь», 1969. 56 с.
21. Латипенко В. А. Диагностика жесткости и прочности материалов. Рига, «Зинатне», 1968. 286 с.
22. Такауагаги М., *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 1963, v. 23, № 1, p. 41—96.
23. Кольский Г., Рейдер Д. В кн.: Разрушение. Пер. с англ. Под ред. Г. Либовица. М., «Мир», 1973, с. 570—608.
24. *Composite Materials*. Ed. by L. Holliday, London, 1966, 540 p.
25. Nielsen L., *J. Composite Mater.*, 1967, v. 1, p. 100—119.
26. Kerper E. H., *Proc. Phys. Soc.*, 1956, v. 69b, p. 808—814.
27. Hashin Z., Shtrikman S., *J. Mechanics a. Physics of Solids*, 1963, v. 11, № 2, p. 127—132.
28. MacKenzie J. K., *Proc. Phys. Soc.*, 1950, B 63, p. 2—10.
29. Signa G., *J. Appl. Polymer Sci.*, 1970, v. 14, № 7, p. 1781—1783.
30. Уемига С., Такауагаги М., *J. Appl. Polymer Sci.*, 1966, v. 10, p. 113—120.
31. Роузен Б. В кн.: Разрушение твердых полимеров. Под ред. Б. Роузена. Пер. с англ. Под ред. В. Е. Гуля. М., «Химия», 1971, с. 39—88.
32. Крокоский Э. В кн.: Современные композиционные материалы. Пер. с англ. Под ред. И. А. Светлова. М., «Мир», 1970, с. 159—190.
33. Козлов П. М. Полимерные материалы в конструкциях, работающих под нагрузкой. М., «Химия», 1966. 361 с.
34. Сталевич З. Ф., Мелентьев П. В., «Механика полимеров», 1972, № 2, с. 226—230.
35. Петько И. П. и др., *Пласт. массы*, 1974, № 5, с. 60—63.
36. Бартнев Г. М. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Под ред. Г. М. Бартневой и Ю. В. Зеленова. М.—Л., «Химия», 1972, с. 72—87.
37. Кнопов В. М., Куксенко В. С., Слущкер А. И., «Механика полимеров», 1970, № 3, с. 387—391.
38. Gonze A., «Plastverarbeiter», 1972, Bd. 23, № 12, S. 816—821.
39. Мацую М., «Пирасуттикусу», 1966, т. 17, № 3, с. 7—11; 1967, т. 18, № 11, с. 17—25.

40. Simonson D., Вугне J., «Experimental mechanics», 1972, v. 12, № 4, p. 201—208.
41. Де Джонг Р. В. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ. Под ред. Р. Ф. Голда. М., «Химия», 1974, с. 252—258.
42. Новиков Н. П., «Механика полимеров», 1973. № 3, с. 547—549.
43. Брагау С. Дж. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ. Под ред. Р. Ф. Голда. М., «Химия», 1974, с. 141—158.
44. Парсонс Ч. Ф., Сук Э. Л. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ. Под ред. Р. Ф. Голда. М., «Химия», 1974, с. 141—158.
45. Rinehart J., J. Appl. Phys., 1953, v. 23, p. 305—307.
46. Топуридзе Н. С. и др., Высокомол. соед., 1974, А, т. 16, № 3, с. 656—658.
47. Малинский Ю. М. и др., «Механика полимеров», 1970, № 2, с. 445—449.
48. Дебский В. Полиметилметакрилат. Пер. с польск. Д. М. Филиппенко. М., «Химия», 1972. 152 с.
49. Гезалов М. А., Куксенко В. С., Слудкер А. И., «Механика полимеров», 1972, № 1, с. 51—58.
50. Шермергор Т. Д. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Под ред. Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева. М.—Л., «Химия», 1972, с. 307—350.
51. Ратнер С. Б., Коробов В. Н., ДАН СССР, 1965, т. 4, с. 161.
52. Dimitriv M., Plaste u. Kautsch., 1969, Bd. 16, № 7, S. 491—494.
53. Афанасьев П. П. Конструкционное демпфирование. М., Изд. МАИ, 1972.
54. Васильев В. А., Трофименко П. П., «Механика полимеров», 1973, № 2, с. 348—352.
55. Guthrell R. F., J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 1515—1530.
56. Виноградова Н. Г. и др., «Механика полимеров», 1970, № 1, с. 76—80.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>АБС-пластики 152 сл.</p> <p>Аморфно-кристаллические полимеры 18</p> <p>Аморфные полимеры 22, 23</p> <p>Анизотропия
свойств ориентированных термопластов 131—135
степени ориентации 97, 98
упругих свойств при ориентации 123</p> <p>Аппретирование 199—202</p> <p>Ацетобутират целлюлозы 143</p> <p>Барус-эффект 72</p> <p>Взаимопроникающие структуры 147</p> <p>Влагопоглощение 65, 66</p> <p>Время релаксации 26</p> <p>Вынужденноэластические деформации 31</p> <p>Вытяжка 111</p> <p>Двухосное растяжение листов 120, 121</p> <p>Деструкция 72</p> <p>Деформационная долговечность при ползучести 50, 51</p> <p>Деформация термопластичных полимеров 29 сл.</p> <p>Диаграммы изометрического нагрева 119, 120</p> <p>Динамический модуль упругости 19—21, 25</p> <p>Диффузионные напряжения при литье 84, 86, 87</p> <p>Диэлектрическая проницаемость 60—64</p> <p>Долговечность 49—51</p> <p>Закалка при прессовании 96</p> | <p>Износостойкость 55—57</p> <p>Истинные диаграммы растяжения 125, 126</p> <p>Каландрование 122</p> <p>Квазисетчатая модель термопластов 114, 115, 117</p> <p>Комплексная вязкость 25
податливость 25</p> <p>Комплексный модуль упругости 25</p> <p>Коэффициент диффузии 87
линейного расширения 58
относительного ориентационного упрочнения 118, 119
преломления 64
Пуассона 24, 38
рассеивания энергии ударного нагружения 222
теплопроводности 58
трения 55, 56
усталости 52</p> <p>Кратковременный модуль упругости 35—38</p> <p>Крейзы 27, 227</p> <p>Кристаллизующиеся полимеры 22, 23</p> <p>Латексы полимеров 146</p> <p>Литье под давлением 96—101</p> <p>Литье форполимеров и полимер-мономерных паст 84—88</p> <p>Макро- и микронапряжения при спекании 91, 92</p> <p>МБС-пластики 152 сл.</p> <p>Метод накатанных сеток 125</p> <p>Механические потери 19—21, 25
спектры полимеров 18—21</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Модуль
накопления 25
объемного сжатия 24
ползучести 25, 47
потерь 25
упругости при сдвиге 24
Молекулярный вес цепей между физическими узлами 115

Наполненные термопласты 187 сл.
минеральными волокнами 188 сл.
органическими волокнами 203 сл.
получение и переработка 210 сл.
текстолиты 207 сл.

Напряжение вытяжки 117

Ориентационное деформирование 111, 112 сл.
и прочностные и деформационные свойства 122 сл.
— физические состояния полимера 112—114

Ориентационное прессование 122

Ориентационное упрочнение 113, 118

Ориентационные напряжения
при литье под давлением 98, 100
— штамповке 104—106, 108
— экструзии 101

Ориентация листов 120—122

Ориентированные термопласты 111 сл.
свойства 122 сл.
способы получения 120—122
формование 135 сл.

Остаточные напряжения 83 сл.
диффузионные 84, 86, 87
окружные 98, 102, 107
осевые 102, 103
ориентационные 98, 100, 101, 104, 105
при литье 84—88
— — под давлением 96—101
— прессовании 93—96
— спекании 88—93
— штамповке 103—108
— экструзии 101—103
радиальные 98, 101
термические 92, 96, 98, 100, 101, 106
усадочные 84, 86, 87,

Параметр
взаимодействия полимеров 142
растворимости 142, 143

Пентапласт 12, 13, 22, 23, 36, 39, 41, 58, 64

Пластификаторы 75, 76

Пластические деформации 31

Плотность 57, 58

Поверхностная энергия разрушения 218, 219

Податливость при ползучести 24

Показатель
механических потерь 18—21, 32
текучести расплава 71

Ползучесть 44 сл.

Полиакрилонитрил 124
эластифицированный 152 сл.

Полиамиды
наполненные стеклянной тканью 201
— стеклянным волокном 188, 190, 191, 196—199
— углеродным волокном 195
сплавы 150

Полиарилаты 14, 15, 23, 36, 39, 41, 58
эластифицированные 183

Полибутен-1 10, 11, 21—23, 36, 39, 41, 58, 64

Поливинилацеталь
наполненный стеклянным волокном 192

Поливинилацетат 143

Поливиниловый спирт 124

Поливинилхлорид 10, 11, 20, 22, 23, 29, 34—37, 39, 40, 41, 45—47, 49, 50, 52, 53, 55—58, 62, 64, 66, 67, 71, 73, 78, 124, 143
эластифицированный 174 сл.

Полигексаметиленадипамид (полиамид 6,6) 14, 15, 23, 36, 37, 39, 41, 42, 47, 48, 58, 62, 64, 65, 67

Поликапроамид (полиамид 6) 14, 15, 21, 23, 36, 39, 41, 45, 52, 55—58, 62, 64, 78, 124

Поликарбонат 14, 15, 20, 22, 23, 29, 36, 37, 39, 41, 45, 50—53, 58, 62, 64, 66, 67, 71, 77
наполненный стеклянным волокном 188, 190, 191, 196, 197
— углеродным волокном 195
сплавы 148—151
эластифицированный 183

Полимер-полимерные композиции 141 сл.

Полиметилметакрилат 12, 13, 20, 29, 36, 37, 39, 40, 41, 43, 45, 49, 50, 51, 53, 55—58, 60, 62, 64, 66, 67, 73, 143
ориентация 112 сл.
свойства ориентированного 124 сл.
эластифицированный 152 сл.

Полиметилнентен 10, 11, 21—23, 39, 41, 58, 64

Полиоксиметилен 124

Полипропилен 10, 11, 21—23, 30, 36, 37, 39, 40—42, 45, 48, 49, 59, 60, 61, 64, 66, 67, 71, 73, 78, 124
наполненный асбестовым волокном 195
— стеклянным волокном 191—195, 199, 202
— углеродным волокном 195

Полистирол 10, 11, 20, 22, 23, 33, 34, 36, 37, 39, 40, 41, 43, 50, 52, 53, 55—58, 60, 61, 64, 66, 67, 71, 73, 78, 143
наполненный стеклянным волокном 188, 190, 191, 197
ориентация 115, 117
сплавы 148—151
ударопрочный 152 сл.
эластифицированный 152 сл.

Полисульфон 12, 13, 20, 22, 23, 36, 39, 40—42, 47, 56, 58, 62, 64, 66, 67, 71
наполненный углеродным волокном 195
сплавы 149

Политетрафторэтилен 10, 11, 21—23, 36, 37, 39, 40—42, 45, 47, 48, 55, 56, 58, 60, 61, 64, 66, 67, 73

Политрифторхлорэтилен 10, 11, 21, 22, 30, 36, 37, 39, 41, 58, 67

Полифениленоксид 12, 13, 22, 23, 29, 36, 39, 40—42, 45, 56, 58, 64, 66, 67, 143
наполненный стеклянным волокном 188, 196
сплавы 148—151

Полиформальдегид 12, 13, 21—23, 36, 39, 40, 41, 42, 45, 46, 47, 48, 49, 52, 53, 56, 58, 60, 62, 64, 67, 78

Полиэтилакрилат 143

Полиэтилен 10, 11, 21, 22, 23, 30, 34, 36, 37, 39—42, 45—47, 49, 53, 55—58, 60, 61, 64, 66, 67, 71, 73, 77, 124
армированный тканями 209, 210
наполненный органическими волокнами 206, 207, 212
— стеклянным волокном 188, 193, 202
— углеродным волокном 195
сплавы 148—151

Полиэтиленоксид 143

Полиэтилентерефталат, сплавы 148—151

Предел
пропорциональности 31
текучести 31

Предельно достижимая прочность 123, 124,
Прессование 93—96
Прочностная долговечность 27, 28, 49, 51

Равновесная совместимость полимеров 142, 143

Разрушение кристаллических полимеров 32

Расплавы полимеров 69 сл.

Растрескивание 65

Реальная прочность 123, 124

Релаксационные переходы 16, 17, 31

Релаксационные процессы при ориентационном деформировании 116, 117, 119

Релаксационный модуль 24

Релаксация напряжения 24, 44 сл.

Реологические свойства расплавов 69—72

Светопроницаемость 64

Сжимаемость 24

Слоистые термопласты 207—210

Смеси полимеров 141—148

Сополимеры
бутадиена и акрилонитрила 143
бутадиена и стирола 143
бутилакрилата и акриловой кислоты 143
винилхлорида и винилацетата 143
метилметакрилата, стирола и(или) акрилонитрила эластифицированные 152 сл.
пропилена и этилена, наполненные стеклянным волокном 188
стирола и акриловой кислоты 143
стирола и акрилонитрила 143, 152 сл., 188, 191, 198
стирола, акрилонитрила и бутадиена, наполненные стеклянным волокном 188, 191

Спекание порошков и паст полимеров 88—93

Сплавы полимеров 148—151

Стабилизаторы 76—79

Стеклонаполненные термопласты 188 сл.

Степень вытяжки 112
и долговечность под нагрузкой 129
— прочностные и деформационные свойства 126, 127, 129
— стойкость к растрескиванию 130

Степень кристалличности 9, 16
и энергия разрушения 33
Степень ориентации 112, 117, 118
и напряжение вытяжки 117, 118
— ориентационное упрочнение 118
— структурные параметры 115,
117, 122
— температура 119, 120

Тангенс угла
диэлектрических потерь 60—64
механических потерь 25

Твердость по Бринеллю 35

Текстолиты 207—210

Текучесть расплавов 71

Температура
начала деструкции 74, 78
плавления 17
стеклования 16—19, 21, 22
текучести 17
хрупкости 31, 112

Температурный коэффициент сдвига
26

Теоретическая прочность 123, 124

Теплостойкость 35, 36, 38

Термостойкость расплавов 72—74

Термические напряжения
при литье под давлением 98,
100, 101

— прессовании 95, 96

— спекании 92

— штамповке 106, 108

— экструзии 102, 103

Термодинамическая совместимость
полимеров 142—145

Термопластичные полимеры 7 сл.
деформационные свойства 23 сл.

модификаторы 75—79

молекулярная структура 8—15
наполненные 187 сл.

оптические свойства 63, 64

прочностные свойства 23 сл.

свойства при нагружении 29 сл.,
43 сл.

сплавы 148—151

теплофизические свойства 57, 58

технологические свойства 68 сл.

физическая структура и физичес-
кие состояния 9 сл.

физические свойства 57 сл.

фрикционные свойства 54—57

химическая стойкость 66, 67

эластифицированные (ударопроч-
ные) 151 сл.

Трещинообразование в эластифици-
рованных термопластах 228,
229

Трещины серебра 27, 31, 131, 162

Триацетат целлюлозы 124

Ударная вязкость 39—43

Ударопрочные полистиролы 152 сл.

Ударопрочные термопласты см. Эла-
стифицированные термопласты

Удельная жесткость 36

Удельная работа деформирования
221, 222

Удельная теплоемкость 58

Удельная энергия

зарождения и развития магист-
ральной трещины 220

конструкционного демпфирования
231, 232

обратимого деформирования 226,
227

пластического деформирования
230, 231

разрушения 27

теплообразования 231

трещинообразования 227—229

Уравнение

Гильдебранда — Флори — Хаг-
гинса 144

Стефана 85

Усадочные напряжения при литье
84, 86, 87

Условные диаграммы растяжения 124

Усталостная

выносливость 51

прочность 51—54

Фазовое состояние смесей полиме-
ров 144, 145

Фазовые переходы 16, 17

Фактор сдвига 26

Фенилон 14, 15, 22, 23, 36, 39, 41, 68

Физические узлы молекулярной се-
тки 114, 115

Флуктуация физических узлов 116

Формование ориентированных тер-
мопластов 135—138

«Холодная вытяжка» 31

Целлюлоза 124

Штамповка 103—108

Экструзия 101—103

Эластифицированные (ударопроч-
ные) термопласты 151 сл.

переработка 172, 173

получение 152—154, 175

Эластифицированные термопласты
прочностные и деформационные
свойства 156 сл., 174 сл.
светопрозрачность 171, 172, 181
структура 155, 174
ударная вязкость 156 сл., 174 сл.
Электрическая прочность 59, 60, 64

Электрическое сопротивление 59, 64

Энергия активации
деструкции 73
разрушения 129, 130
течения 71

Эффект Вайсенберга 72

Эффективная вязкость 69

**ТЕРМОПЛАСТЫ
КОНСТРУКЦИОННОГО
ЗНАЧЕНИЯ**

*Петр Гордеевич Бабаевский,
Владимир Михайлович Виноградов,
Геннадий Сергеевич Головкин,
Борис Витальевич Перов,
Александр Александрович Рыбин*

*Редактор Г. М. Медникова
Технический редактор Г. И. Косачева
Художник Е. В. Бекетов
Корректоры Васина Т. С., Иванова Н. А.*

Т-10200. Сдано в набор 4/II 1975 г. Подп. в печ. 30/VI 1975 г.
Формат бумаги 90 × 90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Усл. п. л. 15.
Уч.-изд. л. 15,88. Тираж 5500 экз. Заказ 67. Изд. № 687.
Цена 95 коп.

Издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государ-
ственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли
196006, Ленинград, Московский пр., 91.