

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

## ОПИСАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ, МОДЕЛИРУЕМЫХ КАК ЕСТЕСТВЕННЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

*Ключевые слова:* аморфно-кристаллический полимер, естественный наноккомпозит, межфазная адгезия, натяжение цепей, структура.

*Показано, что аморфно-кристаллический полимер можно рассматривать как естественный наноккомпозит – аналог искусственного наноккомпозита полимер/органоглина. Предложена методика оценки уровня межфазной адгезии аморфная фаза – кристаллиты.*

*Key words:* semicrystalline polymer, natural nanocomposite, interfacial adhesion, chains tightness, structure.

*It has been shown that semicrystalline polymer can be considered as natural nanocomposite – the analog of artificial nanocomposite polymer/organoclay. The technique of interfacial adhesion amorphous phase-crystallites level evaluation was proposed.*

### 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 не высок и составляет величину порядка 10 МПа [2]. В то же время модуль упругости указанных полимеров может достигать значений ~1,0-1,4 МПа и сравним с соответствующим параметром для аморфных стеклообразных полимеров. В случае последних было показано [3], что они могут рассматриваться как естественные наноккомпозиты, в которых нанонаполнителем служат области локального порядка (нанокластеры), а в качестве матрицы рассматривается рыхлоупакованная матрица полимера в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [4]. 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 два порядка. Аналогично линейным аморфным [3] и сетчатым [5] полимерам аморфно-кристаллический полимер можно рассматривать как естественный гибридный наноккомпозит, в котором каучукоподобная матрица армируется двумя типами нанонаполнителя: нанокластерами (аналог дисперсного нанонаполнителя с размерами порядка 1 нм [4]) и кристаллитами (аналог органоглины с размерами порядка 30-50 нм [6]). Формирование нанокластеров в расстеклованной аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров обусловлено натяжением аморфных цепей в процессе кристаллизации [4]. Поэтому целью настоящей работы является оценка уровня межфазной адгезии аморфная фаза – кристаллиты и выяснение влияющих на него факторов при рассмотрении полиэтиленов как естественных гибридных наноккомпозитов.

### Экспериментальная часть

Использованы газофазный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) промышленного производства марки ПЭВП-276 со средневесовой молекулярной массой  $1,4 \times 10^5$  и степенью кристалличности 0,723 и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-02 со средневесовой молекулярной массой 2и степенью кристалличности 0,448. В обоих случаях величина степени кристалличности  $K$  определена по плотности образцов.

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 запаривания 8 МПа.

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. СТ-TCS 2000, производства Тайвань, в интервале температур испытаний  $T=293-363$  К и скорости деформации  $2 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>.

### Результаты и обсуждение

Аморфно-кристаллические полимеры можно рассматривать как естественные наноккомпозиты, а более конкретно – как аналог наноккомпозитов полимер/органоглина, поскольку по своей структуре пластинчатые кристаллиты и органоглина близки [3, 8]. В этом случае степень усиления указанных полимеров  $E/E_{ам}$  определяется следующим образом [9]:

$$\frac{E}{E_{ам}} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf} b_\alpha)^{1,7}, \quad (1)$$

где  $E$  и  $E_{ам}$  – модули упругости полимера и аморфной фазы, соответственно,  $\varphi_n$  – объемная степень наполнения ( $\varphi_n=K$ ),  $\varphi_{mf}$  – относительная доля межфазных областей,  $b_\alpha$  - параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии.

В качестве первого приближения величина  $\varphi_{mf}$  принята постоянной и равной типичной для исследуемых полимеров величине 0,05. Расчет  $E_{ам}$  для растеклованной аморфной фазы выполнен согласно теории каучуковой высокоэластичности [2]:

$$G_{ам} = k(v_{кл} + v_3)T, \quad (2)$$

где  $G_{ам}$  – модуль сдвига аморфной фазы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $v_{кл}$  и  $v_3$  – плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений и сетки традиционных макромолекулярных «захлестов», соответственно,  $T$  – температура испытаний.

Для полиэтиленов величина  $v_3$  принята равной  $\sim 0,34 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$  [4], а расчет  $v_{кл}$  выполнен следующим образом. Сначала рассчитывалась относительная доля нанокластеров  $\varphi_{кл}$  согласно следующему перколяционному соотношению [4]:

$$\varphi_{кл} = 0,03(1 - K)(T_{пл} - T)^{0,55}, \quad (3)$$

где  $T_{пл}$  и  $T$  – температуры плавления и испытаний, соответственно. Величина  $T_{пл} \approx 400 \text{ К}$  для полиэтиленов [8].

Фрактальная размерность структуры полимеров  $d_f$  определена следующим образом [4]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (4)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ),  $\nu$  – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [4]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (5)$$

где  $\sigma_T$  – предел текучести.

Расчет величины  $v_{кл}$  выполнен согласно уравнению [4]:

$$v_{кл} = \frac{\varphi_{кл}}{l_0 S C_\infty}, \quad (6)$$

где  $l_0$  – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для полиэтиленов,  $S$  – площадь поперечного сечения макромолекулы, равная  $14,4 \text{ \AA}^2$  [4],  $C_\infty$  – характеристическое отношение, связанное с размерностью  $d_f$  следующим уравнением [4]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (7)$$

Соотношение между  $E_{ам}$  и  $G_{ам}$  дается следующей фрактальной формулой [9]:

$$E_{ам} = d_f G_{ам}. \quad (8)$$

Расчет согласно рассмотренной выше методике дает значения  $E_{ам} = 16,2-16,5 \text{ МПа}$  для ПЭВП и  $20,7-11,1 \text{ МПа}$  для ПЭНП в интервале  $T = 293-363 \text{ К}$ , что и ожидалось [2]. Это означает, что в указанном интервале температур степень усиления растеклованной аморфной фазы кристаллитами, которые рассматриваются как наноуплотнитель,  $E/E_{ам}$  варьируется в пределах 14,8-2,9 для ПЭВП и 2,1-1,0 для ПЭНП, что может даже превышать предельную степень усиления ( $\sim 12$  [9]) для полимерных нанокомпозитов, наполненных неорганическим наноуплотнителем.

Степень натяжения полимерных цепей  $\beta$  в аморфной фазе аморфно-кристаллического полимера можно оценить из уравнения [10]:

$$\beta = \frac{E}{E_{кр}(1 - K)}, \quad (9)$$

где  $E_{кр}$  – аксиальные модуль упругости кристаллической фазы, равный  $\sim 225 \text{ ГПа}$  [10].

Оценки согласно уравнению (9) показали, что величина  $\beta$  варьируется в пределах  $(38,5-6,1) \times 10^{-4}$  для ПЭВП и  $(3,6-0,6) \times 10^{-4}$  для ПЭНП. На рис. 1 приведена зависимость  $b_\alpha(\beta)$  для обоих исследуемых полиэтиленов. Как можно видеть, наблюдается линейный рост  $b_\alpha$  по мере увеличения  $\beta$ , аналитически описываемый следующим уравнением:

$$b_\alpha = 2,8 \times 10^3 \beta. \quad (10)$$

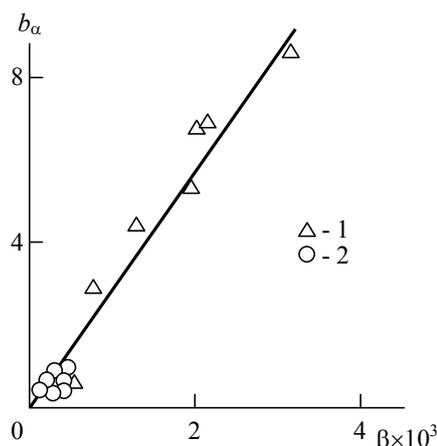


Рис. 1 - Зависимость параметра  $b_\alpha$  от степени натяжения аморфных цепей  $\beta$  для ПЭВП (1) и ПЭНП (2)

Для проверки корректности оценки величины  $b_\alpha$  использовано уравнение, полученное для нанокомпозитов полимер/органоглина [9]:

$$\frac{E}{E_{ам}} = 1 + 0,32K^{1/2}C_\infty l_0 b_\alpha. \quad (11)$$

На рис. 2 приведено сравнение теоретических и полученных экспериментально зависимостей  $E(T)$  для ПЭВП и ПЭНП.

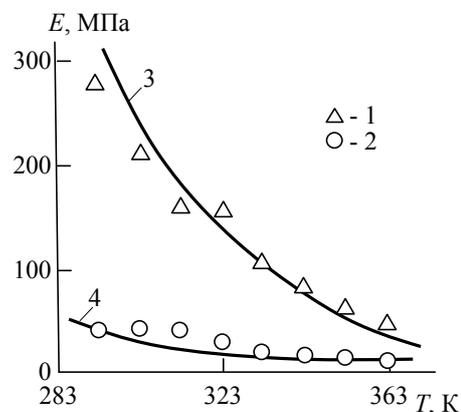


Рис. 2 - Температурные зависимости модуля упругости  $E$  для ПЭВП (1, 3) и ПЭНП (2, 4). 1, 2 – экспериментальные данные; 3, 4 – расчет согласно уравнению (11)

Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента, подтверждающее корректность как оценки величины  $b_a$ , так и моделирования аморфно-кристаллических полимеров как естественных гибридных нанокомпозитов (аналог искусственного нанокомпозита полимер/органоглина).

### Литература

1. Нарисова, И. Прочность полимерных материалов. М., Химия, 1987.
2. Бартнев, Г.М. Френкель, С.Я. Физика полимеров. Л., Химия, 1990.
3. Kozlov, G.V. Mikitaev, A.K. Polymers as Natural Nanocomposites: Unrealized Potential. Saarbrücken, LAP Lambert Academic Publishing GmbH, 2010.
4. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009.
5. Магомедов, Г.М. Козлов, Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе. М., Изд-во «Академия Естественных наук», 2010.
6. Tanabe, Y. Strobl, G.R. Fisher, E.W. Surface melting in melt-crystallized linear polyethylene. // Polymer, **27**, 1147 (1986).
7. Kardos, J.L. Raison, J. The potential systems – a composite analogy. // Polymer Engng. Sci., **15**, 183 (1975).
8. Kozlov, G.V. Mikitaev, A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken, LAP Lambert Academic Publishing GmbH, 2013.
9. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009.
10. Алов, В.З. Козлов, Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. Нальчик, Полиграфсервис и Т, 2002.

---

© **К. С. Дибирова** – зав. лаб. каф. общей и экспериментальной физики Дагестанского госуд. пед. ун-та (ДГПУ); **Г. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); **Г. М. Магомедов** – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. общей и экспериментальной физики ДГПУ; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф., зав. отделом ИБХФ РАН; **С. Н. Русанова** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, [deberdeev@kstu.ru](mailto:deberdeev@kstu.ru).