

А. Л. Слонов, Г. В. Козлов, Г. Е. Занков,
А. К. Микитаев

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВ

Ключевые слова: полипропилен, полимерная смесь, механические свойства, структура, параметр порядка.

Показано, что основные механические свойства смесей гомополимера и сополимера полипропилена контролируются их структурными характеристиками и основной из них является фрактальная размерность структуры. Поскольку полимеры и, следовательно, их смеси являются термодинамически неравновесными твердыми телами, то для определения любого их свойства необходимо использование, как минимум, двух параметров порядка. Применение только одного параметра порядка дает корректный результат только в том случае, если второй параметр порядка фиксирован.

Key words: polypropylene, polymer blend, mechanical properties, structure, order parameter.

It has been shown that the main mechanical properties of polypropylene homopolymer and copolymer blends are controlled by their structural characteristics, the structure fractal dimension is the main from them. Since a polymers and, hence, their blends are thermodynamically nonequilibrium solids, then the usage of two order parameters, as a minimum, is necessary for any their property determination. The one order parameter application only gives correct result in this case, when the second order parameter is fixed.

Введение

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных полимеров, производимых промышленностью в настоящее время. Разработано достаточно много марок ПП как гомополимеров, так и сополимеров [1]. Каждая из этих марок имеет свои достоинства и недостатки. Поэтому на практике расширение марочного ассортимента полипропиленов может быть достаточно легко достигнуто изготовлением смесей их разных марок, что дает возможность получить комплекс желаемых свойств полимерного материала в каждом конкретном случае. Отметим, что зависимости свойства – состав этих смесей далеко не всегда подчиняются правилу аддитивности, что дает дополнительный способ улучшения свойств смесей и требует их более тщательного исследования. Поэтому целью настоящей работы является исследование структуры и механических свойств смесей гомополимера и сополимера полипропилена.

Экспериментальная часть

В качестве компонентов смеси использованы гомополимер ПП марки PPG 1035-08 производства ООО «Томскнефтехим» (ППГ) и блок-сополимер пропилен-этилен марки PP 8300N производства фирмы «Нижекамскнефтехим» (ППС). Смеси ППГ/ППС получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Jiangsu Xinda Science and Technology, марки PSHJ-20, производство Китай. Смешивание выполнено при температуре 463-503 К и скорости вращения шнека 150 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Англия) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме

двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Ударные испытания выполнены по методу Изода согласно ГОСТ 19109-84 на образцах с размерами $100 \times 10 \times 4 \text{ мм}^3$. Образцы имели острый V-образный надрез с углом 45° и длиной 0,12-0,20 от ширины образца. Испытания выполнены на приборе Gotech Testing Machine, модель GT-7045-MD, производство Тайвань.

Результаты и обсуждение

Как известно [2], фрактальная размерность структуры d_f является основным информатором ее состояния. Величину d_f можно рассчитать согласно уравнению [3]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (1)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), ν – коэффициент Пуассона, который оценивается по результатам механических испытаний с помощью соотношения [4]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (2)$$

где σ_T – предел текучести, E – модуль упругости. На рис. 1 приведена зависимость размерности d_f от состава смесей ППГ/ППС (содержания блок-сополимера ППС $W_{\text{ППС}}$), которая демонстрирует ее неаддитивность. Как будет показано ниже, именно эта неаддитивность основной структурной характеристикой функции состава определяет основные механические свойства смесей ППГ/ППС. Для аморфно-кристаллических полимеров наблюдается увеличение d_f по мере роста их степени кристалличности K [5]. Теоретически оценить величину K можно следующим образом [6]:

$$K = 0,32C_\infty^{1/3}, \quad (3)$$

где C_∞ - характеристическое отношение, которое связано с размерностью d_f уравнением [7]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (4)$$

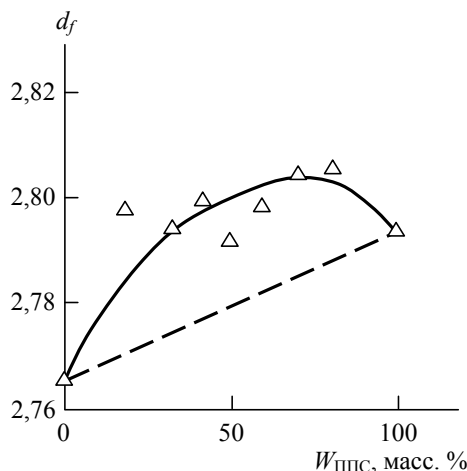


Рис. 1 - Зависимость фрактальной размерности структуры d_f смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС $W_{\text{ППС}}$

На рис. 2 приведена зависимость модуля упругости E рассматриваемых смесей от их состава, которая также оказалась неаддитивной. Как известно [6], зависимость E от степени кристалличности K можно описать следующим соотношением:

$$\frac{1}{E} = \frac{K}{E_{\text{кр}}} + \frac{(1-K)}{E_{\text{ам}}}, \quad (5)$$

где $E_{\text{кр}}$ и $E_{\text{ам}}$ - модули упругости кристаллической и аморфной фаз, соответственно.

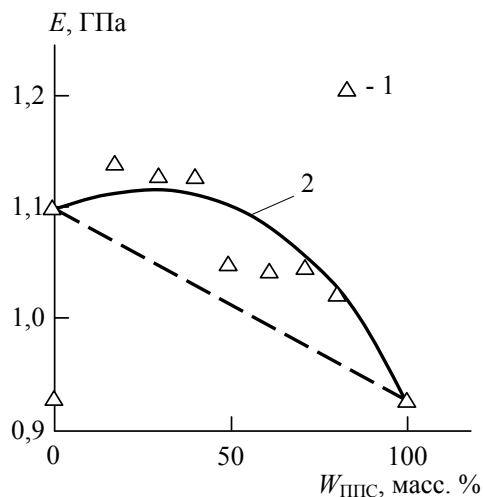


Рис. 2 - Зависимости модуля упругости E смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС $W_{\text{ППС}}$. 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет согласно уравнению (5)

Для кристаллической фазы ее аксиальный модуль упругости $E_{\text{кр}}$ равен 240 ГПа [6], а оценка величины $E_{\text{ам}}$ требует дополнительных разъяснений. Попытка расчета E в предположении $E_{\text{ам}} = \text{const}$ не дала корректных результатов, что предполагает зависимость $E_{\text{ам}}$ от структуры кристаллической

фазы [8], определяющей, в свою очередь, структуру аморфной фазы. Зависимость $E_{\text{ам}}$ от структуры последней можно выразить простым уравнением [7]:

$$E_{\text{ам}} = 6\phi_{\text{кл}}, \quad \text{ГПа}, \quad (6)$$

где $\phi_{\text{кл}}$ - относительная доля областей локального порядка (кластеров) в аморфной фазе ПП, которую можно определить с помощью соотношения [7]:

$$d_f = (1-K) \left[3 - 10 \times 10^{-10} \left(\frac{\phi_{\text{кл}}}{C_\infty S} \right)^{1/2} \right], \quad (7)$$

где S - площадь поперечного сечения макромолекулы, равная $27,2 \text{ \AA}^2$ для ПП [9].

На рис. 3 приведена зависимость характеристики структуры аморфной фазы рассматриваемых смесей $\phi_{\text{кл}}$ от их состава. Как можно видеть, вновь получена неаддитивная и антибатная зависимости $K(W_{\text{ППС}})$ зависимость $\phi_{\text{кл}}(W_{\text{ППС}})$. Причиной указанной антибатности является то, что повышение K усиливает натяжение аморфных цепей в процессе кристаллизации, что затрудняет укладку статистических сегментов этих цепей в области локального порядка.

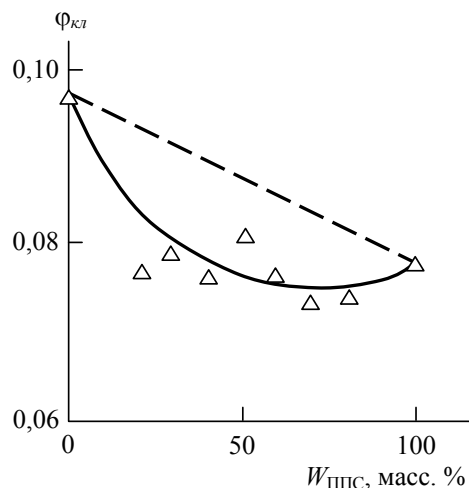


Рис. 3 - Зависимость относительной доли кластеров $\phi_{\text{кл}}$ в аморфной фазе смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС $W_{\text{ППС}}$

На рис. 2 приведена теоретическая зависимость $E(W_{\text{ППС}})$, рассчитанная согласно уравнениям (5)-(7). Как можно видеть, она достаточно хорошо описывает экспериментальные данные (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 6,8 %). Следовательно, модуль упругости рассматриваемых смесей определяется характеристиками как кристаллической, так и аморфной фаз.

На рис. 4 приведена зависимость предела текучести σ_T от состава рассматриваемых смесей, которая показала аддитивное снижение σ_T по мере увеличения содержания сополимера ППС в смесях. Рассмотрим причины указанной аддитивности. Величину σ_T можно описать следующим уравнением [5]:

$$\sigma_T = \frac{E}{9,0D_f - 10,8}, \quad (8)$$

где D_f – размерность областей локализации избыточной энергии, которая связана с размерностью d_f следующим уравнением [3]:

$$D_f = 1 + \frac{1}{d - d_f}. \quad (9)$$

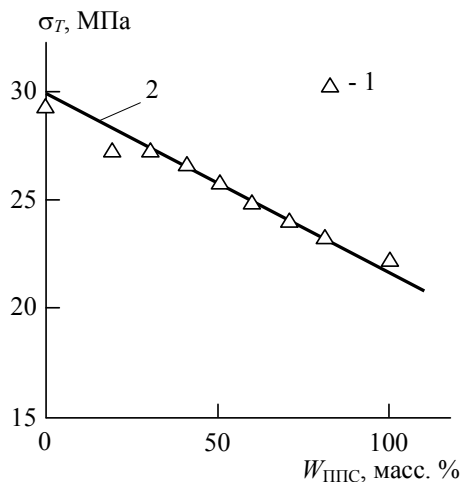


Рис. 4 - Зависимость предела текучести σ_T смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС $W_{\text{ППС}}$. 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет согласно уравнению (8)

На рис. 4 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (8) зависимостей $\sigma_T(W_{\text{ППС}})$ для рассматриваемых смесей. Как можно видеть, теоретический расчет соответствует экспериментальным данным как качественно (аддитивность теоретической зависимости $\sigma_T(W_{\text{ППС}})$), так и количественно (среднее расхождение между теорией и экспериментом составляет 2,7 %). Причина указанной аддитивности непосредственно следует из уравнения (8): неаддитивность зависимости $E(W_{\text{ППС}})$ (рис. 2) компенсируется таким же поведением зависимости $d_f(W_{\text{ППС}})$ (рис. 1) и, следовательно, D_f (уравнение (9)).

На рис. 5 приведена зависимость ударной вязкости A_p от состава для рассматриваемых смесей. Вновь наблюдается неаддитивность зависимости $A_p(W_{\text{ППС}})$. Как известно [10-12], ударная вязкость полимерных образцов без надреза определяется двумя факторами: пластичность полимера и жесткостью структурного дефекта. Введение искусственного дефекта (острого надреза) подавляет влияние второго фактора и величина A_p контролируется только пластичностью полимера, уровень которой определяется размерностью d_f [3]. Поэтому на рис. 6 приведена зависимость $A_p(d_f)$ для рассматриваемых смесей, которая достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$A_p = 48(d_f - 2,66), \text{ кДж/м}^2. \quad (10)$$

Уравнение (10) позволяет оценить предельные значения A_p для рассматриваемых смесей. Величина $A_p=0$ реализуется при $d_f=2,66$. Как

известно [3], условие $d_f \geq 2,66$ означает реализацию в полимере макроскопической пластической деформации.

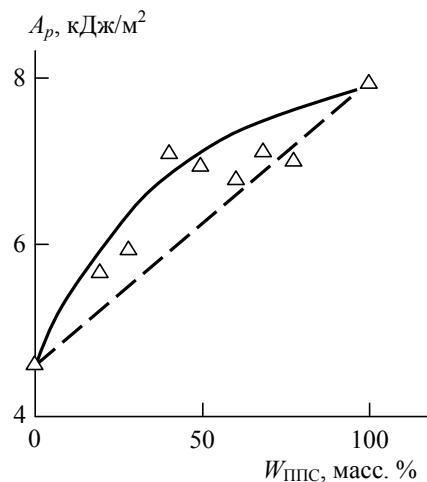


Рис. 5 - Зависимость ударной вязкости A_p смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС $W_{\text{ППС}}$

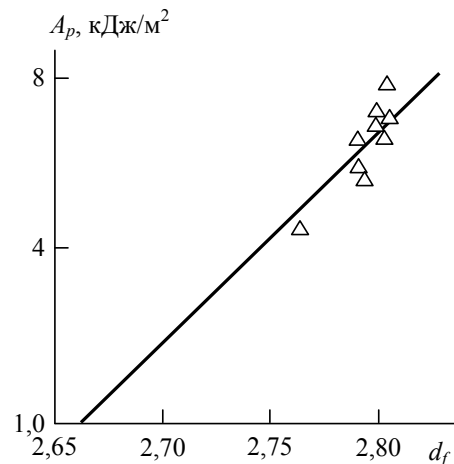


Рис. 6 - Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности структуры d_f для смесей ППГ/ППС

Иначе говоря, рассматриваемые смеси являются вязкими полимерными материалами и это объясняет тот факт, что их образцы без надреза не разрушаются в ударных испытаниях. Максимальная предельная величина d_f для реальных твердых тел равна 2,95 [3] и согласно уравнению (10) можно определить максимальную для рассматриваемых смесей величину A_p как равную $\sim 13,9$ кДж/м². Очевидно, что указанные предельные значения A_p корректны для случая испытания образцов с надрезом, параметры которого приведены выше.

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что основные механические свойства смесей гомополимера и сополимера полипропилена контролируются их структурными характеристиками и основной из них является фрактальная размерность структуры. Поскольку полимеры и, следовательно, их смеси

являются термодинамически неравновесными твердыми телами, то для определения любого их свойства необходимо использование, как минимум, двух параметров порядка. Применение только одного параметра порядка дает корректный результат только в том случае, если второй параметр порядка фиксирован.

Литература

1. Кербер, И.Л. Виноградов, С.В. Головкин, Г.С. Полимерные композиционные материалы – СПб.: Профессия, 2008. – 510 с.
2. Кузеев, И.Р. Самигуллин, Г.Х. Закирничная, М.М. Сложные системы в природе и технике – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997. – 225 с.
3. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.
4. Козлов, Г.В. Сандитов, Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
5. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений – М.: Наука, 2009. – 278 с.
6. Алоев, В.З. Козлов, Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах – Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. – 288 с.
7. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
8. Марихин, В.А. Мясникова, Л.П. Надмолекулярная структура полимеров – Л.: Химия, 1977. – 240 с.
9. Aharoni, S.M. Correlations between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature. // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18. - № 12. – P. 2624-2630.
10. Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики – Л.: Химия, 1981. – 328 с.
11. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Магомедов, Г.М. Заиков, Г.Е. Дебердеев, Р.Я. Русанова, С.Н. Фрактальный анализ разрушения нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина при ударном нагружении. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 120-122.
12. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Магомедов, Г.М. Русанова, С.Н. Заиков, Г.Е. Описание упругости аморфно-кристаллических полимеров в рамках композитных моделей. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 137-141.

© А. Л. Слонов – мл. науч.сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); Г. В. Козлов – ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ; Г. Е. Заиков – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; А. К. Микитаев – д-р хим. наук, проф., зав. каф. органической химии и ВМС КБГУ.