

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 «Нижнекамскнефтехим» (ППС). Смесей 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 $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Ударные испытания выполнены по методу Изода согласно ГОСТ 19109-84 на образцах с размерами 100´10´4 мм³. 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]: , (1) где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), n - коэффициент Пуассона, который оценивается по результатам механических испытаний с помощью соотношения [4]: , (2) где sT – предел текучести, E – модуль упругости. На рис. 1 приведена зависимость размерности d_f от состава смесей ППГ/ППС (содержания блок-сополимера ППС WППС), 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 df по мере роста их степени кристалличности K [5]. Теоретически оценить величину K можно следующим образом [6]: $K = \frac{C\%}{df}$ (3) где $C\%$ - характеристическое отношение, которое связано с размерностью df уравнением [7]: $C\% = K \cdot df$ (4) Рис. 1 - Зависимость фрактальной размерности структуры df смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС

ВППС 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: $E = E_{ам} + E_{кр} \cdot K$ (5) где $E_{кр}$ и $E_{ам}$ - модули упругости кристаллической и аморфной фаз, соответственно. Рис. 2 - Зависимости модуля упругости E смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС

1 - экспериментальные данные, 2 - расчет согласно уравнению (5) Для кристаллической фазы ее аксиальный модуль упругости $E_{кр}$ равен 240 ГПа [6], а оценка величины $E_{ам}$ требует дополнительных разъяснений. Попытка расчета E в предположении $E_{ам} = const$ не дала корректных результатов, что предполагает зависимость $E_{ам}$ от структуры кристаллической фазы [8], определяющей, в свою очередь, структуру аморфной фазы. Зависимость $E_{ам}$ от структуры последней можно выразить простым уравнением [7]: $E_{ам} = \frac{E_{кр} \cdot j_{кл}}{S}$ (6) где $j_{кл}$ - относительная доля областей локального порядка (кластеров) в аморфной фазе ПП, которую можно определить с помощью соотношения [7]: $j_{кл} = \frac{V_{кл}}{V_{ам}}$ (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 $j_{кл}$ от их состава. Как можно видеть, вновь получена неаддитивная и антибатная зависимости $K(ВППС)$ зависимость $j_{кл}(ВППС)$. 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 $j_{кл}$ в аморфной фазе смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС

ВППС На рис. 2 приведена теоретическая зависимость $E(ВППС)$, 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]: $\sigma_T = D_f \cdot E_{ам}$ (8) где D_f - размерность областей локализации избыточной энергии, которая связана с размерностью df следующим уравнением [3]: $D_f = \frac{df}{3}$ (9) Рис. 4 - Зависимость предела текучести σ_T смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС

1 - экспериментальные данные, 2 -

расчет согласно уравнению (8) На рис. 4 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (8) зависимостей $sT(WППС)$ для рассматриваемых смесей. Как можно видеть, теоретический расчет соответствует экспериментальным данным как качественно (аддитивность теоретической зависимости $sT(WППС)$), так и количественно (среднее расхождение между теорией и экспериментом составляет 2,7 %). Причина указанной аддитивности непосредственно следует из уравнения (8): неаддитивность зависимости $E(WППС)$ (рис. 2) компенсируется таким же поведением зависимости $df(WППС)$ (рис. 1) и, следовательно, Df (уравнение (9)). На рис. 5 приведена зависимость ударной вязкости A_p от состава для рассматриваемых смесей. Вновь наблюдается неаддитивность зависимости $A_p(WППС)$. 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 df [3]. Поэтому на рис. 6 приведена зависимость $A_p(df)$ для рассматриваемых смесей, которая достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией и описывается следующим эмпирическим уравнением: $A_p = k \cdot df$, кДж/м². (10) Уравнение (10) позволяет оценить предельные значения A_p для рассматриваемых смесей. Величина $A_p=0$ реализуется при $df = 2,66$. Как известно [3], условие $df \leq 2,66$ означает реализацию в полимере макроскопической пластической деформации. Рис. 5 - Зависимость ударной вязкости A_p смесей ППГ/ППС от содержания в них сополимера ППС WППС Рис. 6 - Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности структуры df 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 df 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.