

УДК 678.01:53

О МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ**III. СМЕШЕНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ.
ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ*****Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева***

В предыдущих работах [1, 2] нами рассмотрены смеси аморфных полимеров друг с другом, кристаллических полимеров с кристаллическими и аморфными полимерами с кристаллическими, причем кристаллические полимеры имели молекулярные веса, значительно превосходящие молекулярные веса аморфных полимеров.

Целью данного исследования было изучение зависимости механических характеристик смесей от соотношения молекулярных весов смешиваемых компонентов.

Объекты исследования и их получение

В качестве объектов исследования были взяты полизобутилен (мол. вес $\sim 100\ 000$) и полиэтилен высокого давления (мол. вес $\sim 20\ 000$), из которых в дальнейшем готовили смеси различного состава (весовые соотношения компонентов 1:3, 1:1, 3:1).

Навески кристаллического и аморфного полимеров растворяли в декалине (при 130—140°) при перемешивании в токе азота, после чего смесь осаждали ацетоном. Осадок тщательно промывали ацетоном и высушивали в вакууме при 100°. Из полученных образцов прессовали пленки (при 200° и $P = 100\ kG/cm^2$), на которых был проведен комплекс физико-механических испытаний.

Результаты измерений и их обсуждение

Для исходных полимеров и изготовленных из них смесей были получены рентгенограммы, термомеханические кривые, зависимости условного напряжения от относительного удлинения при разных температурах и зависимости плотностей от состава смесей. Данные о плотностях приведены также для всех ранее изученных нами смесей.

Рентгенограммы и термомеханические кривые (рис. 1) смесей полизобутилена с полиэтиленом имеют характер, аналогичный характеру рентгенограмм и термомеханических кривых, описанных в предыдущей работе [1], т. е. четко показывают несовместимость кристаллических и аморфных полимеров.

На рис. 2 представлена зависимость плотности от состава смесей. Плотности были определены методом градиентных труб, описанным в [3]. Из графика видно, что плотности изменяются с составом смесей почти по линейному закону.

Из рис. 3 видно, что при всех температурах прочность полизобутилена значительно ниже прочности полиэтилена. С увеличением содержания кристаллического полиэтилена в смеси наблюдается непрерывное возрастание прочностей.

Если по кривым зависимостей напряжения от деформации растяжения построить графики зависимости разрывного удлинения от состава при разных температурах, то получим результаты, изображенные на рис. 4.

Рассмотрение графиков показывает, что у исследованных смесей всегда наблюдается минимум разрывного удлинения, обусловленный различ-

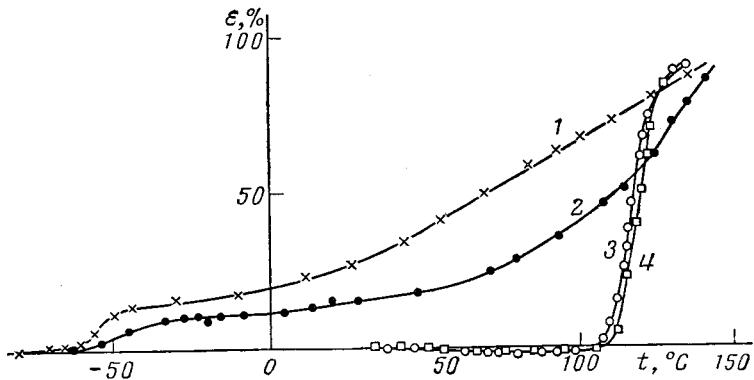


Рис. 1. Термомеханические кривые смесей полизобутилена с полиэтиленом составов:

1 — 1 : 0; 2 — 3 : 1; 3 — 1 : 3; 4 — 0 : 1

ными механизмами деформируемости аморфного и кристаллического полимеров (аморфный полимер — полизобутилен — способен развивать большие быстро обратимые высокоэластические деформации, а кристаллический полимер — полиэтилен — значительные вынужденные высокоэластические деформации).

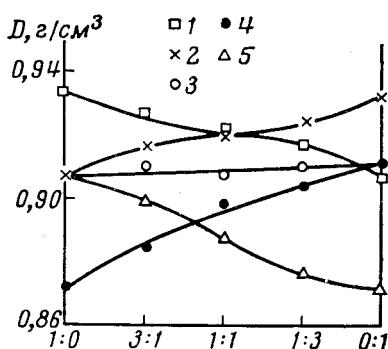


Рис. 2. Зависимость плотности от состава смесей:

1 — ПИБ с ПЭ; 2 — ПП_{КР} с ПЭ; 3 — ПП_{КР} с ПИБ; 4 — ПП_{ам} с ПИБ; 5 — ПП_{КР} с ПП_{ам}

что в промежуточной области составов мешает развитию другого, наблюдается минимальное разрывное удлинение.

При повышении температуры ($40, 60^\circ$) величины разрывного удлинения для полизобутилена и изученных смесей снижаются. Это понижение может быть объяснено развитием при повышенных температурах заметной необратимой деформации (текучести), подавляющей развитие больших высокоэластических деформаций и резко поникающей прочность. Напротив, разрывное удлинение кристаллического полиэтилена возрастает с ростом температуры, так как в этих условиях облегчается развитие вынужденной высокоэластической деформации. Все это приводит к некоторому изменению зависимости между величиной разрывного удли-

нения. Добавление к полизобутилену жесткого кристаллического полимера повышает его модуль упругости и снижает деформируемость; добавление же мягкого аморфного компонента к кристаллическому снижает модуль упругости образца, что препятствует развитию высокого напряжения, необходимого для возникновения вынужденных высокоэластических деформаций, и, снижая одновременно прочность (см. рис. 3), приводит к уменьшению разрывных удлинений.

По мере изменения состава смеси происходит переход от одного механизма деформации к другому. Очевидно, когда один механизм деформируемости мешает развитию другого, наблюдается минимальное разрывное удлинение.

нения и составом смеси (например, смещение положения минимума по оси составов).

Если сопоставить полученные результаты с ранее изученной зависимостью разрывного удлинения от состава для смесей полизобутилен — кристаллический полипропилен [1], то можно заметить некоторое различие в форме кривых.

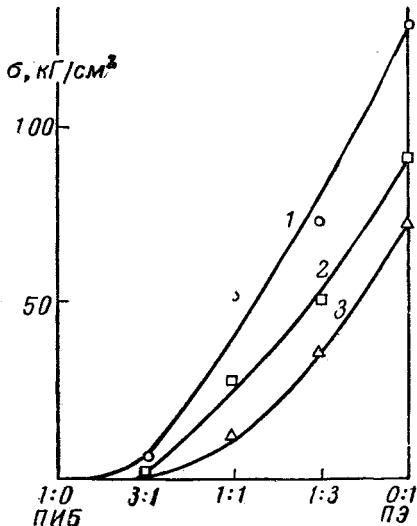


Рис. 3. Зависимость прочности от состава смеси полизобутилена с полиэтиленом при разных температурах:

1 — 20°; 2 — 40°; 3 — 60°

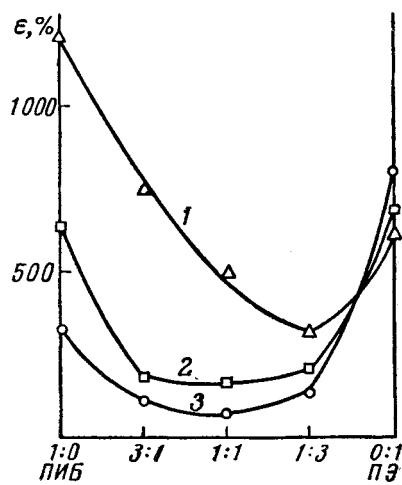


Рис. 4. Зависимость разрывного удлинения от состава смеси полизобутилена с полиэтиленом при разных температурах:

1 — 20°; 2 — 40°; 3 — 60°

Полиэтилен, имеющий молекулярный вес более низкий, чем молекулярный вес полизобутилена, дает при 20° величины вынужденной высокоэластической деформации значительно меньше, чем величины деформации полизобутилена, что имеет своим следствием асимметричное расположение минимума у зависимости разрывного удлинения от состава смеси (вблизи состава 1:3).

Кристаллический изотактический полипропилен, имеющий молекулярный вес, намного превосходящий молекулярный вес полизобутилена (347 000 и 100 000 соответственно), способен давать уже при 20° большие вынужденные высокоэластические деформации, сравнимые с величинами деформации полизобутилена. Поэтому форма графика зависимости разрывного удлинения от состава при 20° имеет минимум вблизи состава 1:1 (соответственно график для смесей полизобутилена с полиэтиленом при 40°, когда деформируемости этих полимеров становятся близкими, также имеет минимум вблизи состава 1:1).

Следует отметить, что изучаемая система полизобутилен — полиэтилен ввиду ее широкого практического использования неоднократно исследовалась. В некоторых работах [4—6] наблюдалось плавное изменение разрывного удлинения от состава смесей, вместо наблюдаемой нами зависимости, обладающей минимумом. Это расхождение, естественно, объясняется разными методами изготовления смесей (в наших исследованиях смеси готовились из раствора, а в упомянутых работах — вальцеванием).

Вследствие того, что указанные полимерные системы являются несовместимыми [7] (что видно из рентгенограмм и термомеханических кривых), в разбавленном растворе имеется больше возможностей для разде-

ления их на фазы [1, 2], что имеет своим следствием появление сложной зависимости разрывного удлинения от состава.

При смешении же полимеров механическим путем (на вальцах, на модификаторе полимеров «улитка», на рифайнер-вальцах) наблюдаемый минимум может быть слажен вследствие жестких условий обработки смеси [8]. В этих режимах смешения возможно развитие химического течения и образование блок-сополимеров, что должно приводить к гомогенизации смеси.

Выводы

1. Сравнение механических свойств смесей аморфных полимеров с кристаллическими для систем полизобутилен — полиэтилен, полизобутилен — кристаллический полипропилен и аморфный полипропилен — кристаллический полипропилен [1] показывает однотипность зависимостей свойств смесей от состава. Отчетливо видно влияние индивидуальных особенностей свойств смешиваемых полимеров.

2. Подчеркнуто влияние температурной зависимости различных сла-гающих деформаций (пластической, обычной и вынужденной высокоэла-стической) на зависимость деформации смеси от состава.

3. Отмечена зависимость свойств смесей от способа их изготовления, обусловленная возникновением механо-химических реакций в условиях тяжелых механических воздействий.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 219, 1964.
- Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Г. М. Озеров, Высокомолек. соед., 6, 818, 1964.
- J. M. Mills, J. Polymer Sci., 19, 585, 1956.
- R. G. Newberg, D. W. Journe, H. C. Evans, Mod. Plast., 1948, № 12, 119.
- Р. И. Фельдман, А. К. Миронова, Коллоидн. ж., 19, 654, 1957; Уч. зап. Моск. обл. ж.-д. ин-та, 84, 181, 1959.
- Г. П. Делекторский, Вестник электропромышленности, 1960, № 9, 9.
- Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, Ж. физ. химии, 27, 579, 1953.
- Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, Высокомолек. соед., 1, 534, 1959.

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER MIXTURES

III. THE MIXING OF POLYISOBUTYLENE WITH POLYETHYLENE. DENSITY OF THE POLYMERIC MIXTURES

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

Summary

The mechanical properties of mixtures of amorphous and crystalline polymers at varying temperatures have been investigated. The densities of the mixtures have been determined.