

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

ОПИСАНИЕ УПРУГОСТИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В РАМКАХ КОМПОЗИТНЫХ МОДЕЛЕЙ

Ключевые слова: аморфно-кристаллический полимер, естественный нанокомпозит, модуль упругости, композитная модель.

Показано, что аморфно-кристаллические полимеры можно моделировать как естественные нанокомпозиты (аналог нанокомпозитов полимер/органоглина). Высокий модуль упругости указанных полимеров, имеющих расстеклованную аморфную фазу, обусловлен эффектами, возникающими при их кристаллизации.

Key words: semicrystalline polymer, natural nanocomposite, elasticity modulus, composite model.

It has been shown that semicrystalline polymers can be simulated as natural nanocomposites (analogue of nanocomposites polymer/organoclay). High elasticity modulus of the indicated polymers having devitrified phase is due to effects, occurring at their crystallization.

Введение

Аморфно-кристаллические полимеры с расстеклованной аморфной фазой при температурах порядка комнатной (например, широко распространенные полиэтилены и полипропилен) обладают интересной особенностью. Хотя модуль упругости расстеклованной аморфной фазы очень мал (порядка нескольких МПа [1]), но модуль упругости указанных полимеров в целом может превышать 1 ГПа и сравним с аналогичным показателем для достаточно жестких аморфных стеклообразных полимеров, например, для поликарбоната [2]. Одним из возможных объяснений этого эффекта является представление аморфно-кристаллических полимеров как естественных нанокомпозитов по аналогии с аморфными стеклообразными [4] или сетчатыми [5] полимерами. Авторы [3] рассматривали аморфно-кристаллический полимер как композит, в котором наполнителем являются кристаллиты, а матрицей – аморфная фаза, и применяли для его описания микромеханические модели. В настоящей работе аналогичный подход будет использован для описания температурной зависимости модуля упругости полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Для этой цели будут применены нанокомпозитные модели, разработанные для описания усиления нанокомпозитов полимер/органоглина [6, 7].

Экспериментальная часть

Использован газофазный ПЭВП промышленного производства марки ПЭВП-273, ГОСТ 16338-85 со средневесовой молекулярной массой $2,5 \times 10^5$ и степенью кристалличности 0,687, определенной по плотности образцов.

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

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-

80 на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производства ФРГ, в интервале температур испытаний $T=293-363$ К и скорости деформации 2×10^{-3} с⁻¹.

Результаты и обсуждение

Для расчета температурной зависимости модуля упругости $E(T)$ ПЭВП использованы две нанокомпозитные модели: перколяционная и молекулярная [6, 7], которые дают описание степени усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных неорганическим нанонаполнителем (искусственных нанокомпозитов). Аморфно-кристаллические полимеры можно представить как естественные нанокомпозиты, в которых нанонаполнителем являются пластинчатые нанокомпозиты (органический аналог органоглины), длина которых составляет величину порядка нескольких десятков нанометров [8]. Поэтому для определения модуля упругости E ПЭВП сначала необходимо оценить аналогичный параметр $E_{ам}$ для его расстеклованной аморфной фазы, которая рассматривается как матрица естественного нанокомпозита. Эту оценку можно выполнить в рамках концепции каучуковой высокоэластичности согласно известной формуле [1]:

$$G_{ам} = \nu kT, \quad (1)$$

где $G_{ам}$ – модуль сдвига аморфной фазы, ν – плотность активных цепей, k – постоянная Больцмана, T – температура испытаний.

Как известно [9], в аморфной фазе полиэтиленов существуют два типа макромолекулярных зацеплений, формирующих каркас активных цепей: макромолекулярные «захлесты», чья плотность ν_z не зависит от T , и кластерная сетка макромолекулярных зацеплений, чья плотность $\nu_{кл}$ является функцией T [9]. Величину ν_z можно определить следующим образом [9]:

$$\nu_z = \frac{\rho N_A}{M_3}, \quad (2)$$

где ρ – плотность полимера, равная 960 кг/м³ для ПЭВП [6], N_A – число Авогадро, M_s – молекулярная масса участка цепи между макромолекулярными «захлестами», равная 1390 г/моль для ПЭВП [6]. Величина $v_{кл}$ определяется согласно следующему уравнению [9]:

$$v_{кл} = \frac{\phi_{кл}}{SC_{\infty}l_0}, \quad (3)$$

где $\phi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (нанокластеров), которые являются многофункциональными узлами кластерной сетки макромолекулярных зацеплений [9], S – площадь поперечного сечения макромолекулы, равная 0,144 нм² для ПЭВП [7], C_{∞} – характеристическое отношение, l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПЭВП [7].

В свою очередь, параметр $\phi_{кл}$ оценивается согласно следующему перколяционному соотношению [9]:

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

где K – степень кристалличности, $T_{пл}$ и T – температуры плавления и испытаний, соответственно. Для ПЭВП $T_{пл} \approx 400$ К [2].

Как известно [7], для аморфно-кристаллических полимеров степень кристалличности K является параметром порядка ε и в рамках модели термического кластера определяется следующим образом:

$$K = \varepsilon = \left(\frac{T_{пл} - T}{T_{пл}} \right)^{\beta}, \quad (5)$$

где β – критический индекс параметра порядка, равный 0,37 [10].

Характеристическое отношение C_{∞} связано с фрактальной размерностью d_f структуры полимера уравнением [9]:

$$C_{\infty} = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), а размерность d_f для аморфно-кристаллических полимеров определяется из следующего простого соотношения [8]:

$$d_f \approx 2 + K. \quad (7)$$

И, наконец, модуль упругости (модуль Юнга) $E_{ам}$ аморфной фазы определен следующим образом [6]:

$$E_{ам} = G_{ам}d_f. \quad (8)$$

Далее для расчета зависимости $E(T)$ можно использовать перколяционную модель, разработанную для описания степени усиления E_n/E_m нанокомпозитов полимер/интеркалированная органоглина [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(1,955\phi_n)^{1,7}, \quad (9)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, ϕ_n – объемное содержание органоглины.

Очевидно, в случае трактовки ПЭВП как естественного нанокомпозита следует принять: $E_n=E$, $E_m=E_{ам}$ и $\phi_n=K$. На рис. 1 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (9) при указанных выше условиях температурных зависимостей модуля упругости для ПЭВП. Как можно видеть, перколяционная модель, рассматривающая ПЭВП как естественный нанокомпозит (аналог искусственного нанокомпозита полимер/органоглина), дает хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение теоретических E^r и экспериментальных E значений модуля упругости составляет ~ 10 %).

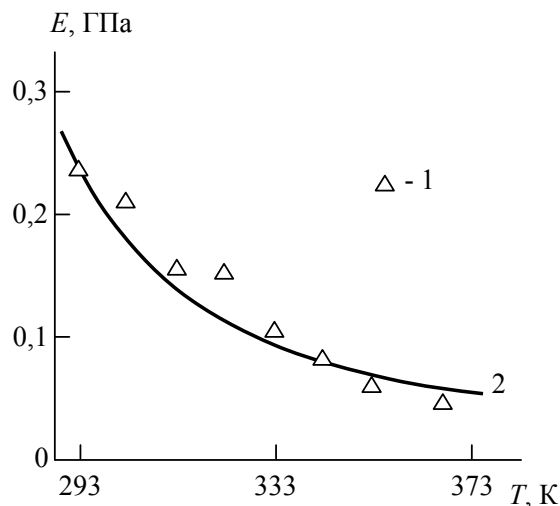


Рис. 1 – Сравнение экспериментальной (1) и рассчитанной согласно уравнению (9) (2) температурных зависимостей модуля упругости E для ПЭВП

Другая нанокомпозитная модель для нанокомпозитов полимер/органоглина (молекулярная) дает следующее уравнение для описания их степени усиления [7]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,32W_n^{1/2}l_{cm}, \quad (10)$$

где W_n – массовое содержание органоглины, l_{cm} – длина статистического сегмента для матричного полимера, которая определяется следующим образом [6]:

$$l_{cm} = C_{\infty}l_0. \quad (11)$$

Для нанокомпозитов полимер/органоглина величину C_{∞} можно оценить из следующего простого уравнения [7]:

$$C_{\infty} = 2 + 0,6W_n. \quad (12)$$

Далее можно рассчитать величину E из уравнения (10) при условии $E_n=E$, $E_m=E_{ам}$ и $\varphi_n \approx W_n$, где W_n дается в масс. %. Сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (10) температурных зависимостей модуля упругости для ПЭВП приведено на рис. 2, из которого вновь следует хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение E и E^T составляет $\sim 10\%$). Отметим, что уравнения (9) и (10) предполагают совершенную (по Кернеру) адгезию между кристаллитами и аморфной фазой [6].

И в заключение используем для расчета температурной зависимости модуля упругости ПЭВП следующую простую композитную модель (снова для случая совершенной адгезии по Кернеру) [11]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11,6\varphi_n - 44,4\varphi_n^2 + 96,3\varphi_n^3. \quad (13)$$

Вновь полагая $E_n=E$, $E_m=E_{ам}$ и $\varphi_n=K$, можно получить теоретическую зависимость $E^T(T)$, которая сравнивается с аналогичной экспериментальной зависимостью $E(T)$ на рис. 3. В этом случае получено только удовлетворительное соответствие (среднее расхождение E^T и E составляет 26%). Это обстоятельство объясняется тем фактом, что уравнение (13) получено для дисперсно-наполненных композитов, а анизотропные частицы (пластинчатые кристаллиты), как правило, дают более высокую степень усиления, чем изотропные дисперсные. Тем не менее, уравнение (13) даже с указанными выше оговорками дает как корректный ход температурной зависимости E , так и правильный порядок абсолютных величин модуля упругости ПЭВП.

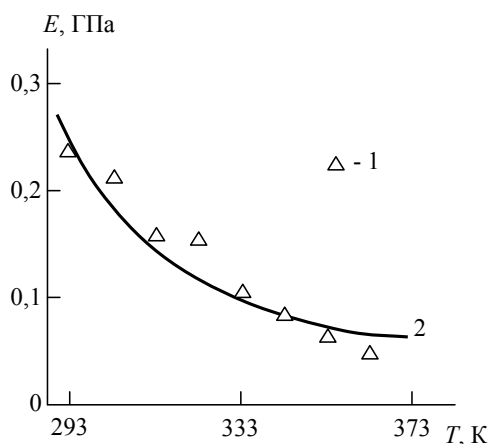


Рис. 2 - Сравнение экспериментальной (1) и рассчитанной согласно уравнению (10) (2) температурных зависимостей модуля упругости E для ПЭВП

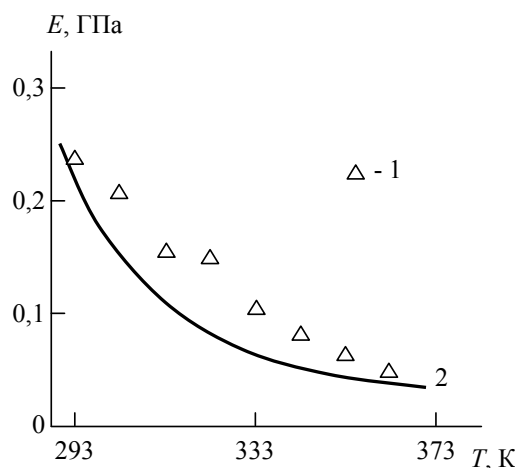


Рис. 3 - Сравнение экспериментальной (1) и рассчитанной согласно уравнению (13) (2) температурных зависимостей модуля упругости E для ПЭВП

Следовательно, все три использованные композитные (нанокомпозитные) модели усиления адекватно описывают изменение модуля упругости ПЭВП с температурой, что дает основание рассматривать этот аморфно-кристаллический полимер как естественный нанокомпозит, в котором роль нанонаполнителя играют кристаллиты (органический аналог органоглины). Этот анализ наглядно демонстрирует причины высокого модуля упругости аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой: высокая степень кристалличности (аналог φ_n или W_n) и большая длина статистического сегмента, обусловленная укладкой цепей в кристаллитах. Кроме того, существенную роль играет кластерная сетка макромолекулярных зацеплений, повышающая модуль упругости аморфной фазы, которая формируется вследствие натяжения участков полимерных цепей в аморфной фазе (аморфных цепей).

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что аморфно-кристаллические полимеры можно рассматривать как естественные нанокомпозиты, в которых роль нанонаполнителя играют пластинчатые кристаллиты. Это обстоятельство позволяет моделировать указанные полимеры как аналог искусственных нанокомпозитов полимер/органоглина. Высокий модуль упругости аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой обусловлен эффектами, реализуемыми при их кристаллизации.

Литература

1. Бартенев, Г.М. Френкель, С.Я. Физика полимеров – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
2. Калинин, Э.Л. Саковцева, М.Б. Свойства и переработка термопластов - Л.: Химия, 1983. – 288 с.
3. Kardos, J.L. Raison, J. The potential mechanical response of macromolecular systems – a composite analogy. // Polymer Engng. Sci., 1975, Vol. 15, № 3, P. 183-190.

4. *Kozlov, G.V. Mikitaev, A.K.* Polymers as Natural Nanocomposites: Unrealized Potential - Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2010. – 323 p.
5. *Magomedov, G.M. Kozlov, G.V. Zaikov, G.E.* Structure and Properties of Cross-Linked Polymers – Shawbury: A Smithers Group Company, 2011. – 492 p.
6. *Mikitaev, A.K. Kozlov, G.V. Zaikov, G.E.* Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. – 319 p.
7. *Kozlov, G.V. Mikitaev, A.K.* Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay - Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH, 2013. – 318 p.
8. *Алоев, В.З. Козлов, Г.В.* Физика ориентационных явлений в полимерных материалах – Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. – 288 с.
9. *Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К.* Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
10. *Козлов, Г.В. Алоев, В.З.* Теория перколяции в физико-химии полимеров - Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2005. – 148 с.
11. *Тугов, И.И. Шаулов, А.Ю.* Модуль упругости дисперсно-наполненных композитов // Высокомолек. соедин. – 1990. – Т. 32. - № 7. – С. 527-529.

© **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. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ; **Г. М. Магомедов** – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. общей и экспериментальной физики ДГПУ; **С. Н. Русанова** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф., зав. отделом ИБХФ РАН.