

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

ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ТЕКУЧЕСТИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Ключевые слова: полипропилен, дисперсные частицы, композит, предел текучести, фрактальные модели.

Показано, что пропорциональность модуля упругости и предела текучести для полимерных композитов может быть только частным случаем. В общем случае существует достаточно много как молекулярных, так и структурных факторов, оказывающих дополнительное и достаточно сильное влияние на величину предела текучести. Фрактальные модели позволяют определить предельные значения модуля упругости для рассматриваемых полимерных композитов.

Key words: polypropylene, disperse particles, composite, yield stress, fractal models.

It has been shown that elasticity modulus and yield stress proportionality for polymer composites can be special case only. In the general case enough large amount of both molecular and structural factors existed, which influenced additionally and enough strongly on yield stress value. The fractal models allow to determine limiting values of yield stress for considered polymer composites.

Введение

Как известно [1], в настоящее время существует точка зрения, предполагающая пропорциональность предела текучести и модуля упругости для полимерных материалов. Однако, такая трактовка некорректна с теоретической точки зрения. Полимерные материалы являются термодинамически неравновесными твердыми телами, в силу чего для определения их любой характеристики требуется, как минимум, два параметра порядка [2]. Авторы [3] показали, что указанная выше пропорциональность выполняется только в случае фиксации второго (структурного) параметра порядка, если в качестве первого предполагается модуль упругости. Однако, на практике для полимерных материалов вообще и полимерных композитов в частности указанное постоянство структуры выполняется достаточно редко. Для полимерных композитов (нанокомпозитов) очень часто встречается ситуация, когда предел текучести не изменяется и даже снижается по мере роста модуля упругости. Объяснение этого эффекта представляет значительный практический интерес, поскольку предел текучести ограничивает сверху область эксплуатации пластичных конструкционных полимерных материалов. Цель настоящей работы является теоретическое описание в рамках двух фрактальных моделей соотношения предел текучести – модуль упругости для дисперсно-наполненных композитов на основе полипропилена.

Экспериментальная часть

Использованы две серии композитов на основе полипропилена (ПП), наполненного тальком и мелом (CaCO_3). Для композитов первой серии в качестве матричного полимера использована смесь гомополимера полипропилена марки 21230Д-16 производства ООО «Томскнефтехим» и блок-сополимера пропилен-этилен марки PP 8300N

фирмы «Нижекамскнефтехим» с соотношением по массе 60/40. В качестве наполнителя использован тальк марки А7С со средним размером частиц 2 мкм и содержанием 10-40 масс. %. В качестве пластификатора применялся сополимер этилена и винилацетата (Сэв) марки 12206-007 с содержанием винилацетата до 20 % и имеющий показатель текучести расплава 1 г/10 мин при температуре 463 К. Его содержание составляло 10 масс. %.

Для композитов второй серии в качестве матричного полимера использован гомополимер полипропилена «Ставролен» марки PPG1035 08 с содержанием пластификатора Сэв 0, 10, 15 и 20 масс. %. В качестве наполнителя применялся мел (CaCO_3), гидрофобизированный стеариновой кислотой, производства фирмы «Руслайм» со средним размером частиц 1 мкм и содержанием 20 масс. %.

Композиты ПП/тальк и ПП/ CaCO_3 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 литейной 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 $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Как показали результаты механических испытаний, для рассматриваемых композитов наблюдается противоположные тенденции

изменения модуля упругости E_k : для композитов ПП/талек величина E_k увеличивается в интервале 0,96-1,75 ГПа, для ПП/ CaCO_3 – E_k снижается в интервале 1,44-0,90 ГПа. При этом изменение предела текучести σ_T незначительно и составляет величину $\sim 15\%$ (рис. 1). Рассмотрим теоретический анализ этого эффекта в рамках двух фрактальных моделей. Первая из них предполагает, что параметры σ_T и E_k связаны между собой соотношением (σ_T^T означает теоретическую величину предела текучести) [3]:

$$\sigma_T^T = \frac{E_k}{9,0D_f - 10,8}, \quad (1)$$

где D_f – размерность областей локализации избыточной энергии (в рассматриваемом случае – механической), которая связана с фрактальной размерностью структуры композитов d_f следующим уравнением [4]:

$$D_f = 1 + \frac{1}{d - d_f}, \quad (2)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

В свою очередь, размерность d_f определяется следующим образом [4]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (3)$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [2]:

$$\frac{\sigma_T}{E_k} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}. \quad (4)$$

В таблице 1 приведено сравнение экспериментальных σ_T и рассчитанных согласно уравнению (1) σ_T^T величин предела текучести для рассматриваемых композитов. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 1,6 %). Нетрудно видеть, что условие $\sigma_T \approx \text{const}$ при изменении E_k обусловлено структурным фактором: для композитов ПП/талек – одновременным ростом E_k и D_f , а для ПП/ CaCO_3 – одновременным снижением указанных параметров. Отметим, что для полимерных материалов в общем случае наблюдается рост модуля упругости по мере увеличения размерности D_f [3]. Так, на рис. 2 приведена зависимость $E_k(D_f)$ для рассматриваемых композитов, которая показала линейный рост E_k по мере увеличения D_f (данные для исходного ПП также описываются этой корреляцией) и аналитически может быть выражена следующим эмпирическим уравнением:

$$E_k = 0,17D_f, \text{ ГПа}. \quad (5)$$

Таблица 1 - Параметры структуры и процесса текучести для композитов на основе полипропилена

W_n , масс. %	W_c , масс. %	E_k , МПа	d_f	D_f	σ_T , МПа, уравнение (1)	σ_T^T , МПа	Δ , %	$\Phi_{кл}$	σ_T^T , МПа, уравнение (6)	Δ , %
ПП										
-	-	960	2,799	5,98	23,0	22,3	3,0	0,214	23,8	3,4
ПП/талек										
10	10	1300	2,846	7,49	23,2	23,0	0,9	0,134	26,0	10,8
20	10	1450	2,862	8,25	23,0	22,8	0,9	0,119	26,5	13,2
30	10	1675	2,878	9,20	23,5	23,3	0,9	0,103	27,8	15,5
40	10	1750	2,886	9,77	23,0	22,7	1,3	0,096	26,9	14,5
ПП/ CaCO_3										
20	-	1440	2,850	7,67	25,2	24,7	2,0	0,130	28,9	12,8
20	10	1150	2,834	7,02	22,2	21,9	1,4	0,146	24,3	5,1
20	15	1000	2,822	6,61	21,0	20,5	2,4	0,158	20,5	2,4
20	20	900	2,798	5,95	21,5	21,1	1,4	0,183	19,2	10,9

Примечание: Δ – расхождение между σ_T и σ_T^T .

Как известно [4], величина d_f для непористых полимерных материалов варьируется в пределах 2,0-2,95, что согласно уравнению (2) дает вариацию $D_f=2-21$. Это позволяет определить из уравнения (5) пределы изменения модуля упругости как $E_k=350-3570$ МПа и затем согласно уравнению (1) получить вариацию предела текучести $\sigma_T=20-48,6$ МПа для рассматриваемых композитов. Характерно, что максимальная величина σ_T реализуется при минимальном значении $E_k=350$ МПа, что явно не согласуется с упомянутым выше постулатом пропорциональности σ_T и E_k [1].

Второй метод теоретической оценки σ_T^T использует

дислокационную аналогию для полимерных материалов, которая рассматривает сегменты полимерных цепей, входящие в упорядоченные области структуры (кристаллиты, кластеры и т.п.), как линейные дефекты (аналог дислокаций в кристаллических твердых телах) [5]. Основное уравнение этой концепции имеет вид [5]:

$$\sigma_T^T = \frac{G_k b_B \rho_d^{1/2}}{2\pi}, \quad (6)$$

где G_k – модуль сдвига, b_B – вектор Бюргерса, ρ_d – плотность линейных дефектов (их длина на единицу объема полимерного материала).

Величина G_k определяется из общего фрактального

соотношения [4]:

$$G_k = \frac{E_k}{d_f}, \quad (7)$$

а вектор Бюргерса b_B для полимерных материалов можно оценить следующим образом [5]:

$$b_B = \left(\frac{60,5}{C_\infty} \right)^{1/2}, \quad \text{\AA}, \quad (8)$$

где C_∞ - характеристическое отношение, связанное с размерностью d_f следующим уравнением [5]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (9)$$

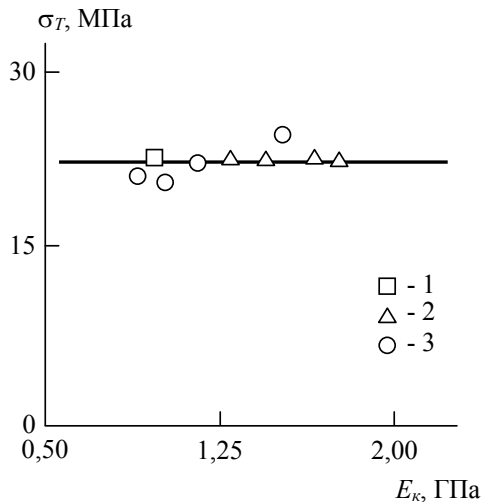


Рис. 1 - Взаимосвязь предела текучести σ_T и модуля упругости E_k для ПП (1) и композитов ПП/талык (2), ПП/СаСО₃ (3)

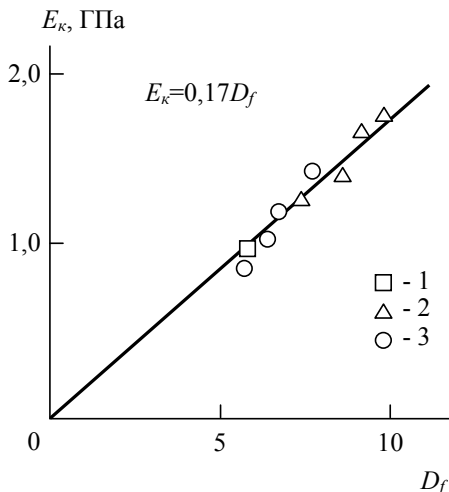


Рис. 2 - Зависимость модуля упругости E_k от размерности областей локализации избыточной энергии D_f для ПП (1) и композитов ПП/талык (2), ПП/СаСО₃ (3)

Плотность линейных дефектов ρ_d можно оценить согласно уравнению [5]:

$$\rho_d = \frac{\phi_{кл} + K}{S}, \quad (10)$$

где $\phi_{кл}$ - относительная доля областей локального

порядка (кластеров), K - степень кристалличности, S - площадь поперечного сечения макромолекулы, равная для ПП 34,3 $\text{\AA}^2$ [6]. Величина K для ПП принята равной 0,50 [7].

Величину $\phi_{кл}$ можно определить с помощью уравнения [5]:

$$d_f = 6 - 3 \times 10^{-10} \left(\frac{\phi_{кл}}{SC_\infty} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Следует учитывать, что доля полимера в полимерном композите $\phi_{пол}$ (и, следовательно, $\phi_{кл}$ и K) снижается за счет наличия в нем пластификатора с относительной долей ϕ_c и наполнителя с объемным содержанием ϕ_n , которое определяется согласно хорошо известной формуле [3]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (12)$$

где W_n - массовое содержание наполнителя, ρ_n - его плотность, которую можно оценить из уравнения [8]:

$$\rho_n = 188(D_q)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (13)$$

где D_q - диаметр исходных частиц наполнителя, который дается в нм.

Для пластификатора сэвилен его объемное содержание ϕ_c принято равным массовому и тогда [9, 10]:

$$\phi_{пол} = 1 - \phi_n - \phi_c. \quad (14)$$

В табл. 1 приведено сравнение экспериментальных σ_T и рассчитанных согласно уравнению (6) σ_T^T величин предела текучести для рассматриваемых композитов. Как можно видеть, вновь получено соответствие теории и эксперимента, хотя в количественном аспекте оно несколько хуже, чем в случае расчета σ_T^T по уравнению (1) (среднее расхождение σ_T и σ_T^T составляет 9,8 %). Тем не менее, эти оценки продемонстрировали, что кроме модуля упругости E_k , на величину σ_T оказывают влияние ряд молекулярных (C_∞ , S) и структурных (d_f , $\phi_{кл}$, K) факторов как независимых, так и взаимосвязанных между собой.

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что пропорциональность модуля упругости и предела текучести для полимерных материалов может быть только частным случаем. В общем же случае существует достаточно большое число как молекулярных, так и структурных факторов, оказывающих дополнительное и достаточно сильное влияние на величину предела текучести. Фрактальные модели позволяют определить предельно достижимые значения предела текучести для рассматриваемых полимерных композитов.

Литература

1. Нарисава, И. Прочность полимерных материалов - М.: Химия, 1987. - 400 с.

2. Козлов, Г.В. Сандитов, Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
3. Козлов, Г.В. Яновский, Ю.Г. Карнет, Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ – М.: Альянстрасантом, 2008. – 363 с.
4. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.
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. 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.
7. Калинин, Э.Л. Саковцева, М.Б. Свойства и переработка термопластов – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
8. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В., Заиков, Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений – М.: Наука, 2009. – 278 с.
9. Козлов, Г.В. Бурия, А.И. Алоев, В.З. Стоянов, О.В. Яруллин, А.Ф. Фрактальная модель поверхностной энергии в полимерных композитах, наполненных короткими волокнами. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15. - № 9. – С. 94-96.
10. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Магомедов, Г.М. Заиков, Г.Е. Теоретический анализ процесса текучести нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 147-150.

© 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.