УДК 669.017

Г. М. Магомедов, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков, С. Н. Русанова

АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ

Ключевые слова: аморфно-кристаллический полимер, естественный нанокомпозит, степень усиления, рекристаллизация, фрактальная размерность.

Показано, что при рассмотрении аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой как естественных гибридных нанокомпозитов и аномально высокая степень усиления реализуется за счет частичной рекристаллизации (механического разупорядочения) кристаллитов, что означает участие кристаллической фазы в формировании упругих свойств этих полимеров. Очевидно, что предложенный механизм не применим для описания полимерных нанокомпозитов с неорганическим нанонаполнителем.

Keywords: amorphous-crystal polymer, natural nanocomposite, extent of strengthening, recrystallization, fractal dimension.

It is shown that by consideration of amorphous-crystal polymers as natural hybrid nanocomposites and abnormally high extent of strengthening is realized at the expense of partial recrystallization of crystallites that means participation of a crystal phase in formation of elastic properties of these polymers. It is obvious that the offered mechanism isn't applicable for the description of polymeric nanocomposites with an inorganic nanofiller.

Введение

Как известно [1], аморфно-кристаллические полимеры, подобные широко применяемым полиэтилену и полипропилену, при температурах порядка комнатной имеют расстеклованную аморфную фазу. Это означает, что модуль упругости такой фазы невысок и составляет величину порядка 10 МПа [2]. В то же время модуль упругости указанных выше полимеров может достигать значений ~ 1,0-1,4 ГПа и сравним с соответствующим параметром для аморфных стеклообразных полимеров. В случае последних было показано [3, 4], что они могут рассматриваться как естественные нанокомпозиты, в которых нанонаполнителем служат области локального порядка (нанокластеры), а в качестве матрицы рассматривается рыхлоупакованная матрица полимера в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [5]. В этом случае модуль упругости стеклообразной рыхлоупакованной матрицы составляет величину порядка 0,8 ГПа, а соответствующий параметр для полимера (например, поликарбоната или полиарилата) - ~ 1,6 ГПа. Иначе говоря, степень усиления рыхлоупакованной матрицы нанокластерами для аморфных стеклообразных полимеров равна ~ 2, тогда как для указанных выше аморфно-кристаллических полимеров степень усиления может превышать два порядка. По аналогии с линейными аморфными [3, 4] и сетчатыми [6] полимерами аморфно-кристаллические полимеры можно рассматривать как естественные гибридные нанокомпозиты, в которых каучукоподобная матрица армируется двумя видами нанонаполнителя: нанокластерами (аналог дисперсного нанонаполнителя с размером частиц порядка ~ 1 нм [5]) и кристаллитами (аналог органоглины с размером пластин порядка ~ 30-50 нм [7]). Выяснение механизма аномально высокой степени усиления позволит дать ответ на вопрос, применим ли этот механизм к полимерным нанокомпозитам, наполненным неорганическим нанонаполнителем (например, органоглиной). Поэтому целью настоящей работы является исследование механизма усиления каучукоподобной аморфной фазы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) при рассмотрении его как естественного гибридного нанокомпозита.

Объекты и методы исследования

Использован газофазный ПЭВП промышленного производства марки ПЭВП-276, ГОСТ 16338-85 со средневесовой молекулярной массой $1{,}4\times10^5$ и степенью кристалличности 0,723, определенной по плотности образца.

Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре материального цилиндра 473 К, температуре формы 333 К и давлении запирания 8 МПа.

Ударные испытания выполнены на маятниковом копре на образцах без надреза согласно ГОСТ 4746-80, типоразмер II, в интервале температур испытаний T=213-333 К. Маятниковый копр оснащен пьезоэлектрическим датчиком нагрузки, что позволило определить модуль упругости E и предел текучести σ_T в ударных испытаниях согласно методикам [8] и [9], соответственно.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине фирмы Gotech Testing Mashines, Inc. CT-TCS 2000, производства Тайвань, в интервале температур испытаний T=293-363 К и скорости деформации $2\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости модуля упругости E для исследуемого ПЭВП. Как можно видеть, при сравнимых температурах испытаний величина Е в случае квазистатических испытаний примерно в два раза ниже, чем в ударных. Отметим, что это различие не обусловлено

типом испытаний. Как отмечалось выше, для ПЭВП с такой же степенью кристалличности при T=293 К величина E может достигать 1252 МПа [10]. Рассмотрим физическую основу этого расхождения. Величину фрактальной размерности d_f структуры полимера, которая является основной ее характеристикой, можно определить применением ряда методов. Первый из них использует следующее уравнение [11]:

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

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d=3), ν - коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [12]:

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

Второй способ предполагает расчет величины d_f согласно уравнению [5]:

$$d_f = d - 6{,}44\times10^{-10}\left(\frac{\varphi_{кл}}{C_\infty S}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

где $\varphi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (нанокластеров), C_∞ - характеристическое отношение, S – площадь поперечного сечения макромолекулы.

Для ПЭВП C_∞=7 [13], S=14,4 Å^2 [14], а величину $\varphi_{кл}$ можно рассчиталь согласно следующему перколяционному соотношению [5]:

$$\varphi_{кл} = 0{,}03(1-K)(T_{пл}-T)^{0{,}55}, \quad (4)$$

где K – степень кристалличности, $T_{пл}$ и T – температуры плавления и испытаний, соответственно. Для ПЭВП $T_{пл}$≈400 К [15].

И, наконец, для аморфно-кристаллических полимеров величина d_f может быть оценена следующим образом [16]:

$$d_f = 2 + K. \quad (5)$$

Таблица 1 - Значения фрактальной размерности d_f структуры ПЭВП, рассчитанные разными способами

Вид испытаний	T, К	d_f, уравнение (1)	d_f, уравнение (3)	d_f, уравнение (5)
Квазистатические	293	2,302	2,800	2,723
	303	2,296	2,796	2,723
	313	2,272	2,802	2,713
	323	2,353	2,801	2,693
	333	2,248	2,799	2,673
	343	2,182	2,799	2,663
	353	2,170	2,800	2,643
	363	2,078	2,808	2,633
Ударные	213	2,764	2,734	2,723
	233	2,762	2,741	2,723
	253	2,700	2,727	2,723
	273	2,750	2,756	2,723
	293	2,680	2,729	2,723
	313	2,624	2,743	2,713
	333	2,646	2,766	2,763

В таблице 1 приведено сравнение величин d_f, определенных тремя указанными выше методами (изменение K с температурой оценено согласно данным работы [7]). Как можно видеть, если в случае ударных испытаний расчет согласно всем трем указанным методам дает согласующиеся результаты, то для квазистатических испытаний оценка согласно уравнениям (1) и (2) дает явно заниженные величины d_f, особенно с учетом возможной вариации этой размерности для непористых твердых тел (2≤d_f≤2,95 [11]).

Рассмотрим причины указанного расхождения подробнее. В настоящее время предполагается [1], что в случае деформирования аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой в области упругости, т.е., при определении величины E, деформируется только указанная аморфная фаза, что определяет более низкие значения как E, так и d_f. Этот вывод подтверждается несоответствием величин d_f, рассчитанных на основе механических характеристик (уравнения (1) и (2)) и степени кристалличности (уравнение (5)). И наоборот, хорошее соответствие величин d_f, полученных тремя указанными способами (таблица 1) предполагает участие кристаллической фазы при деформировании ПЭВП в области упругости в случае ударных испытаний (рис. 1).

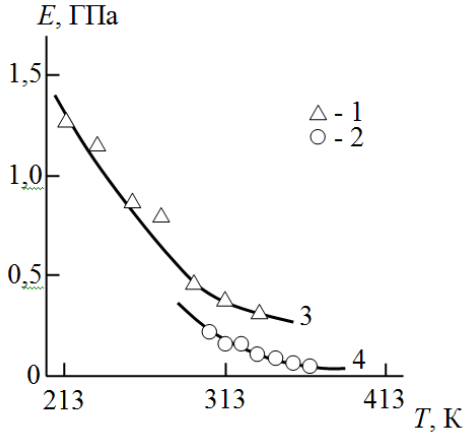

Рис. 1 - Зависимости модуля упругости E от температуры испытаний T для ПЭВП, полученные в ударных (1, 3) и квазистатических (2, 4) испытаниях. 1, 2 - экспериментальные данные; 3, 4 – расчет согласно уравнению (12)

На рис. 2 приведена температурная зависимость предела текучести σ_T для ПЭВП в случае обоих типов испытаний. Как можно видеть, данные для квазистатических и ударных испытаний описываются одной кривой. Как показано в работе [5], величины σ_T определяются суммарным вкладом как нанокластеров, т.е., аморфной фазы, так и кристаллитов. Совместное рассмотрение графиков рис. 1 и 2 демонстрирует, что различие величин d_f, определенных согласно уравнениям (1), (2) и (5), обусловлено только указанным выше структурным различием деформирования ПЭВП в области упругости.

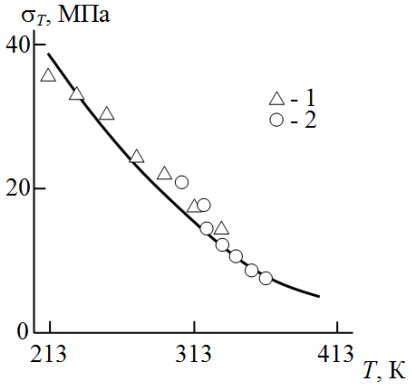

Рис. 2 - Зависимости предела текучести σ_T от температуры испытаний T для ПЭВП, полученные в ударных (1) и квазистатических (2) испытаниях

Количественную оценку вклада кристаллических областей в упругость ПЭВП можно выполнить в рамках фрактальной концепции текучести [17], согласно которой величину коэффициента Пуассона в точке текучести ν_T можно оценить следующим образом:

$$\nu_T = \nu\chi + 0{,}5(1-\chi), \qquad (6)$$

где ν - коэффициент Пуассона в области упругих деформаций, определяемый согласно уравнению (2), χ - относительная доля упруго деформируемого полимера.

Для аморфных стеклообразных полимеров показано [5], что величина χ равна относительной доле рыхлоупакованной матрицы $\varphi_{р.м.}$. В случае аморфно-кристаллических полимеров в процессе деформирования может быть реализована частичная рекристаллизация (механическое разупорядочение) части кристаллитов, относительная доля которой $\chi_{кр}$ пределяется следующим уравнением [5]:

$$\chi_{кр} = \chi - (1-K). \qquad (7)$$

Если рассматривать ПЭВП как естественный гибридный нанокомпозит, то модуль упругости аморфной фазы (матрицы указанного нанокомпозита) $E_{ам}$ можно определить в рамках концепции каучуковой высокоэластичности, используя известное уравнение [2]:

$$G_{ам} = kNT, \qquad (8)$$

где $G_{ам}$ – модуль сдвига аморфной фазы, k – постоянная Больцмана, N – число активных цепей полимерного каркаса.

Как известно [5], в аморфной фазе присутствуют два типа макромолекулярных зацеплений: традиционные макромолекулярные «захлесты» и зацепления, формируемые нанокластерами, плотность каркасов которых равна ν_e и $\nu_{кл}$, соответственно. Величина ν_e определяется в рамках концепции каучуковой высокоэластичности [2]:

$$\nu_e = \frac{\rho_n N_A}{M_e}, \qquad (9)$$

где ρ_n – плотность полимера, N_A – число Авогадро, M_e – молекулярная масса участка полимерной цепи между макромолекулярными «захлестами», равная 1390 [18], а величину ρ_n можно принять равной 960 кг/м^3 [15].

В свою очередь, величину $\nu_{кл}$ можно определить согласно следующему уравнению [5]:

$$\nu_{кл} = \frac{\varphi_{кл}}{l_0 C_\infty S}, \qquad (10)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная для ПЭВП 1,54 Å [13].

Величины $E_{ам}$ и $G_{ам}$ связаны простой фрактальной формулой [11]:

$$E_{ам} = d_f G_{ам}. \qquad (11)$$

Расчет согласно уравнениям (6) и (7) показал, что в случае квазистатических испытаний ПЭВП величина $\chi_{кр}$ близка к нулю, а в случае ударных испытаний $\chi_{кр}$=0,400-0,146 в интервале T=213-333 К. Теперь степень усиления ПЭВП, рассматриваемого как гибридный нанокомпозит, можно выразить отношением $E/E_{ам}$. На рис. 3 приведена зависимость $(E/E_{ам})(\chi^2_{кр})$ (такая форма зависимости выбрана для ее линеаризации). Как можно видеть, эта зависимость линейна, демонстрирует увеличение $E/E_{ам}$ (или E) по мере роста $\chi_{кр}$ и аналитически описывается следующим соотношением:

$$\frac{E}{E_{ам}} = 590\chi^2_{кр}, \quad \text{МПа}. \qquad (12)$$

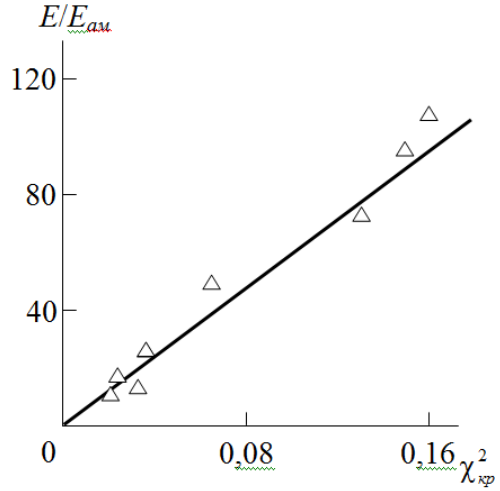

Рис. 3 - Зависимость степени усиления $E/E_{ам}$ от относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергшейся частичной рекристаллизации, для ПЭВП в ударных испытаниях

Сравнение экспериментальных E и рассчитанных согласно уравнению (12) E^T величин модуля упругости для исследуемого ПЭВП приведено на рис. 1. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение E и E^T не превышает 6 %, т.е., сравнимо с погрешностью экспериментального определения модуля упругости).

Таким образом, выполненные оценки продемонстрировали, что высокие значения степени усиления $E/E_{ам}$ для аморфно-кристаллических полимеров, рассматриваемых как гибридные нанокомпозиты (в случае исследуемого ПЭВП величина

$E/E_{ам}$ варьируется в пределах 10-110) обусловлены процессом рекристаллизации (механического разупорядочения) кристаллитов в процессе упругого деформирования и, как следствие, вкладом кристаллических областей в формирование упругих свойств полимеров. Очевидно, что этот механизм не работает в случае неорганических нанонаполнителей (например, органоглины). К тому же нанонаполнитель (кристаллиты) формируется спонтанно в процессе кристаллизации полимера, что автоматически снимает проблему его диспергирования при больших K порядка 70 масс. %, тогда как получить эсфолиированную органоглину при содержаниях выше 3 масс. % затруднительно [19]. С учетом указанных выше факторов становится понятно, почему максимальная степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина не превышает 4 [20].

Выводы

Выполненный анализ показал, что при рассмотрении аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой как естественных гибридных нанокомпозитов их аномально высокая степень усиления реализуется за счет частичной рекристаллизации (механического разупорядочения) кристаллитов, что означает участие кристаллической фазы в формировании упругих свойств этих полимеров. Очевидно, что предложенный механизм неприемлем для описания усиления полимерных нанокомпозитов с неорганическими нанонаполнителями.

Литература

1. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987. 400 с.
2. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
3. *Kozlov G.V.* Polymers as natural nanocomposites: the missing opportunites. // Recent Patents on Chemical Engineering. 2011. V. 4. № 1. P. 53-77.
4. *Kozlov G.V., Mikitaev A.K.* Polymers as Natural Nanocomposites: Unrealized Potential. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2010. 323 p.
5. *Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К.* Структура аморфного состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
6. *Magomedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov, G.E.* Structure and Properties of Cross-Linked Polymers. Shawbury: A Smithers Group Company, 2001. 492 p.
7. *Tanabe Y., Strobl G.R., Fisher E.W.* Surface melting in melt-crystallized linear polyethylene. // Polymer. 1986. V. 27. № 8. P. 1147-1153.
8. *Козлов Г.В., Шетов Р.А., Микитаев А.К.* Методики измерения модуля упругости в ударных испытаниях полимеров. // Высокомолекулярные соединения. 1987. Т. 29. № 5. С. 1109-1110.
9. *Козлов Г.В., Шетов Р.А., Микитаев А.К.* Определение предела вынужденной эластичности при ударном нагружении полимеров по методу Шарпи. // Высокомолекулярные соединения. 1987. Т. 29. № 9. С. 2012-2013.
10. *Pegoretti A., Dorigato A., Penati A.* Tensile mechanical response of polyethylene-clay nanocomposites. // EXPRESS Polymer Lett. 2007. V. 1. № 3. P. 123-131.
11. *Баланкин А.С.* Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. 404 с.
12. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
13. *Aharoni S.M.* On entanglements of flexible and rodlike polymers. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1722-1728.
14. *Aharoni S.M.* Correlations between chains parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2624-2630.
15. *Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б.* Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.
16. *Алоев В.З., Козлов Г.В.* Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. 288 с.
17. *Баланкин А.С., Бугримов А.Л.* Фрактальная теория пластичности полимеров. // Высокомолекулярные соединения А. 1992. Т. 34. № 5. С. 129-132.
18. *Graessley W.W., Edwards S.F.* Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration. // Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1329-1334.
19. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
20. *Liang Z.-M., Yin J., Wu J.-H., Qiu Z.-X., He F.-F.* Polyimide/montmorillonite nanocomposites with photolithographic properties. // Eur. Polymer J. 2004. V. 40. № 2. P. 307-314.

© **Г. М. Магомедов** – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. общей физики ДГПУ, gasan_mag@mail.ru; **Г. В. Козлов -** ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ, i_dolbin@mail.ru; **Г. Е. Заиков -** д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **С. Н. Русанова –** канд. техн. наук, доц. той же кафедры.