

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 полимеров может достигать значений $\sim 1,0-1,4$ МПа и сравним с соответствующим параметром для аморфных стеклообразных полимеров. В случае последних было показано [3], что они могут рассматриваться как естественные нанокомпозиты, в которых наноупакованной матрицей 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) - $\sim 1,6$ 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 быть два порядка. Аналогично линейным аморфным [3] и сетчатым [5] полимерам аморфно-кристаллический полимер можно рассматривать как естественный гибридный нанокомпозит, в котором каучукоподобная матрица армируется двумя типами наноупакованной матрицы: нанокластерами (аналог дисперсного наноупакованного материала 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 нанокомпозитов. Экспериментальная часть

Использованы газофазный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) промышленного производства марки ПЭВП-276 со среднемолекулярной массой $1,4 \cdot 10^5$ и степенью кристалличности 0,723 и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-02 со среднемолекулярной массой $2 \cdot 10^5$ и 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 материала цилиндра 473 К, температуре формы 333 К и давлении закипания 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 Machines, Inc. CT-TCS 2000, производства Тайвань, в интервале температур

испытаний $T=293-363$ К и скорости деформации $2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Результаты и обсуждение Аморфно-кристаллические полимеры можно рассматривать как естественные нанокомпозиты, а более конкретно – как аналог нанокомпозитов 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]: , (1) где E и $E_{ам}$ – модули упругости полимера и аморфной фазы, соответственно, j_n – объемная степень наполнения ($j_n=K$), $j_{мф}$ – относительная доля межфазных областей, b_a – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии. В качестве первого приближения величина $j_{мф}$ принята постоянной и равной типичной для исследуемых полимеров величине 0,05. Расчет $E_{ам}$ для расстеклованной аморфной фазы выполнен согласно теории каучуковой высокоэластичности [2]: , (2) где $G_{ам}$ – модуль сдвига аморфной фазы, k – постоянная Больцмана, $\rho_{кл}$ и ρ_z – плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений и сетки традиционных макромолекулярных «захлестов», соответственно, T – температура испытаний. Для полиэтиленов величина ρ_z принята равной $\sim 0,34 \cdot 10^{27}$ м⁻³ [4], а расчет $\rho_{кл}$ выполнен следующим образом. Сначала рассчитывалась относительная доля нанокластеров $j_{кл}$ согласно следующему перколяционному соотношению [4]: , (3) где $T_{пл}$ и T – температуры плавления и испытаний, соответственно. Величина $T_{пл} \gg 400$ К для полиэтиленов [8]. Фрактальная размерность структуры полимеров d_f определена следующим образом [4]: , (4) 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 [4]: , (5) где σ_T – предел текучести. Расчет величины $\rho_{кл}$ выполнен согласно уравнению [4]: , (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_{ν} – характеристическое отношение, связанное с размерностью d_f следующим уравнением [4]: . (7) Соотношение между $E_{ам}$ и $G_{ам}$ дается следующей фрактальной формулой [9]: . (8) Расчет согласно рассмотренной выше методике дает значения $E_{ам}=16,2-16,5$ МПа для ПЭВП и $20,7-11,1$ МПа для ПЭНП в интервале $T=293-363$ К, что и ожидалось [2]. Это означает, что в указанном интервале температур степень усиления расстеклованной аморфной фазы кристаллитами, которые рассматриваются как нанонаполнитель, $E/E_{ам}$ варьируется в пределах 14,8-2,9 для ПЭВП и 2,1-1,0 для ПЭНП, что может даже превышать предельную степень усиления (~ 12 [9]) для полимерных нанокомпозитов, наполненных неорганическим нанонаполнителем. Степень натяжения полимерных цепей b в аморфной фазе аморфно-кристаллического полимера можно оценить из уравнения [10]: , (9) где $E_{кр}$ – аксиальный модуль упругости кристаллической фазы, равный ~ 225 ГПа [10]. Оценки согласно уравнению (9) показали, что величина b варьируется в

пределах $(38,5-6,1) \cdot 10^{-4}$ для ПЭВП и $(3,6-0,6) \cdot 10^{-4}$ для ПЭНП. На рис. 1 приведена зависимость $\nu_a(b)$ для обоих исследуемых полиэтиленов. Как можно видеть, наблюдается линейный рост ν_a по мере увеличения b , аналитически описываемый следующим уравнением: . (10) Рис. 1 - Зависимость параметра ν_a от степени натяжения аморфных цепей b для ПЭВП (1) и ПЭНП (2) Для проверки корректности оценки величины ν_a использовано уравнение, полученное для нанокомпозитов полимер/органоглина [9]: . (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 ν_a , так и моделирования аморфно-кристаллических полимеров как естественных гибридных нанокомпозитов (аналог искусственного нанокомпозита полимер/органоглина).