

POLYMER BLENDS

Volume 2: Performance

Edited by

D. R. Paul

*Department of Chemical Engineering
and Texas Materials Institute
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712-1062*

C. B. Bucknall

*School of Industrial and Manufacturing Science
Cranfield University
Cranfield, Bedford MK43 0AL, United Kingdom*



A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION

JOHN WILEY & SONS

New York / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

Том II: Функциональные свойства

Под редакцией
Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла

Перевод с английского
под редакцией
проф., д-ра хим. наук В.Н. Кулезнева

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2009

УДК 543.07
ББК 22.251Англ
П50

П50 Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 606 с.

ISBN 978-5-91703-006-7 (2 тома)
ISBN 978-5-91703-014-2 (том II)
ISBN 978-0-471-24825-8 (англ., 2 тома)
ISBN 978-0-471-35280-2 (англ., том II)

В двухтомном издании собраны и обобщены все последние достижения в технологии получения полимерных смесей. Представленный материал — это уникальная комбинация различных взглядов на проблему со всех точек зрения: от ученых-теоретиков до технологов-практиков.

Второй том «Функциональные свойства» (*Performance*) на половину объема посвящен проблеме пластичности хрупких пластмасс. Отдельно рассмотрены оптические, барьерные свойства смесей полимеров, закономерности распределения наполнителей в фазах гетерофазной смеси и их влияние на свойства. Смеси эластомеров стоят особняком — глава, им посвященная, характерна хорошим анализом влияния на их свойства исходных факторов — взаимодействия каучуков и роли сшивки внутри- и межфазной.

Данная книга больше, чем просто справочник, — это практическое руководство, предоставляющее замечательную возможность работать над созданием смесей с превосходными свойствами. А в целом собранный в двухтомнике материал должен явиться авторитетным источником информации для специалистов в предстоящие несколько десятилетий.

УДК 543.07
ББК 22.251Англ

All Right Reserved. This translation published under license.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

В оформлении обложки использована фотография оборудования
ICMA San Giorgio (Италия), предоставленная компанией «Амипа Консалтинг»

ISBN 978-5-91703-006-7 (2 тома)
ISBN 978-5-91703-014-2 (том II)
ISBN 978-0-471-24825-8 (англ., 2 тома)
ISBN 978-0-471-35280-2 (англ., том II)

© John Wiley & Sons, Inc., 2000
© Изд-во «Научные основы
и технологии», 2009
© Чмель А.Е., перевод, 2009

Содержание

Список авторов	13
19. Квазиупругие механические свойства	15
I. Введение	15
II. Аналитические методы	15
А. Классическая механика	16
Б. Анализ конечных элементов	17
III. Описание микроструктуры	18
IV. Модели распределения частиц	19
А. Модели регулярного распределения	19
Б. Модели стохастического распределения	19
V. Упругие свойства	21
А. Твердые частицы	21
Б. Мягкие частицы	23
В. Более сложные морфологии	27
VI. Выводы	28
VII. Литература	29
20. Применение механики разрушения для оценки вязкости разрушения полимерных смесей	31
I. Введение	31
II. Концепции механики разрушения	32
А. Линейная механика упругого разрушения хрупких полимеров	32
Б. Нелинейная механика разрушения пластичных полимеров	36
III. Оценка вязкости разрушения полимерных смесей методами механики разрушения	51
А. Описание смесей ПК–ПБТ на основе линейной механики упругого разрушения	51
Б. Оценка вязкости разрушения упрочненных каучуком смесей на основе J -интеграла	57

В. Удельная необходимая работа разрушения удароупрочненных жестко-жестких смесей	60
Г. Удельная необходимая работа разрушения смесей, усиленных короткими волокнами и частицами	63
IV. Заключительные замечания	66
V. Литература	67
21. Определение стойкости к удару с помощью стандартных эмпирических испытаний	72
I. Для чего нужны эмпирические испытания?	72
II. Испытания на растяжение	74
А. Меры ударной вязкости	74
Б. Локализация деформаций	74
III. Испытания на изгиб брусков без надреза	77
А. Упругий прогиб	77
Б. Пластическое разрушение при изгибе	80
IV. Испытания на изгиб образцов с надрезом	81
А. Преимущество стандартных испытаний по Шарпи и Изоду	81
Б. Хрупкое и пластичное разрушение	83
В. Влияние радиуса надреза	86
Г. Влияние старения на ударопрочность	88
Д. Пластическое разрушение при изгибе образцов с надрезом	89
Е. Ограничения в стандартных процедурах испытаний по Шарпи и по Изоду	90
V. Испытание на прочность с помощью заостренного груза	91
VI. Выводы	95
VII. Литература	97
22. Механизмы деформации в полимерах, упрочненных каучуком	99
I. Введение	99
II. Основные принципы повышения ударной вязкости	99
III. Кавитация частиц каучука	103
А. Микроскопия	104
Б. Светорассеяние	106
В. Термическое сжатие и расширение	108
Г. Динамический механический термический анализ	110
Д. Напряжения в кавитированных частицах	112
Е. Моделирование	113
IV. Сдвиговая текучесть	117
А. Факторы, влияющие на текучесть	117
Б. Полосы дилатации	121
В. Множественное трещинообразование	125
A. Свидетельства множественного крэйзообразования	125
Б. Кинетика множественного крэйзообразования	127
VI. Связь структура–свойства	130
А. Свойства матрицы	130

Б. Минимальный размер частиц	131
В. Расстояния между частицами	131
Г. Крупные частицы каучука и их внутренняя морфология	132
Д. Сшивание каучуковой фазы	133
VII. Выводы	133
VIII. Литература	134
23. Усиление межфазных границ «полимер–полимер»	136
I. Введение	136
II. Измерение прочности границы	137
III. Модели граничного разрушения и прочность	139
IV. Диблок–сополимеры на границах раздела стеклообразных полимеров	142
V. Триблочный, статистический и другие структурные типы сополимеров	145
VI. Реакционноспособные системы и кристаллические полимеры	147
VII. Эластомеры	151
VIII. Выводы	152
IX. Литература	152
24. Эластификаторы типа «ядро–оболочка»	155
I. Введение	155
II. Общие подходы	155
III. Получение	157
А. Химический аспект	157
Б. Формирование структуры «ядро–оболочка»	160
В. Производство	161
IV. Методы исследования	162
V. Взаимодействие матрица–модификатор	165
А. Термодинамика	165
Б. Динамика диспергирования и связанные проблемы	171
VI. Упрочнение полимерных матриц с помощью эластификаторов типа ядро–оболочка	172
А. Основные факторы, влияющие на упрочнение эластификаторами типа ядро–оболочка	173
Б. Упрочнение термопластичных матриц	176
В. Упрочнение термореактопластов	184
VII. Влияние на другие физические свойства	185
VIII. Кавитация в частицах эластификатора типа ядро–оболочка	186
IX. Литература	188
25. Упрочнение кристаллических термопластов	194
I. Введение	194
II. Формирование смеси	197
А. Экструзионный процесс	198
Б. Частицы типа «ядро–оболочка»	199

III. Смеси с кристаллическими полимерами	200
А. Полиамиды	200
Б. Полиэфиры	201
В. Полипропилен	202
Г. Полиоксиметилен	202
IV. Параметры матрицы	203
А. Молекулярный вес	204
Б. Крэйзообразование	206
В. Кристалличность	206
Г. Переход матрицы в стеклообразное состояние	207
V. Параметры дисперсной фазы	207
А. Концентрация каучука	209
Б. Размер частиц	211
В. Распределение частиц по размерам и распределение частиц в матрице	217
Г. Состав дисперсной фазы	217
Д. Межфазные эффекты	218
VI. Образцы и параметры испытаний	220
А. Метод испытания	220
Б. Скорость испытания	221
В. Повышение температуры	224
Г. Неоднородная деформация	227
VII. Картина разрушения	227
А. Побеление под напряжением	228
Б. Поверхность разрушения	229
В. Структура слоя под поверхностью разрушения	230
VIII. Заключение	233
IX. Литература	236
26. Упрочнение эпоксидных смол	243
I. Введение	243
II. Деформация и разрушение немодифицированных эпоксидных смол	245
А. Деформационное поведение немодифицированных эпоксидных смол	245
Б. Поведение немодифицированных эпоксидных смол при разрушении	246
В. Итоги рассмотрения	248
III. Упрочнение эпоксидных смол каучуком	248
А. Общий обзор проблемы	249
Б. Качественные механизмы упрочнения	259
В. Количественные модели упрочнения	261
Г. Некоторые новые разработки в области модифицированных каучуком эпоксидных смол	265
Д. Итоги рассмотрения	268
IV. Упрочнение эпоксидных смол термопластами	269
А. Общий обзор проблемы	269
Б. Качественные механизмы упрочнения	279

В. Количественные модели упрочнения	280
Г. Итоги рассмотрения	282
V. Заключительные замечания	283
VI. Литература	283
27. Распространение усталостных трещин в полимерных смесях	287
I. Введение	287
А. Обзор проблемы роста трещин при постоянном нагружении	288
Б. Механизмы экранирования вершины трещины при постоянном нагружении	289
В. Моделирование источников упрочнения	289
Г. Обзор проблемы роста трещин при циклическом нагружении	291
Д. Проблемы моделирования поведения растущей трещины	293
II. Распространение усталостной трещины в полимерах, упрочненных каучуком	305
А. Корреляция ударной прочности и поведения растущей усталостной трещины	306
Б. Медленный рост трещины	306
В. Влияние размера частиц каучука	308
Г. Влияние морфологии смеси	311
III. Распространение усталостных трещин в усиленных смесях, упрочненных каучуком	312
А. Краткий обзор поведения РУТ в наполненных полимерах	312
Б. Поведение растущей усталостной трещины в гибридных композитах	312
IV. Заключительные замечания	316
V. Литература	318
28. Прохождение и отражение света в многофазной среде	321
I. Введение	321
II. Основные положения	322
III. Модели прозрачности, блеска и светопроницаемости	332
А. Прозрачность	333
Б. Скалярная теория блеска Кирхгофа	340
В. Светопроницаемость	344
IV. Выводы	351
V. Литература	352
29. Термомеханические свойства полимерных смесей	356
I. Введение	356
II. Теплостойкость (температура допустимой деформации)	357
III. Динамический механический анализ	358
IV. Аморфные смеси	360
А. Взаиморастворимые смеси	360
Б. Смесы, наполненные волокнами	360
В. Частично взаиморастворимые смеси	362
V. Аморфно-кристаллические смеси	363
А. Наполнители	363

Б. Изменения в аморфной фазе	367
В. Изменения в кристаллической матрице	367
Г. Компатибилизация	371
VI. Время тепловой деформации и релаксация напряжений	375
VII. Литература	378
30. Создание барьерных материалов посредством смешения	379
I. Введение	379
II. Проницаемость взаиморастворимых смесей	381
А. Общие сведения	381
Б. Моделирование переноса через взаиморастворимые смеси	382
В. Смеси ПМА и ПММА	387
III. Моделирование переноса через многофазные полимерные смеси	390
IV. Получение барьерных материалов путем управления морфологией смесей	394
А. Формирование морфологии смеси	395
Б. Роль компатибилизаторов и управления переработкой в формировании морфологии	396
В. Процессы ламеллярного литья под давлением и экструзии	399
Г. Полиолефиновые смеси	399
Д. Смеси полиэтилентерефталата	401
Е. Смеси ЭВС с ароматическими полиамидами	403
Ж. Смеси полиамидов с полиэтиленом: барьерные свойства по отношению к водяному пару	403
З. Барьерные смеси: механические и реологические свойства	404
И. Методы определения морфологии	406
V. Специфические аспекты использования жидкокристаллических полимеров	407
А. Смеси ЖКП–полиэфир	407
Б. Смеси ЖКП–полиолефин	409
В. Смеси ЖКП–полисульфон	409
Г. Смеси ЖКП–термопластичные полиимиды	410
VI. Заключительные замечания и выводы	411
VII. Литература	412
31. Полимерные смеси с наполнителем	416
I. Введение	416
II. Полимерная матрица	418
III. Усиливающие наполнители	419
IV. Граница/межфазная граница	421
V. Смеси с дискретным наполнителем	423
А. Производство	423
Б. Переработка	423
В. Свойства и их предсказание	425
Г. Модификация свойств	429
VI. Смеси с непрерывными волокнами	437

А. Производство	438
Б. Переработка	441
В. Свойства и их предсказание	442
VII. Перспективы и тенденции	444
VIII. Литература	445
32. Смеси с жидкокристаллическими полимерами	450
I. Введение	450
II. Композиты, полученные прямой переработкой смесей	452
III. Композиты с предварительно созданными фибриллами ТЖКП	464
IV. Выводы и рекомендации	471
V. Литература	472
33. От полимерных смесей – к композитам, усиленным микрофибриллами	477
I. Введение	477
А. Определение и классификация композитных материалов	477
Б. Самоупрочняющиеся полимеры и молекулярно-фибриллярные композиты	479
II. Приготовление КМФ	480
III. Существуют ли КМФ на самом деле?	481
IV. Химические взаимодействия в КМФ и их последствия	486
V. Переработка КМФ прессованием в форме или литьем под давлением	490
VI. Выводы и перспективы	493
VII. Литература	496
34. Смеси эластомеров	498
I. Введение	498
II. Взаиморастворимые смеси эластомеров	501
А. Термодинамика	501
Б. Кинетика	502
В. Анализ	503
Г. Сополимеры с градиентом состава	505
Д. Примеры смесей эластомеров	509
Е. Реакционноспособные эластомеры	510
III. Смеси взаимонерастворимых эластомеров	511
А. Получение	511
Б. Кинетика фазового структурообразования	511
В. Методы исследования морфологии	512
Г. Межфазное распределение наполнителя, вулканизирующих агентов и пластификаторов	516
Д. Анализ межфазного переноса	521
Е. Компатибилизация	523
Ж. Свойства взаимонерастворимых смесей	524
З. Применения	530
IV. Выводы	530

V. Сокращения для распространенных эластомеров	531
VI. Литература	532
35. Термопластичные вулканизаты	539
I. Введение	539
II. Характерные свойства термопластичных вулканизатов	542
A. Совместимость	542
Б. Степень вулканизации	543
B. Типы агентов вулканизации	544
Г. Морфология	546
Д. Что необходимо для стабильной морфологии	548
E. Наполнители, пластификаторы и модифицирующие добавки	549
Ж. Выбор каучуков и пластиков	551
З. Сравнение термопластичных вулканизатов с реактопластами	553
III. Типы ТПВ	556
A. Неполарный каучук с неполярным термопластом	556
Б. Полярный каучук с неполярным термопластом	564
B. Неполарный каучук с полярным термопластом	568
Г. Неполарный каучук с полярным термопластом	570
IV. Технологии переработки	571
A. Реология	571
Б. Переработка	572
B. Раздувное формование	572
Г. Литье под давлением	573
Д. Экструзия	575
V. Заключение	575
VI. Литература	575
36. Рециклинг полимерных смесей	579
I. Введение	579
II. Смес и сплавы	580
A. Стабильность модификаторов, повышающих ударную прочность	581
Б. Стабильность морфологии	585
B. Химическая реакционноспособность	588
Г. Восстановление	588
III. Рециклинг промышленных полимерных смесей	589
A. Таблицы совместимости	591
Б. Термодинамические особенности	595
B. Состав и морфологические особенности	599
IV. Тенденции и перспективы	603
V. Литература	604

Список авторов

С. Абду-Сабет (S. Abdou-Sabet)

Advanced Elastomer Systems L.P., Akron, OH 44311

Р. Александер-Кац (R. Alexander-Katz)

Depto. de Fisica, Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340 Mexico, D.F., Mexico

К.Б. Бакнелл (C.B. Bucknall)

School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield University, Cranfield, Bedford MK43 0AL, United Kingdom

Х.Р. Браун (H.R. Brown)

BHP Steel Institute, University of Wollongong, Wollongong, NSW 2522, Australia

Д. Дж. Бэрд (D.G. Baird)

Department of Chemical Engineering and the Center for Composite Materials and Structures, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061-0211

С.-Ч. Вонг (S.-C. Wong)

Department of Mechanical Engineering, Center for Advanced Materials Technology, University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

С. Датта (S. Datta)

Baytown Polymers Center, Exxon Chemical Co., Baytown, TX 77522-5200

Дж. Дю (J. Du)

Department of Materials Science and Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109

М. Евстатиев (M. Evstatiev)

Laboratory for Structure and Properties of Polymers, University of Sofia, 1126 Sofia, Bulgaria

А.Ф. Йи (A.F. Yee)

Department of Materials Science and Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109

Ф.Дж. Гилд (F.J. Guild)

Department of Mechanical Engineering, Queen's Building, University of Bristol, Bristol, BS8 1TR, United Kingdom

Р.Дж. Гэйманс (R.J. Gaymans)

Faculty of Chemical Technology, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands

Й. Каргер-Кочис (J. Karger-Kocsis)

Institute for Composite Materials Ltd., University of Kaiserslautern, D-67663
Kaiserslautern, Germany

К.А. Круз-Рамос (C.A. Cruz-Ramos)

Plastics Additives Research Department, Rohm and Haas Company Research Laboratories,
Bristol, PA 19007

М.А. МакЛеод (M.A. McLeod)

Department of Chemical Engineering and the Center for Composite Materials and Structures,
Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061-0211

Ю.-В. Май (Y.-W. Mai)

Department of Mechanical Engineering, Center for Advanced Materials Technology,
University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

Р.А. Пирсон (R.A. Pearson)

Department of Materials Science and Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015

И.Г. Плотцер (I.G. Plotzker)

Central Research and Development, Du Pont Company, Wilmington, DE 19880-0323

Л. Прюйтт (L. Pruitt)

Department of Mechanical Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, CA
94720

Дж. Дж. Скоббо (J.J. Scobbo)

GE Plastics, One Noryl Avenue, Selkirk, NY 12158

П.М. Субраманиан (P.M. Subramanian)

S.P.M. Technologies, Hockessin, DE 19707

М.Д. Тулисс (M.D. Thouless)

Department of Mechanical Engineering and Applied Mechanics, The University of Michigan,
Ann Arbor, MI 48109

С. Факиров (S. Fakirov)

Laboratory for Structure and Properties of Polymers, University of Sofia, 1126 Sofia, Bulgaria

К. Фридрих (K. Friedrich)

Institute for Composite Materials Ltd., University of Kaiserslautern, D-67663
Kaiserslautern, Germany

С.Х. Чен (X.H. Chen)

Department of Mechanical Engineering, Center for Advanced Materials Technology,
University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

Т.С. Эллис (T.S. Ellis)

Delphi Automotive Systems Research and Development, Warren, MI 48090

19. Квазиупругие механические свойства

Фелисити Дж. Гилд

I. Введение

Развитие полимерных технологий ведет к непрерывному расширению класса полимеров, наполненных частицами (твердыми или пластичными), что, в свою очередь, повышает необходимость прогностического моделирования. Полное экспериментальное исследование всех возможных материалов становится невозможным и неэкономичным, поэтому прогностическое моделирование становится все более значимым как малозатратный метод исследования материалов. С помощью этого метода возможно осуществлять предсказание упругих свойств и изучать механизмы разрушения. В этой главе в качестве главной проблемы будет рассмотрено предсказание квазиупругих свойств. Хотя такое исследование никогда не заменит эксперимент, его значение становится вполне очевидным.

Теоретические методы моделирования будут рассмотрены в первую очередь. Следует заметить, что первые попытки моделирования упругих свойств композитных материалов встречаются в литературе XIX века; даже сегодня этот сюжет не устарел. Рассмотрение методов аналитического моделирования указывает на необходимость микроструктурного описания мультифазного материала и поиска подходящих моделей распределения частиц. Здесь речь пойдет об упругих свойствах некоторых наполненных полимеров, разделенных на обобщающие категории по типу частиц.

II. Аналитические методы

Для описания общих упругих свойств мультифазных материалов и распределений напряжений в них предложено множество теоретических моделей. Некоторые методы анализа и основные допущения, лежащие в их основе, представлены в этом разделе.

А. Классическая механика

Распределения напряжений в матрице вокруг изолированного сферического или цилиндрического включения в виде полости или линейно-упругого материала впервые были получены Гудьером [1]. Позже для нахождения распределения напряжений вокруг жестких [2] или упругих сфер или эллипсоидов [3], внедренных в бесконечную упругую матрицу, использовался самосогласованный подход, основанный на теории упругости. Теория Эшелби была обобщена на включение взаимодействий частиц наполнителя, а Чоу [4] получил выражения для упругих постоянных. Идентичные уравнения для материалов, содержащих сферические частицы, были независимо получены Кернером [5]. Эти аналитические выражения основаны на моделях композита как ансамбля элементов, каждый из которых представляет собой сферическую частицу наполнителя, внедренную в сферическую оболочку матрицы, которая в свою очередь окружена бесконечной матрицей из материала, обладающего свойствами «композита». Таким образом, существенной деталью этого самосогласованного подхода является пренебрежение взаимодействием между частицами.

Последующие подходы, в которых накладываются ограничения на модули упругости, основаны на определении моментов первого порядка случайных полей напряжения и деформации в неоднородном твердом теле. Точные поля напряжений вокруг неоднородностей можно найти в виде аналитических решений только в случаях, позволяющих определить регулярные элементарные ячейки. Эти «классические» аналитические методы основаны на допущении определенной элементарной ячейки, окружающей каждую частицу наполнителя. Ограничения обычно возникают из-за задания условия одинакового напряжения или одинаковой деформации внутри всех элементарных ячеек. Такие подходы хорошо известны в анализе композитов из сплошных волокон, в котором эти простые усреднения используются для предсказания величин продольной и поперечной жесткости всего композита [6, 7]. Они основаны на моделях последовательно или параллельно включенных пружин, в которых взаимодействиями между соседними волокнами пренебрегают.

Ограничения в некоторых из этих моделей весьма широкие. Пол [8] устанавливал ограничения на объемный модуль и сдвиговой модуль, вводя колебательные принципы, и его анализ включал усреднение полей напряжений. Эти ограничения были улучшены Хашином и Штрикманом [9] введением колебательного принципа. Такой подход основан на представлении об однородной стандартной среде, что позволяет дать стандартное определение величинам напряжения и деформации. Можно показать, что ограничения Пола [8] связаны с предельными величинами поля пробного напряжения. Полный вывод ограничений Хашина и Штрикмана позже был выполнен Уиллисом [10].

Различные модели, которые развивали Ишаи и Коэн [11], ведут к наиболее узким ограничениям применительно к материалу, наполненному частицами. Рассматривались (кубические) частицы, регулярно расположенные, позволяющие обеспечить идеальную кубическую упаковку. Ограничения были получены только для