

Введение В настоящее время существует точка зрения [1], согласно которой между двумя важнейшими характеристиками полимерных материалов (модулем упругости E и пределом текучести σ_T) должно наблюдаться прямопропорциональное соотношение. Однако, для аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе эта закономерность не выполняется – при достаточно большой вариации E величина σ_T остается практически постоянной [2]. Поэтому в настоящей работе будет теоретически исследовано соотношение между модулем упругости и пределом текучести для нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина и рассмотрены практические возможности регулирования этих параметров. Экспериментальная часть В качестве матричного полимера использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) двух марок: Lupolen 5031 Q 449 и Eltex A 4009 MFN 1325, имеющие плотность 952 и 960 кг/м³ и индекс текучести расплава 6,5 и 0,9 г/10 мин., соответственно [2]. В качестве нанонаполнителя использована органоглина (MMT) промышленного производства марок Cloisite 15A и Cloisite 20A, поставляемая фирмой Southern Clay Products, Inc. (США). Малеиновый ангидрид (МА) с содержанием 10 масс. % применялся как совмещающий агент. Нанокомпозиты ПЭВП/МА/MMT получены смешением в расплаве на экструдере марки Thermo Haake Reomix, производства ФРГ, при температуре 453 К в течение 17 мин. [2]. Испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Instron 4502 при температуре испытаний 293 К и скорости деформации $2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ [2].

Результаты и обсуждение Как хорошо известно [3], процесс текучести аморфно-кристаллических полимеров включает частичную рекристаллизацию (частичное механическое разупорядочение) кристаллической фазы и этот эффект может быть количественно описан в рамках фрактальной концепции пластичности [4]. Согласно указанной концепции, значение коэффициента Пуассона ν_T в точке текучести можно оценить следующим образом [4]: , (1) где ν - коэффициент Пуассона в области упругих деформаций, ϵ - относительная доля упруго деформируемого полимерного материала. Величину ν можно оценить по результатам механических испытаний с помощью следующего уравнения [3]: , (2) Вклад кристаллических областей ПЭВП в процесс деформации можно оценить относительной долей кристаллитов ϕ_c , подвергающейся механическому разупорядочению [3]: , (3) где ϕ_a и ϕ_n – относительные доли аморфной фазы и нанонаполнителя (органоглины), соответственно. Величина ϕ_a определена как $(1-K)$, где K – степень кристалличности, определенная по плотности образцов ($K=0,68$ и $0,72$ для ПЭВП марок Lupolen и Eltex, соответственно). Величина ϕ_n для нанонаполнителя может быть рассчитана из уравнения [5]: , (4) где W_n – массовое содержание органоглины, ρ_n – ее плотность, оцениваемая согласно формуле [5]: , кг/м³, (5) где D_c – диаметр частицы, данный в нм. Для органоглины в качестве D_c принимается среднее арифметическое трех основных

параметров ее пластины (длины, ширины и толщины), равных 100, 35 и 1 нм, соответственно [5]. Авторы [3] предложили рассматривать участки макромолекул, входящие в плотноупакованные (кристаллические) области как линейные дефекты структуры (аналог дислокаций в кристаллической решетке). В рамках этой концепции величина предела текучести sT дается уравнением: , (6) где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, rd – плотность линейных дефектов. Величину G можно определить из следующего фрактального уравнения [6]: , (7) где df – фрактальная размерность структуры, которая рассчитывается согласно уравнению [6]: , (8) где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, $d=3$). Вектор Бюргерса b оценивается согласно эмпирической формуле [3]: , Å, (9) где $C\%$ – характеристическое отношение, связанное с размерностью df следующим образом [3]: . (10) И, наконец, для определения величины rd возможны два варианта [3]: , (11) где S – площадь поперечного сечения макромолекулы, равная 14,4 Å для ПЭВП [3], и . (12) Нетрудно видеть, что первый вариант (уравнение (11)) предполагает участие в процессе текучести всей кристаллической фазы, а второй (уравнение (12)) – только той части указанной фазы, которая не подвергается механическому разупорядочению. В таблице 1 приведено сравнение экспериментальных sT и рассчитанных согласно предложенной выше методике значений предела текучести для рассматриваемых ПЭВП и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе. Как можно видеть расчет с использованием уравнения (12) дает хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение sT и составляет $D \gg 5,8 \%$). Это дает основание предположить, что расчет rd согласно уравнению (11) даст более высокие значения в силу очевидного условия $K > K$ Однако не следует забывать, что параметр скр оказывает влияние на величину E согласно уравнению [3]: , (13) из которого следует, что условие $\text{скр}=0$ приводит к снижению теоретического значения модуля упругости E и, как следствие, к снижению согласно уравнениям (6) и (7), оценки согласно которым показали, что в этом случае (т.е., при $\text{скр}=0$ и расчете модуля упругости согласно уравнению (13)) величина варьируется в достаточно узких пределах 25,9-28,8 МПа, т.е., очень близка к экспериментальным значениям этого параметра. Следовательно, и оба теоретических метода оценки предела текучести, и экспериментальное определение этого параметра продемонстрировали, что значения sT (или) варьируются в достаточно узких пределах и, а именно, 25,9-31,1 МПа. Иначе говоря, интервал вариации sT и составляет $\sim 17 \%$ от средней величины при экспериментальной точности определения этого параметра $\pm 2 \%$ [2]. Таким образом, предел текучести является наиболее стабильной механической характеристикой, мало меняющейся при изменении механизма деформации ПЭВП и нанокомпозитов полимер/органоглина на его основе. Таблица 1 - Структурные и механические характеристики ПЭВП и нанокомпозитов

ПЭВП/органоглина Матричный полимер Органоглина Состав образца

ПЭВП/МА/ММТ скр sT, МПа , МПа D, % ПЭВП марки Lupolen - 100/0/0 0,33 27,7 29,3 5,8 - 90/10/0 0,31 27,2 27,0 0,7 Cloisite 15A 98/0/2 0,30 27,7 30,4 9,7 95/0/5 0,30 26,0 29,4 13,5 88/10/2 0,44 27,8 27,8 - Cloisite 20A 98/0/2 0,26 28,2 31,1 10,3 95/0/5 0,31 26,7 29,9 12,0 88/10/2 0,43 28,1 28,1 - ПЭВП марки Eltex - 100/0/0 0,50 30,5 28,4 6,9 - 90/10/0 0,45 30,6 30,8 0,7 Cloisite 15A 88/10/2 0,51 29,7 28,8 3,0 85/10/5 0,54 28,7 27,3 4,9 Cloisite 20A 88/10/2 0,57 30,3 26,8 11,6 85/10/5 0,50 29,6 29,2 1,4

Тем не менее, доля кристаллической фазы скр, подвергающейся механическому разупорядочению, оказывает сильное влияние на величину модуля упругости E исследуемых материалов, что следует из уравнения (13), особенно с учетом упомянутого выше условия $sT \gg \text{const}$. Так, увеличение скр от 0 до 0,57 (см. таблицу 1) приводит к росту ET от 456 до 1348 МПа, т.е., примерно в 3 раза.

Выводы Следовательно, практической рекомендацией по результатам настоящей работы является следующий вывод. Увеличение скр представляет собой положительный эффект, который оставляет предел текучести практически постоянным, но существенно увеличивает модуль упругости. Кроме того, повышение скр положительно сказывается на деформируемости исследуемых материалов: для ПЭВП марки Lupolen и нанокомпозитов на его основе среднее значение $\text{скр}=0,336$ и средняя деформация до разрушения $\epsilon_r=320\%$, а для ПЭВП марки Eltex и нанокомпозитов на его основе $\text{скр}=0,515$ и $\epsilon_r=914\%$. Особое внимание следует обратить на тот факт, что механические свойства нанокомпозитов полимер/органоглина контролируется структурным состоянием полимерной матрицы, а роль нанонаполнителя сводится к его видоизменению и фиксации.