

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕН-ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ

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

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

Изучены зависимости механической прочности (σ) и физической структуры композиции полипропилен-полиэтилен низкой плотности (ПП-ПЭНП) при соотношении компонентов 80:20 масс.% от содержания синтетического каучука этилен - пропиленового (СКЭП-60) эластомера. Показано, что основной причиной изменения σ композиции ПП-ПЭНП от содержания СКЭП, является изменение физической структуры полимерных композиций, т.е. изменение размеров сферолитов и степени кристалличности в полимерных композициях в зависимости от содержания СКЭП.

Изучение физико-механических свойств и повышения эксплуатационных характеристик, а также улучшение смешиваемости композиционных полимерных материалов позволит расширить области их применения. Решение этих задач может быть достигнуто модификацией композиционных материалов с эластомерами [1,2]. Особый интерес представляет возможность повышения механической прочности и долговечности полимерных композиционных материалов. Эффективность модифицирования полимерных композиций с эластомерами зависит от так называемой структурной совместимости [4]. С этой целью, для улучшения эксплуатационных и физико-механических характеристик полимерных композиций полипропилен-полиэтилен низкой плотности (ПП-ПЭНП) в качестве модификатора нами был выбран синтетический каучук этилен - пропиленовый (СКЭП-60) эластомер. Выбор СКЭП, с одной стороны, обусловлен в основном тем обстоятельством, что СКЭП по термодинамическим параметрам близок к ПП [5]. С другой стороны, с введением СКЭП можно достигнуть улучшения смешиваемости системы твердофазным упруго-деформационным способом в роторном диспергаторе. Целью данной работы является изучение зависимости механической прочности и физической структуры композиции ПП:ПЭНП=80:20 от содержания СКЭП, так как ранее нами было показано, что именно при таком соотношении компонентов композиция ПП-ПЭНП обладает оптимальными прочностными и деформационными свойствами [6,7].

Содержание СКЭП в полимерных композициях ПП:ПЭНП изменялось от 1 до 12 масс.%. Истицы СКЭП имели размеры 20:100 мкм. Смеси получали смешением компонентов в роторном диспергаторе при температуре 493 К в течение 30 мин. Толщина пленок, полученных горячим прессованием при различных режимах кристаллизации, варьировалась от ~30-70 мкм. На рис.1 и 2 показаны зависимости логарифма механической долговечности $\lg \tau_{\sigma}$ для медленно охлажденных (МО) и быстро охлажденных (БО) образцов композиции ПП:ПЭНП=80:20 с различными содержаниями СКЭП, полученных смешиванием в роторном диспергаторе, от механического напряжения σ , соответственно. Зависимости $\lg \tau_{\sigma}$ от σ были сняты при температуре 163 К. Из рис.1 и 2 видно, что зависимости $\lg \tau_{\sigma}$ от σ , как для МО, так и БО, для образцов являются линейными, т.е. механическая долговечность экспоненциально уменьшается с ростом σ , подчиняясь формуле:

$$\tau_{\sigma} = A \exp(-\alpha \sigma) \quad (1)$$

где A и α являются параметрами, зависящими от свойства материала и температуры испытания [8-10]. Из графиков также видно, что с изменением содержания СКЭП параметр A не меняется, а изменяется коэффициент α . Как известно из кинетической концепции механического разрушения [8-10], это свидетельствует о том, что при получении композиции ПП:ПЭНП+СКЭП с одной стороны, не изменяется энергия активации процесса механического разрушения, а с другой стороны, изменяется физическая структура, т.е. изменение механических прочностных свойств обусловлено последним фактором.

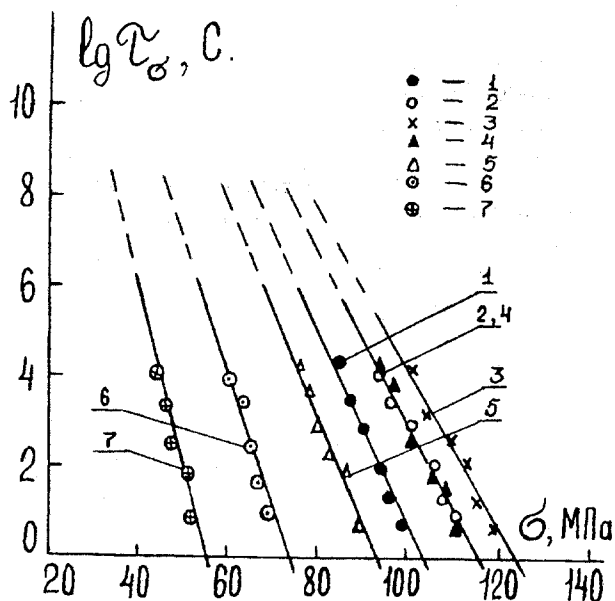


Рис.1. Зависимость логарифма механической долговечности МО образцов композиции ПП:ПЭНП+СКЭП, смешанных в роторном диспергаторе, от механического напряжения при $T=163$ К:

- 1 - исходный ПП:ПЭНП=80:20;
- 2 - ПП:ПЭНП+1 масс.% СКЭП;
- 3 - ПП:ПЭНП+2 масс.% СКЭП;
- 4 - ПП:ПЭНП+3 масс.% СКЭП;
- 5 - ПП:ПЭНП+5 масс.% СКЭП;
- 6 - ПП:ПЭНП+8 масс.% СКЭП;
- 7 - ПП:ПЭНП+12 масс.% СКЭП.

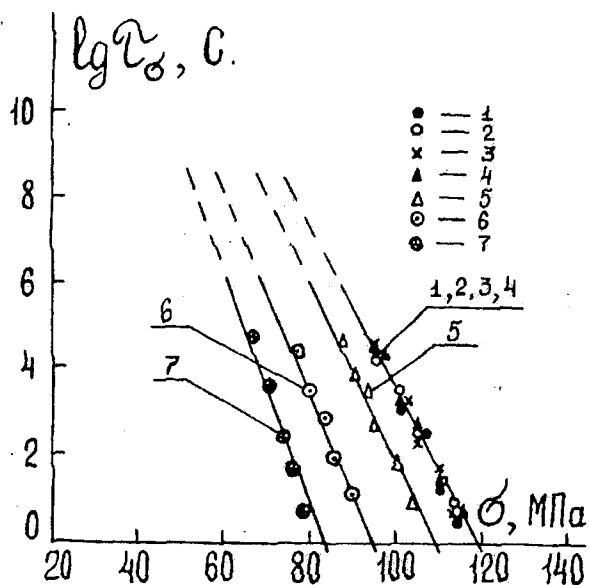


Рис. 2. Зависимость логарифма механической долговечности БО образцов композиций ПП:ПЭНП+СКЭП, смещенных в роторном диспергаторе, от механического напряжения при $T=163\text{ K}$:

- 1 - исходный ПП:ПЭНП=80:20;
- 2 - ПП:ПЭНП+1 масс.% СКЭП;
- 3 - ПП:ПЭНП+2 масс.% СКЭП;
- 4 - ПП:ПЭНП+3 масс.% СКЭП;
- 5 - ПП:ПЭНП+5 масс.% СКЭП;
- 6 - ПП:ПЭНП+8 масс.% СКЭП;
- 7 - ПП:ПЭНП+12 масс.% СКЭП.

Как видно из рис.1, изменение механической долговечности от содержания СКЭП для МО образца носит экстремальный характер, а для БО образца (рис.2) при малых содержаниях (до 3 масс%) СКЭП τ_0 практически не изменяется, а затем с увеличением доли СКЭП τ_0 в обоих случаях уменьшается. Для наглядности, на рис.3 представлены изменения механической прочности (σ) композиций ПП:ПЭНП в зависимости от содержания СКЭП для МО (кривая 1) и БО (кривая 2) образцов, полученных смешиванием в роторном диспергаторе. Эти графики построены на основе рис.1 и 2. Из графиков рис.3 видно, что для МО образца в зависимости от содержания СКЭП сначала σ увеличивается, проходит через максимум при 2 масс.% СКЭП, затем уменьшается и при 12 масс.% СКЭП значение σ соответствует значению величины σ для исходного МО ПП. Однако для БО образца значение σ до 3 масс.% СКЭП практически не изменяется, а затем с увеличением содержания СКЭП значение σ уменьшается и при 12 масс.% СКЭП значение σ соответствует примерно значению величины σ для исходного БО ПП.

Из рис. 1, 2 и 3 также видно, что во всех случаях, при прочих равных условиях, механическая прочность закаленных, т.е. БО образцов больше по сравнению с механической прочностью МО образцов, что указывает на существенное влияние надмолекулярной структуры на механическую прочность полимеров и композиций на их основе [11]. Следует также отметить, что характер изменения механической прочности σ совпадает с характером изменения электрической прочности E композиций ПП:ПЭНП-СКЭП. Та-

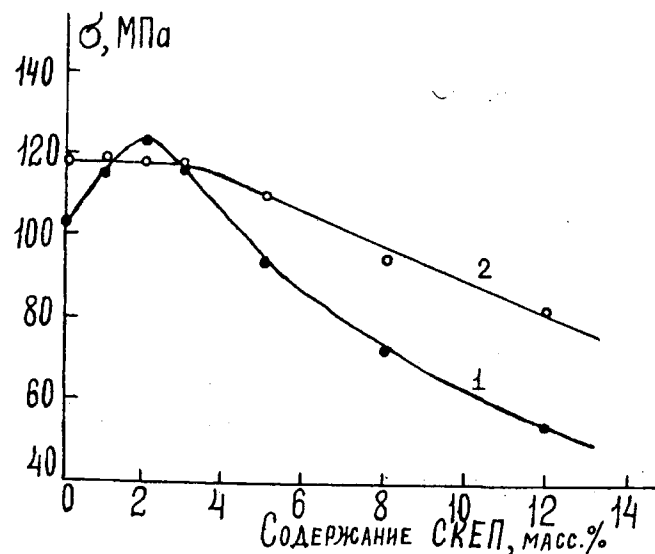


Рис. 3. Зависимости механической прочности σ_{MO} (1) и БО (2) образцов композиций ПП:ПЭНП=80:20 от содержания СКЭП при температуре 163 К.

ким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что полимерная композиция ПП:ПЭНП+СКЭП в соотношении компонентов 80:20+2 масс.% в случае медленно охлажденного является оптимальной. Рассмотрим теперь как влияет СКЭП на физическую структуру образцов ПП:ПЭНП=80:20 в зависимости от содержания СКЭП и от условия режима их получения. У полученных при различных условиях кристаллизации образцов ПП:ПЭНП+СКЭП исследовали размер надмолекулярных образований (НМО) и кристалличность. Оптические исследования проводились с помощью металлографического микроскопа типа "МИМ-7" в поляризованном свете. Измерение размера отдельного сферолита проводилось по диаметру его видимого изображения согласно ГОСТу 11772-73. За величину размера сферолитов брали среднеарифметическое от результатов 25 измерений. Точность подобных измерений совпадает с пределом разрешения оптических микроскопов и равна ± 1 мкм. Степень кристалличности K образцов определяли по методу Германса и Зейдингера [12], с точностью 6 % как отношение площадей под кристаллическим пиком (S_k) к общей площади ($S_k + S_a$) под кривой с вычетом фона: $K, \% = S_k / (S_k + S_a)$. Основные структурные параметры композиции ПП:ПЭНП=80:20 с различными содержаниями, полученных при различных режимах кристаллизации образцов, приведены в таблице.

Из таблицы следует, что в МО образцах композиции ПП:ПЭНП=80:20 с увеличением содержания СКЭП размер сферолитов уменьшается. Однако, в БО образцах композиций независимо от содержания СКЭП, как в исходной БО ПП:ПЭНП=80:20, сферолиты не обнаружены. А другой структурный параметр, т.е. степень кристалличности, для МО образцов композиций до 2 масс.% СКЭП уменьшается, а дальнейшим увеличением содержания СКЭП в композициях степень кристалличности увеличивается. Однако, как следует из таблицы, для БО образцов композиции степень кристалличности до 3 масс.% СКЭП практически не изменяется, а затем с увеличением содержания СКЭП, как в случае МО, увеличивается. Увеличение механической прочности σ МО композиции ПП:ПЭНП=80:20 до 2 масс.% СКЭП. можно объяснить

следующим образом. По-видимому, с одной стороны этилен - пропиленовый эластомер выступает в роли структурообразователя, затрудняющего рост сферолитов в полимерных композициях ПП:ПЭНП=80:20. При увеличении содержания эластомера в МО образцах композиции ПП:ПЭНП+СКЭП размер сферолитов по сравнению с

размером сферолитов исходной композиции ПП:ПЭНП=80:20 уменьшается (таблица). С другой стороны, эластомер СКЭП, преимущественно располагаясь в межсферолитном пространстве, препятствует образованию микротрещин, трещин и микропустот, которые играют определенную роль в процессе механического разрушения. Все это

Таблица

Композиция + СКЭП в масс. %	Режим получения образцов (охл.)	Размер сферолитов, мкм	Степень кристал. К, %
ПП:ПЭНП=80:20	Медл.	80-100	65
	Быстр.	не набл.	38
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+1	Медл.	70-75	62
	Быстр.	не набл.	38
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+2	Медл.	60-68	60
	Быстр.	не набл.	39
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+3	Медл.	48-55	62
	Быстр.	не набл.	40
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+5	Медл.	40-50	68
	Быстр.	не набл.	44
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+8	Медл.	25-35	74
	Быстр.	не набл.	49
ПП:ПЭНП+СКЭП=80:20+12	Медл.	12-20'	78
	Быстр.	не набл.	54

приводит к увеличению однородности сферолитной пленки и тем самым способствует возрастанию σ . Это вероятно, обусловлено тем, что СКЭП по термодинамическим параметрам близко к ПП, в связи с чем межфазные границы в полимерных композициях ПП:ПЭНП+СКЭП содержат значительно меньше дефектов. Однако, увеличение содержания (после 2 масс.%) СКЭП в МО образцах композиции должно привести к уменьшению σ , что и наблюдается в эксперименте. Причиной уменьшения σ при больших содержаниях СКЭП, является ухудшение однородности образцов. А это связано, прежде всего, с увеличением размера дисперсной фазы рассматриваемых гетерогенных полимерных композиций [13]. Кроме того, уменьшение σ полимерных композиций ПП:ПЭНП=80:20 с высоким содержанием СКЭП может быть связано и с тем, что значение σ СКЭП значительно меньше, чем σ ПП [5].

Как указано в таблице, в БО образцах композиций ПП:ПЭНП=80:20 и ПП:ПЭНП+СКЭП сферолиты не на-

блюдались, это дает основание связать изменение механической прочности БО образцов с изменением степени кристалличности. Неизменность механической прочности БО образцов композиции ПП:ПЭНП=80:20 до содержания 3 масс.% СКЭП, обусловлена практически стабильностью степени кристалличности. Однако, с дальнейшим увеличением содержания СКЭП в БО образцах как и в МО образцах композиции, степень кристалличности увеличивается, по этой же причине величина σ резко падает как у БО, так и у МО образцов композиции ПП:ПЭНП+СКЭП.

Таким образом, основной причиной изменения механической прочности композиции ПП-ПЭНП в зависимости от содержания СКЭП, является изменение ее физической структуры, т.е. изменение размеров сферолитов и степень кристалличности в полимерных композициях в зависимости от содержания синтетического каучука этилен - пропиленового эластомера.

- [1] В.П. Соломко. Наполнение кристаллизирующихся полимеров, Киев, Наумова думка, 1980, с.253.
- [2] В.П. Скворцов, П.П. Шерстнев, И.С. Бондаренко. Механика композитных материалов, 1997, №2, с.326-330.
- [3] А.М. Маггеррамов, В.Г. Никольский, Н.А. Миронов, М.А. Багиров, А.Э. Чеботаревский. Высокомолекулярное соединение, 1981, т.А23, № 97, с. 1576-1580.
- [4] Е.В. Рудман, В.М. Капылов, В.В. Киреев. Пластические массы, 1998, №1, с.17-21.
- [5] Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия., 1977, т.3, с.1021.
- [6] С.А. Абасов, Ш.В. Мамедов, В.А. Алекперов, Т.М. Велиев, Fizika, 1995. с.1, №1, с. 50-55.
- [7] Т.М. Велиев, М.Дж. Зеиналова, С.А. Абасов, И.К. Алиева, С.Ш. Бедирханова. Fizika 1999, с.5, № 4, с. 55-58.
- [8] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Изд.Наук, М.:1974, с. 560.
- [9] А.И. Слуцкер, Т.М. Велиев, И.К. Алиева, С.А. Абасов. ФТТ, 1989, т.31, №12, с.120-125.
- [10] A.I. Slutsker, T.M. Veliev, I.K. Alieva, S.A. Abasov Macromol. Chem. Macromol. Sump. 1991, v.41, p.109-118.
- [11] А.Я. Метра, А.В. Путанс. Механика композитных материалов, 1998, №4, с.672-675.
- [12] М.А. Уартыков, К.А. Вылегжанина. Рентгенография полимеров, Л.: ХИМИЯ, 1972, с.96.
- [13] E.G. Howard, R.D. Lipscomb. Ing. Eng. Chem.: Prod. Res. Dev, 1994, v.20, №1, p.421-427.

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

ETİLEN-PROPİLEN ELASTOMERİ İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ POLİPROPİLEN-AŞAĞI SIXLIQLI POLİETİLEN KOMPOZİSİYASININ MEXANİKİ MÖHKƏMLİYİ

Komponentləri 80:20 kütlə% nisbətində olan polipropilen-aşağı sıxlıqlı polietilen (PP-ASPE) kompozisiyasının mexaniki möhkəmliyinin (σ) və fiziki quruluşunun etilen-propilen elastomerinin sintetik kauçukunun (EPSK-60) miqdarından asılılığı öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, PP-ASPE kompozisiyasının mexaniki möhkəmliyinin EPSK-nın miqdarından asılı olaraq dəyişməsinin əsas səbəbi polimer kompozisiyasının fiziki quruluşunun, yəni sferolitlərin ölçülərinin və kristallaşma dərəcəsinin dəyişməsidir.

T.M. Veliev, M.G. Zeynalova, S.A. Abasov, I.K. Aliyeva, S.Sh. Bedirhanova

MECHANICAL STRENGTH OF POLYPROPYLENE- POLYETHYLENE OF LOW DENSITY COMPOSITION MODIFIED BY ETHYLENE-PROPYLENE ELASTOMER

There have been studied dependences of mechanical strength (σ) and physical structure of polypropylene-polyethylene of low density (PP-PELD) composition at component relation 80:20 mass.% on content of synthetic rubber ethylene-propylene (SREP-60) elastomer. It is shown that the main reason of σ change of composition PP-PELD of SREP content is the change of physical structure of polymer composition, i.e, change of spherulite sizes and crystallinity degree in polymer composition.

Дата поступления: 18.04.00

Редактор: М.К. Керимов