

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН-ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Т.М. ВЕЛИЕВ, М.ДЖ. ЗЕЙНАЛОВА, С.А. АБАСОВ, И.К. АЛИЕВА, О.Ш. БЕДИРХАНОВА

*Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Изучены механическая прочность и деформационные свойства композиций полипропилен-полиэтилен низкой плотности (ПП-ПЭНП) в зависимости от надмолекулярной структуры (НМС) в широком интервале составов и температур деформирования. Показано, что величины механической прочности σ и относительной деформации $\varepsilon\%$ на растяжение для быстро охлажденных (БО) образцов значительно больше, чем для медленно охлажденных (МО) образцов ПП-ПЭНП. Это объяснено особенностями морфологии двухфазных систем и характером взаимодействия на межфазной границе. Форма зависимости $\varepsilon\%$ от состава композиций ПП-ПЭНП видоизменяется в исследованном интервале температур 293-393 К, поскольку с подъемом температуры $\varepsilon\%$ ПП растет, а $\varepsilon\%$ ПЭНП снижается.

Применение композиционного полимерного материала в различных отраслях промышленности, прежде всего, определяется эксплуатационными свойствами. Среди многообразия свойств и показателей, принятых в настоящее время для оценки качества материалов, определяющими являются прочность, т.е. способность противостоять внешним нагрузкам, и деформационная теплостойкость - способность работать в заданном диапазоне температур.

В последнее время интенсивно ведутся поиски создания полимерных композиций путем смешения двух или более компонентов. К числу наиболее интенсивно исследуемых систем относятся, в частности, бинарные смеси на основе полимеров-полипропилен (ПП) и полиэтилен (ПЭ). Интерес к ним обусловлен, в основном, тем обстоятельством, что, несмотря на термодинамическую несовместимость компонентов [1], эти системы по своим механическим, и особенно деформационно-прочностным, свойствам заметно превосходят большинство композиций на основе других распространенных гомополимеров [2].

Кроме того, несмотря на наличие обширной литературы по композициям полимеров, работ, посвященных изучению механических свойств системы ПП-ПЭ, сравнительно немного. Согласно работам [2-4], для этих композиций характерно близкое аддитивности изменение предела прочности σ и модуля Юнга, но чрезвычайно резкое снижение деформируемости, характеризуемой относительной деформацией $\varepsilon\%$ на растяжение. Приведенные в литературе данные относятся, как правило, к образцам, полученным при сравнительно медленном охлаждении расплава, т.е. к условиям, в которых оба компонента образуют сферолитную структуру. Известно, однако, что при закалке расплава для ПП характерно возникновение несферолитной "смектической" модификации. Поэтому следовало ожидать, что образцы композиций ПП-ПЭ с различной надмолекулярной структурой (НМС) будут характеризоваться различной морфологией, и тем самым, и различными характеристическими свойствами. Следовало также ожидать, что наиболее резко этот эффект будет выражен для композиции ПП-ПЭНП, интервал кристаллизации которой лежит в при значительно более низких температурах, чем у ПП.

Выбор системы ПП-ПЭНП для исследования был обусловлен еще одним обстоятельством. Потребности прак-

тики требуют эксплуатации материала, не только при комнатной, но и при более высоких температурах. Известно [5], что с повышением температуры относительная деформация $\varepsilon\%$ ПЭНП (в отличие от ПЭ высокой плотности или ПП) постепенно уменьшается. Поэтому можно было полагать, что изучение деформации такой двухфазной системы в условиях, когда с увеличением температуры, деформируемость одного из компонентов растет, а другого снижается, позволит в какой-то степени судить о механизме этого процесса. Поэтому важными являются вопросы изучения механических прочностных и деформационных свойств композиций ПП-ПЭНП в зависимости от НМС в широком интервале составов и температур деформирования.

В качестве объекта исследования были выбраны пленки ПП марки 21030-010 и ПЭНП марки 16803-070. ПП и ПЭНП в исходном состоянии были в виде гранул. Смеси ПП и ПЭНП готовили измельчением гранул исходных компонентов в роторном диспергаторе. Толщина пленок, полученных горячим прессованием, варьировалась от 30 до 70 мкм. Были выбраны два режима кристаллизации, которые обычно используются при проведении структурных исследований [6,7]: быстрое охлаждение смеси ПП-ПЭНП со скоростью около 2000 К/мин путем погружения его вместе с алюминиевой фольгой в смесь лед-вода и медленное охлаждение до 293К со средней скоростью 1,5-2 К/мин.

Определены размеры надмолекулярных образований (НМО). Оптические исследования проводились с помощью металлографического микроскопа типа "МИМ-7" в поляризованном свете. Данные, относящиеся к образцам МО ПП-ПЭНП различного состава, представлены ниже (таблица I).

В образцах БО ПП сферолиты не обнаружены, а в образцах размеры сферолитов МО ПП составляли 80-100 мкм. Однако в образцах ПЭНП размеры сферолитов составляли 2÷3 для БО и 4÷5 мкм для МО.

На рис.1 приведены изменения механической прочности (σ) композиций ПП-ПЭНП при $T=163К$ в зависимости от содержания ПЭНП и ПП для МО и БО образцов, полученных в системе "Бенбери" и в роторном диспергаторе. Видно, что в зависимости от содержания ПЭНП и ПП σ сначала увеличиваются, проходят через максимум при 20 масс.% ПЭНП, затем уменьшаются до минимума

Таблица 1.

ПП-ПЭНП	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	10:90
Размер сферолитов, мкм	80:100	40:50	20:30	10:15	7:9	8:10	4:6

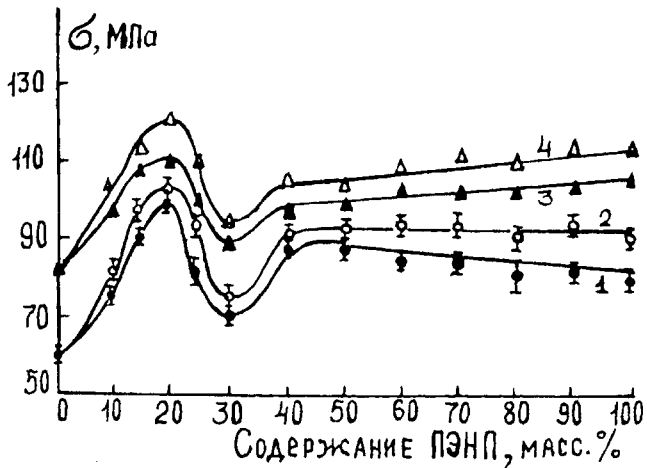


Рис. 1. Зависимости механической прочности σ композиций ПП-ПЭНП от содержания ПЭ для МО (1,2) и БО (3,4) образцов при $T=163$ К:

1,3 - образцы, смешанные в системе Бенбери;
2,4 - образцы, переработанные в роторном диспергаторе.

при 30 масс.% ПЭНП, а, начиная с 40-50 масс.% ПЭНП, эта зависимость сглаживается, и их значения соответствуют значениям величин σ исходного ПЭНП, как в случае МО, так и БО образцов. Также видно, что при прочих равных условиях, механическая прочность БО образцов значительно больше по сравнению с прочностями МО образцов, что указывает на существенное влияние НМС на прочностные свойства полимерных композиций. С другой стороны из рис. 1 также следует, что прочностные свойства σ для образцов композиций, полученных в роторном диспергаторе больше по сравнению с прочностями образцов, полученных в системе "Бенбери".

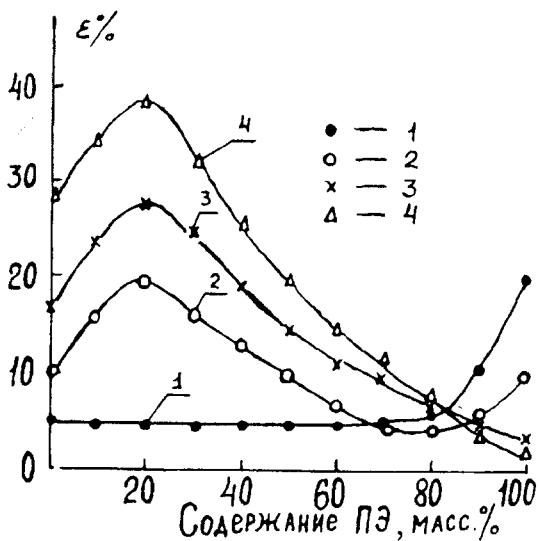


Рис. 2. Зависимость относительной деформации $\epsilon\%$ композиций ПП-ПЭНП, переработанных в роторном диспергаторе, от содержания ПЭНП для медленно охлажденных образцов при 293 (1), 373 (2), 383 (3) и 393 К (4).

На рис. 2 представлены зависимости $\epsilon\%$ композиций ПП-ПЭНП от содержания ПЭНП для МО образцов при различных температурах. При 293 К (кривая 1) во всем интервале концентраций (за исключением образца ПП:ПЭНП=10:90) деформируемость крайне низка: величина $\epsilon\%$ не превышает 4-8%, и разрушение образца происходит без образования шейки, как это неоднократно наблюдалось для композиций ПП-ПЭНП [2-4]. Деформируемость исходного ПП также составляет ~5%, видимо, вследствие большого размера сферолита [8] (таблица 1). Характер зависимости, однако, существенно меняется с ростом температуры. При 373 К (кривая 2) величина с увеличением доли ПЭНП в композиции сначала несколько возрастает, достигает максимума при соотношении компонентов 80:20=ПП:ПЭНП, а затем снижается. При 383 и 393 К кривые носят аналогичный характер.

Можно полагать, что сложный характер рассмотренных выше зависимостей определяется особенностями морфологии исследованных композиций, в частности их двухфазной структурой. Из данных, приведенных в таблице, следует, что введение ПЭНП в ПП приводит к уменьшению размера сферолитов ПП, быстро прогрессирующее с увеличением концентрации ПЭ. Согласно работам [4,9], этот эффект типичен для ситуации, когда интервалы кристаллизации компонентов не перекрывают друг друга. Предполагается, что второй компонент ПЭНП, находится в расплавленном состоянии, влияет на количество центров нуклеации, скорость кристаллизации ПП и тем самым на количество образующихся сферолитов.

Деформируемость системы в области высоких концентраций ПП определяется, очевидно, соотношением двух факторов. С одной стороны, введение второго компонента ведет вследствие возникновения двухфазной структуры к снижению деформируемости, а с другой уменьшает размер сферолитов ПП, способствуя тем самым увеличению $\epsilon\%$. Роль последнего фактора является, по-видимому, определяющей в области малого (до 10÷20 масс.%) содержания ПЭНП. Увеличение его весовой доли ведет к спаду $\epsilon\%$, выраженному тем сильнее, чем выше температура вытяжки.

На рис. 3 представлены аналогичные данные для БО образцов ПП-ПЭНП. Сопоставление кривых на рис. 2 и 3, полученных при одной и той же температуре вытяжки, показывает, что деформируемость композиций существенно зависит от их НМС. Наиболее резко этот эффект выражен при 293К: при переходе от МО к БО образцам величина во всем диапазоне составов (за исключением образца состава ПП:ПЭНП=10:90) увеличивается в 2-3 раза. При повышенных температурах величины $\epsilon\%$, МО и БО образцов различаются в меньшей степени, но во всех случаях $\epsilon\%$ БО образцов выше, чем МО. Характерно, что в отличие от МО образцов, максимумы на кривых, полученных для БО образцов, отсутствуют. Этот факт подтверждается сделанным выше предложением о том, что наличие этих максимумов в случае МО образцов обусловлено уменьшением размера сферолитов ПП.

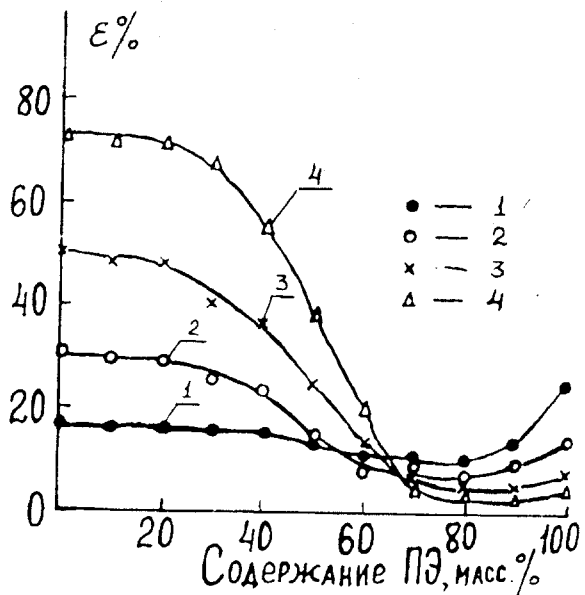


Рис.3. Зависимость относительной деформации $\epsilon\%$ композиций ПП-ПЭНП, переработанные в роторном диспергаторе, от содержания ПЭНП для быстро охлажденных образцов при 293 (1), 373 (2), 383 (3) и 393 К (4).

Можно полагать, что возрастание $\epsilon\%$ при переходе от МО к БО образцам обусловлено различиями в их морфологии. Наличие в МО образцах двух различных типов сферолитных структур ведет, вследствие крайне слабого взаимодействия в межсферолитных областях [4] к разрушению образца при малых значениях $\epsilon\%$. Присутствие в БО пленках сферолитов лишь одного типа (ПЭНП) способствует, возможно, вследствие увеличения толщины

переходного слоя, улучшению контакта на межфазной границе и тем самым возрастанию $\epsilon\%$.

Дискуссионным является вопрос о том, в какой степени физико-механические характеристики полимер-полимерной композиции могут служить критерием для оценки совместимости составляющих ее компонентов. Можно полагать, что существующие в литературе расхождения во мнениях при ответе на этот вопрос обусловлены не всегда корректным использованием термина "совместимость". Зачастую [4, 9-11] под этим термином подразумевают не термодинамическую, а техническую (по терминологии Плохоцки [1]) или эксплуатационную совместимость.

Эти параметры, как и многочисленные данные, относящиеся к другим полимер-полимерным композициям показывают, что их физико-механические свойства (но не термодинамическая совместимость компонентов) могут быть значительно улучшены изменением режима смешения, введением дополнительных компонентов, увеличивающих адгезию на межфазной границе раздела [1] и т.д. Результаты настоящей работы, кроме того, наглядно демонстрируют наличие еще одного технологически несложного способа улучшения механических (σ и $\epsilon\%$) параметров композиции - изменение ее НМС.

Таким образом, представленные в работе результаты однозначно показывают, что деформационно-прочностные характеристики двухфазных композиций ПП-ПЭНП зависят не только от их состава и технологического режима смешения, а такие зависят от изменения физической структуры. Эти изменения, возникшие вследствие различий в термической предыстории образцов, в частности, изменения скорости охлаждения расплава, также способны оказать значительное воздействие на их НМС и, тем самым, на их прочностные и деформационные свойства.

[1] А.В. Плохоцки. Полимерные смеси. М.: Мир, 1981, т.2, с.340.
 [2] A. Galanti. J. Appl. Polym. Sci., 1989, v.5, №4, p.4353-4362.
 [3] Г.Л. Слонимский, Л.В. Рыжов. Высокомолек. соед., А, 1993, т.5, т.7, с.1321-1337.
 [4] G. Fytas, T. Dorfmueller. Macromolecules, 1996, v.17, №3, p.520-529.
 [5] В.Г. Никольский, И.А. Красоткина. Высокомолек. соед. А., 1994, т.14, № 1, с.87-95.
 [6] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, с. 623.

[7] А.Д. Яковлев. Технология изготовления изделий из пластмасс. Л.: Химия, 1977, с.352.
 [8] Г.П. Андрианова. Физикохимия полиолефинов 1984, М.: Химия, с. 189.
 [9] J. Chen, G. Kow. J. Polym. Phys. Ed., 1995, v.23, №1, p.13-19.
 [10] G. Patel, A. Keller. Polymer Engng Sci., 1992, v.11, №5, p.692-699.
 [11] В. Макнайт, Ф. Караш., Дж. Фрид. Полимерные смеси. М.: Мир, 1981, т.1, с.221.

T.M. Vəliyev, M.C. Zeynalova, S.A. Abasov, İ.K. Əliyeva, S.Ş. Bədirxanova

POLİPROPİLEN - AŞAĞI SIXLIQLI POLİETİLEN KOMPOZİSİYASININ MEXANİKİ MÖHKƏMLİYİ VƏ DEFORMASIYA XASSƏLƏRİ

Polipropilen - aşağı sıxlıqlı polietilen (PP-ASPE) kompozisiyasının mexaniki möhkəmliyi və deformasiya xassələrinin geniş tərkib və temperatur intervalında yüksək molekulyar quruluşdan asılılığı öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, σ mexaniki möhkəmliyin və dartılma nisbi deformasiyanın qiymətləri tez soyudulmuş PP-ASPE nümunələri üçün yavaş soyudulmuş nümunələrə nisbətən böyükdür. Bu iş ikifazlı sistemin morfolojiyasının xüsusiyyətləri və fazalararası sərhəddə qarşılıqlı təsirin xarakteri ilə izah olunur. Temperaturun artması ilə PP-nin $\epsilon\%$ -nu artdığından və ASPE-nin $\epsilon\%$ -nu azaldığından $\epsilon\%$ -nun PP-ASPE kompozisiyasının tərkibindən asılılığının forması 293-393 K tədqiqat temperaturu intervalında öz şəklini dəyişir.

T.M. Veliev, M.J. Zeynalova, S.A. Abasov, J.K. Alieva, S.Sh. Bedirkhanova

MECHANICAL STRENGTH AND DEFORMATION PROPERTIES OF POLYPROPYLENE-POLYETHYLENE OF LOW DENSITY COMPOSITIONS

There have been studied mechanical strength and deformation properties of polypropylene-polyethylene of low density (PP-PELD) compositions depending on supermolecular structure in wide range of compounds and temperature deformation. It is shown that mechanical strength σ and relative deformation $\varepsilon\%$ on tension for quick-cooled samples are considerably more than ones for slow-cooled samples of PP-PELD. It is explained by features of morphology of two-phase systems and interaction behavior on the interphase boundary. The dependence form $\varepsilon\%$ on compounds of PP-PELD compositions modifies in investigated temperature range 293-393 K, because $\varepsilon\%$ of PP increases and $\varepsilon\%$ PELD decreases with temperature rise.

Дата поступления: 31.03.99

Редактор: С.И. Мехтиева