

УДК 678.01:53

О МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева

В последние годы расширяется применение смесей полимеров, так как такие смеси в ряде случаев обладают сочетаниями свойств, не встречающимися у чистых полимеров [1]. Помимо смесей различных аморфных полимеров, большой интерес представляют смеси кристаллических полимеров с аморфными, а также полимеры, содержащие кристаллические и аморфные области одинакового химического состава. Изменение так называемого процента кристалличности полимера, как известно, значительно влияет на комплекс механических свойств смеси [2]. Все это настоятельно требует изучения и создания физико-химических основ теории смешения полимеров.

Целью данного исследования было получение исходных данных для решения этой важной задачи. В качестве объектов исследования были выбраны смеси полипропиленов друг с другом и с полизобутиленом.

Объекты исследования и их получение

Как известно, при синтезе полипропилена получают продукты с различным содержанием кристаллической фазы, а следовательно, отличающиеся по своим свойствам.

Последовательным фракционированием технического полипропилена был выделен атактический аморфный полипропилен. Из аморфного и изотактического кристаллического полипропилена (мол. веса соответственно 25 700 и 347 000) в дальнейшем готовили смеси различного состава (соотношение аморфного и кристаллического полипропилена 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1). Кроме того, исследовали смеси изотактического кристаллического полипропилена и полизобутилена (мол. вес. 96 500) с теми же соотношениями компонентов.

Навески кристаллического и аморфного полимеров полностью растворялись при перемешивании в декалине при 170—180°, после чего смесь осаждали ацетоном. Осадок многократно промывали ацетоном для удаления декалина и высушивали в вакууме при ~100°.

Из полученных образцов прессовали пленки при 200° и $P = 100 \text{ кГ/см}^2$.

Результаты измерений и их обсуждение

Для исходных полимеров и всех изготовленных из них смесей были получены рентгенограммы, термомеханические кривые и зависимости напряжения от деформации растяжения при разных температурах.

Рентгенограммы смесей кристаллического и аморфного полипропилена четко показывают несовместимость этих двух различных полипропиленов. (Картина дифракции для смеси является результатом наложения друг на друга рентгенограмм аморфного и кристаллического полипропиленов.) Рентгенограммы смесей полизобутилена с кристаллическим полипропиленом имеют аналогичный характер [3].

Из термомеханических кривых (рис. 1, а и б) видно, что температуры стеклования смесей тем более высокие, чем выше содержание кристалличес-

ского компонента смеси. В то же время, по мере повышения содержания кристаллического полимера резко повышается температура текучести, определяемая в этом случае в основном температурой плавления кристаллического полипропилена. Вследствие этого, в широком интервале температур (между температурой стеклования аморфного компонента и температурой плавления кристаллического компонента) смеси обладают ярко выраженными высокоэластическими свойствами. Естественно, что по мере повышения содержания в смеси кристаллического компонента убывает

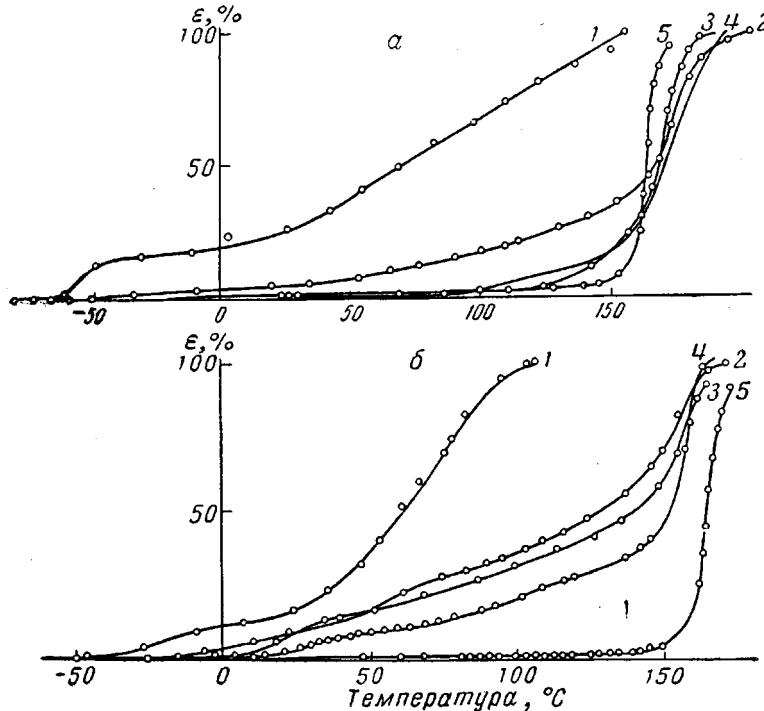


Рис. 1. Термомеханические кривые: *а* — смесей полизобутилена с кристаллическим полипропиленом; *б* — смесей аморфного полипропилена с кристаллическим.

Соотношения компонентов:
1 — 1 : 0; 2 — 3 : 1; 3 — 1 : 1; 4 — 1 : 3; 5 — 0 : 1

высокоэластичность и (при высоких степенях кристалличности смеси) возрастает температура стеклования. Из рис. 2, *а* и *б* видно, что прочность (при всех температурах) аморфных полимеров мала по сравнению с прочностью кристаллического полипропилена. По мере увеличения содержания кристаллического компонента прочности монотонно возрастают.

Однако не все свойства смесей монотонно изменяются с их составом. Если по зависимости условного напряжения от деформации (относительное удлинение) построить графики зависимости разрывного удлинения от состава при разных температурах, то получатся результаты, изображенные на рис. 3, *а* и *б*.

Анализ показывает, что при температуре 23° у обоих исследованных типов смесей имеется минимум разрывного удлинения, расположенный вблизи значения состава 1 : 1. Этот минимум обусловлен двумя различными механизмами деформируемости: с одной стороны, высокоэластический полимер (полизобутилен или атактический полипропилен) способен развивать большие обратимые высокоэластические деформации. Естественно, что добавление к такому полимеру более жесткого кристаллического полимера повышает его модуль упругости и снижает деформируемость.

С другой стороны, высококристаллический полимер (изотактический полипропилен) способен к развитию больших вынужденных высокоэластических деформаций. Добавление аморфного компонента снижает прочность (см. рис. 2, а и б) и мешает развитию высоких напряжений, необходимых для возникновения вынужденных высокоэластических деформаций, что приводит к снижению разрывных удлинений.

Поэтому по мере изменения состава смеси происходит переход от одного механизма деформации к другому. Легко понять, что в промежуточной области составов, когда ни один из механизмов деформируемости не может

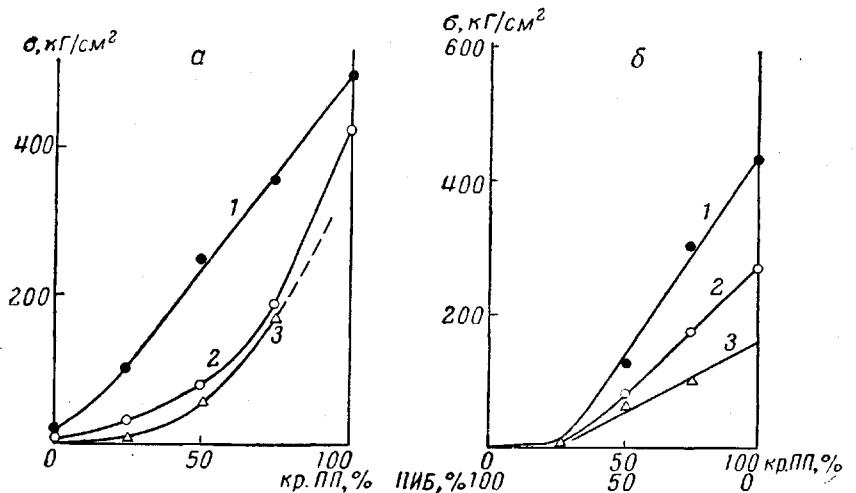


Рис. 2. Зависимость прочности от состава смесей: а — аморфного полипропилена с кристаллическим; б — полизобутилена с кристаллическим полипропиленом при разных температурах:
а: 1— -10° , 2— $+23^{\circ}$, 3— $+50^{\circ}$; б: 1— $+23^{\circ}$, 2— $+40^{\circ}$, 3— $+60^{\circ}$

полноценно функционировать, наблюдается минимальное разрывное удлинение.

Рассмотренная картина существенно изменяется как при понижении, так и при повышении температуры.

Из термомеханической кривой (рис. 1, б) видно, что аморфный полипропилен при -10° еще находится в высокоэластическом состоянии, давая заметные деформации, уменьшающиеся с ростом содержания кристаллического компонента. Из того же рисунка видно, что кристаллический полипропилен при этой и более низкой температуре находится в застеклованном состоянии. Вынужденная высокоэластическая деформация кристаллического полипропилена при -10° , т. е. ниже температуры стеклования, уже не может развиваться (см. рис. 3, а, кривая 1), и материал становится хрупким.

Следовательно, изменение состава смеси от чистого аморфного полипропилена до чистого кристаллического полипропилена при 23° приводит к переходу от больших высокоэластических деформаций к большим вынужденным высокоэластическим деформациям, в то время как при -10° происходит переход от больших деформаций высокоэластического аморфного полипропилена к малым деформациям твердого кристаллического полипропилена. Это различие имеет своим следствием появление упомянутого ранее глубокого минимума в зависимости разрывного удлинения от состава при 23° в противоположность плавному убыванию разрывного удлинения по мере роста кристалличности при -10° (см. рис. 3, а, кривые 1 и 2).

При повышении температуры (50° для смеси аморфного и кристаллического полипропиленов; 60° для смеси полизобутилена с кристаллическим полипропиленом) картина несколько усложняется: график зависимостей разрывного удлинения от состава (рис. 3, *a* и *б*, кривые 3) состоит из двух частей, соответствующих смесям с небольшим содержанием кристаллического компонента и смесям в основном кристаллическим.

В случае смеси полизобутилена с кристаллическим полипропиленом при 40° аналогичный ход кривой также заметен, хотя и менее отчетливо (см. рис. 3, *б*, кривая 2).

Возникновение двух типов зависимости разрывного удлинения от состава смеси при повышенных температурах можно понять, если учесть,

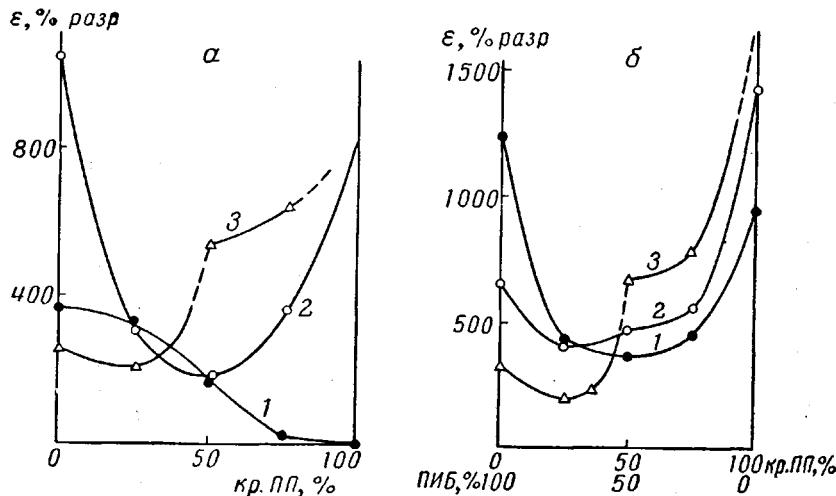


Рис. 3. Зависимость разрывного удлинения от состава смесей: *а* — аморфного полипропилена с кристаллическим; *б* — полизобутилена с кристаллическим полипропиленом при разных температурах:
а: 1 — -10° , 2 — $+23^\circ$, 3 — $+50^\circ$; *б*: 1 — $+23^\circ$, 2 — $+40^\circ$, 3 — $+60^\circ$

что в этих условиях делается заметной необратимая деформация, т. е. начинает развиваться заметная текучесть. Действительно, повышение температуры снижает (см. рис. 3, *а*, кривые 2 и 3, и рис. 3, *б*, кривые 1, 3) деформируемость аморфных полизобутилена и полипропилена (при температурах значительно выше температуры стеклования). Это снижение, как известно, обусловлено развитием текучести, подавляющей развитие больших высокоэластических деформаций. При малых содержаниях кристаллического компонента повышение кристалличности смеси приводит к повышению вязкости, что имеет своим следствием снижение необратимой части разрывного удлинения, и повышение модуля упругости, что ведет к снижению обратимой части разрывного удлинения. В результате полное разрывное удлинение при переходе от аморфного компонента к смеси состава 3 : 1 убывает.

При дальнейшем повышении кристалличности смеси текучесть полностью подавляется, прочность значительно возрастает (рис. 2, *а* и *б*) и соответственно развивается значительная высокоэластическая деформация. Поэтому для составов 1 : 1 разрывное удлинение заметно возрастает. Этим объясняется минимум разрывного удлинения при изменении состава смесей при повышенных температурах.

Дальнейшее повышение кристалличности приводит к возникновению вынужденной высокоэластической деформации (появлению «шейки») и резкому возрастанию разрывного удлинения вследствие этого, а также — дальнейшему росту прочности.

Таким образом, в интервале составов от 1 : 0 до 1 : 1 основную роль играют высокоэластичность и текучесть систем, а в интервале составов от 1 : 1 до 0 : 1 — высокоэластичность в ее двух формах (быстрообратимой и задержанной — вынужденной). Изменение характера слагающих разрывного удлинения приводит к наблюдаемому нами изменению типа зависимости между величиной разрывного удлинения и составом смеси, т. е. к распадению соответствующего графика на две части.

Можно сказать, что по мере изменения состава смеси мы переходим от аморфной системы, наполненной кристаллическим компонентом, к кристаллической системе, содержащей аморфный наполнитель, т. е. переходим от аморфной фазы к кристаллической. Этот переход не может быть непрерывным. Скачок проявляется в изменении типа рентгенограмм и в описанных нами изменениях зависимостей механических свойств от состава.

Следует заметить, что смеси аморфного и кристаллического полимеров фактически являются двухфазными системами. Интересно, что смесь аморфного и кристаллического полипропиленов, поскольку они несовместимы, следует также рассматривать как двухфазную систему. Изученные нами свойства таких систем ясно показывают их отличие [4] от однофазных кристаллических полимеров, обладающих значительной неупорядоченностью (в пределах кристаллического состояния), а также от однофазных аморфных упорядоченных полимеров, в ряде случаев ошибочно рассматриваемых как двухфазные системы.

Выводы

1. Показано, что смеси аморфных полимеров с кристаллическими можно рассматривать как двухфазные коллоидные системы.
2. Подчеркнуто отличие свойств двухфазной смеси аморфного и кристаллического полипропиленов от так называемых «двуихфазных» полимеров, являющихся фактически либо упорядоченными аморфными, либо значительно разупорядоченными кристаллическими.
3. Сложность температурной зависимости разрывных удлинений от состава смеси объяснена наложением друг на друга трех типов деформации (быстрообратимой высокоэластической, вынужденной высокоэластической и необратимой — пластической), развивающихся в различной степени при разных температурах и составах смеси.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 X 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Рейльсбек, Р. Уит, Сб. химия и технология полимеров, № 5, 66, 1958; Н. Е. Railsback, W. T. Cooper, N. A. Stumpe, Rubber and Plast. Age, 39, 867, 1958.
2. И. М. Толчинский, Н. А. Нечитайло, А. В. Топчиев, Пластмассы, 1960, № 7, 3.
3. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, Ж. физ. химии, 27, 579, 1953.
4. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 24, 785, 1955.

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER MIXTURES

G. L. Slonimskii, I. N. Musaelyan, V. V. Kazantseva

Summary

The dependence of the mechanical properties of the systems polyisobutylene — crystalline polypropylene and amorphous polypropylene — crystalline polypropylene upon the composition and temperature of the mixture has been investigated. The complicated shape of the temperature dependence of the ultimate stretch upon the mixture composition is attributed to the superposition of three different deformation components. It has been shown that mixtures of amorphous and crystalline polymers may be regarded as two-phase colloidal systems.