

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].

Использован газофазный ПЭВП промышленного производства марки ПЭВП-273, ГОСТ 16338-85 со средневесовой молекулярной массой $2,5 \cdot 10^5$ 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 запираания 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 $2 \cdot 10^{-3}$ 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]:

$$E = \frac{G_{ам}}{n} \quad (1)$$

где $G_{ам}$ – модуль сдвига аморфной фазы, n –

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 n_z не зависит от T , и кластерная сетка макромолекулярных зацеплений, чья плотность $n_{кл}$ является функцией T [9]. Величину n_z можно определить следующим образом [9]: , (2) где ρ – плотность полимера, равная 960 кг/м³ для ПЭВП [6], N_A – число Авогадро, M_z – молекулярная масса участка цепи между макромолекулярными «захлестами», равная 1390 г/моль для ПЭВП [6]. Величина $n_{кл}$ определяется согласно следующему уравнению [9]: , (3) где $j_{кл}$ – 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], $C\phi$ – характеристическое отношение, l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПЭВП [7]. В свою очередь, параметр $j_{кл}$ оценивается согласно следующему перколяционному соотношению [9]: , (4) где K – степень кристалличности, $T_{пл}$ и T – температуры плавления и испытаний, соответственно. Для ПЭВП $T_{пл}$ ≈ 400 К [2]. Как известно [7], для аморфно-кристаллических полимеров степень кристалличности K является параметром порядка e и в рамках модели термического кластера определяется следующим образом: , (5) где b – критический индекс параметра порядка, равный 0,37 [10]. Характеристическое отношение $C\phi$ связано с фрактальной размерностью d_f структуры полимера уравнением [9]: , (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]: . (7) И, наконец, модуль упругости (модуль Юнга) $E_{ам}$ аморфной фазы определен следующим образом [6]: . (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]: , (9) где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, j_n – объемное содержание органоглины. Очевидно, в случае трактовки ПЭВП как естественного нанокомпозита следует принять: $E_n=E$, $E_m=E_{ам}$ и $j_n=K$. 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_T 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]: , (10) где W_n – массовое содержание органоглины, l_{st} – длина статистического сегмента для матричного полимера, которая определяется следующим образом [6]: . (11) Для нанокомпозитов полимер/органоглина величину $C\%$ можно оценить из следующего простого уравнения [7]: . (12) Далее можно рассчитать величину E из уравнения (10) при условии $E_n=E$, $E_m=E_m$ и $j_n \gg W_n$, 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]: . (13) Вновь полагая $E_n=E$, $E_m=E_m$ и $j_n=K$, 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 j_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.