УДК 678.027.678.033.01

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ДЕФЕКТНОСТЬ СТРУКТУРЫ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Фатоев И. И.
Бухарский государственный технический университет
Фозилов С. Ф.
Бухарский государственный технический университет
Касимов А.С.
Бухарский государственный технический университет

Аннотация. В работе рассматривается вопросы влияния кристаллизации на степень кристалличности, дефектность структуры и прочность наполненного полиэтилена. Установлено, что чем выше содержания наполнителя, тем выше дефектность структуры, а следовательно, ниже прочность при разрыве и выше диффузионные свойства полимерных композиций.

Ключевые слова: наполнитель, прочность, дефектность, степени кристалличности, диффузионные свойства, скорость кристаллизации, межфазный слой, полимерная матрица.

Abstract. The paper deals with the influence of crystallization on the degree of crystallinity, structure defectiveness and strength of filled polyethylene. It was found that the higher the filler content, the higher the defectiveness of the structure, and, consequently, the lower the tensile strength and the higher the diffusion properties of polymer composites.

Key words: filler, strength, defectiveness, degrees of crystallinity, diffusion properties, crystallization rate, interfacial layer, polymer matrix.

Аннотация. Мақолода тўлдирилган полиэтиленнинг кристаллик даражасига, тузилмасининг нуқсондорлигига ва мустаҳкамлигига кристалланишнинг таъсири муҳокама қилинган. Полимер таркибида тўлдиргич миқдори ошган сари, тузилмасининг нуқсондорлик даражаси ошиб, чўзилишда мустаҳкамлиги пасаяди, диффузион хоссалари эса ошади.

Таянч иборалар: тўлдиргич, мустаҳкамлик, нуқсондорлик, кристаллик даражаси, диффузион хоссалар, кристалланиш тезлиги, фазалараро қатлам, полимер матрица.

Введение

Известно [1], что во многих случаях при интерпретации экспериментальных данных, полученных при исследовании структуры и свойств наполненных полимеров активная роль отводится селективному влиянию поверхности наполнителя на процессы, протекающие в межфазном слое. При этом не учитывается такой важный фактор как дефектность

ISSN 3030-3907

структуры, возникающая в объеме полимерной композиции в процессе ее переработки в изделия, хотя хорошо известно [1], что введение высокодисперсного наполнителя в полимерную матрицу приводит к возникновению в ней дополнительной структурно-механической неоднородности, обусловленной формированием рыхлоупакованных межфазных слоев полимера с ограниченной подвижностью. Более того, для оценки дефектности структуры полимерных материалов используют [2] одну количественную макроскопическую характеристику-степень кристалличности, что явно недостаточно для столь различных микроскопических дефектов и особенно дефектов трехмерного состояния, т.е. вопрос дефектности структуры «спрятан» [3] в понятие кристалличности. Тем не менее в качестве первичной оценки особенностей структуры полимера, а также при сравнительных испытаниях одного и того же полимера с различной предысторией эта характеристика может быть в ряде случаев полезным показателем, связанным со свойствами полимера [4].

Нам представляется, что основными структурными параметрами, ответственными за эксплуатационные, прежде всего, деформационно-прочностные и диффузионно-сорбционные свойства дисперсно-наполненных кристаллизующихся полимеров, является плотность упаковки, дефектность структуры и степень кристалличности. Эти показатели непосредственно связаны со способами приготовления полимерных композиций, методами их переработки и являются показателями, чувствительными к изменению условий получения изделий.

В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального исследования структуры и прочностных свойств полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), наполненных высокодисперсными частицами минеральных наполнителей (кальцита ($CaCO_3$), каолина, графита) с дисперсностью 7-10 мкм.

Содержание наполнителя в полимерной матрице составляло 5, 20, 35 и 50 мас.%. Полимерные композиции получали в виде гранул методом активации поверхности наполнителей при механическом помоле. Образцы для испытаний получали в виде двухсторонних лопаток с размерами 80x5x3 мм (ГОСТ 11262-80, тип 5) литьем под давлением в соответствии с традиционной технологии. Разрушающее напряжение образцов при растяжении изучали на разрывной машине «Instron TM-M» при скорости подвижного зажима равной 5 мм/мин.

Плотность образцов определили методом гидростатического взвешивания в водно-спиртовом растворе. Объемное содержание дефектов и

ISSN 3030-3907

степень кристалличности дисперсно-наполненных полимерных материалов рассчитывали по соотношениям, предложенным в работе [5].

Полученные данные представлены на рисунке. Установлено, что исследованные полимерные композиции, содержащие кальцит, каолин и графит представляют собой сложные гетерогенные полимерные системы, структура и свойства которых определятся соотношением компонентов в композиции. Это связано, прежде всего, с неравномерным распределением частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы и неравновесной кристаллизацией расплава в различных сечениях холодной формы.

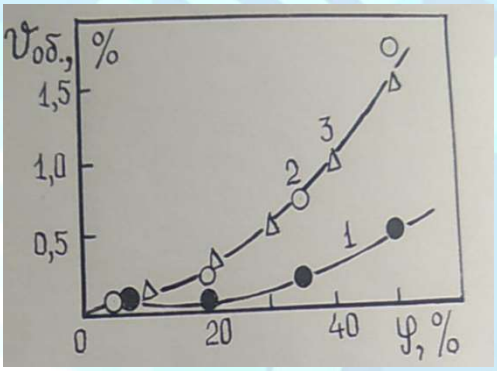


Рисунок. Зависимость объемного содержания дефектов в наполненных пленках ПЭВП от содержания графита (1), каолина (2) и кальцита (3).

Установлено, что наименьшей дефектностью, оцениваемой по аддитивному значению плотности, обладает композиции, содержащие графит. При относительно низких содержаниях наполнителя (5 мас.%) из-за достаточной адгезии между компонентами дефектность структуры имеет минимальные значения и прочностные показатели композиции увеличиваются [6].

По объемному содержанию дефектов исследованные полимерные композиции можно расположить в ряд: композиции, содержащие каолин-кальцит-графит. В обратном направлении наблюдается увеличение растягивающего напряжения при разрыве [6].

Экспериментально установлено, что чем выше содержания наполнителя в полимерной матрице, тем выше плотность наполненного полимера, объемное содержание дефектов и степень кристалличности. Наблюдаемые экспериментальные закономерности объясняются следующими образом.

Реальная прочность дисперсно-наполненных полимерных материалов, как и других твердых тел, обусловливается дефектами, реально существующими или образующимися и развивающимися в теле с приложением нагрузки. Наиболее благоприятными местами (областями) для развития трещин разрушения у наполненных кристаллизующихся полимеров

ISSN 3030-3907

являются аморфные области, т.к. введенные наполнители распределяются именно в неупорядоченных (аморфных) областях и полимерные цепи в этих областях становятся наиболее напряженными [5].

Следует особо отметить, что поверхность реальных твердых наполнителей никогда не бывает идеально гладкой плоскостью, а покрыта многочисленными неровностями с размерами от нескольких межатомных расстояний до десятков микрон. Разнообразные шероховатости, поры, микротрещины, неоднородности химического состава и локальные деформации оказывают сильное влияние на смачивание твердой поверхности наполнителя полимерным расплавом. В ряде случаев даже крайне незначительные примеси на поверхности наполнителя могут изменить характер смачивания и скорость кристаллизации. Царапины, параллельные направлению течения расплава, могут ускорять растекание, тогда как поперечные царапины вызывают его замедление. При увеличении коэффициента шероховатости скорость растекания уменьшается.

Введенные в кристаллизующихся полимеры высокодисперсные частицы наполнителя (туфа, кальцита, каолина, талька, графита, цеолита) распределяются в аморфной фазе полимера и оказывают негативное влияние на подвижность макромолекул лишь этой фазы и тем самым уменьшают усадку и появлением в нем внутренних напряжений. Поверхность частиц кальцита ($CaCO_3$) может являться зародышем кристаллизации полиэтилена (ПЭ), причем различные участки поверхности наполнителя обладают различными зародышевым действием [6]. При введении наполнителя снижается степень кристалличности ПЭ и в тем большей степени, чем ниже молекулярная масса полимера и выше содержания наполнителя [7]. Предполагается, что частицы наполнителя влияют на кристаллическую структуру ПЭ разными путями – как вследствие возникновения механических напряжений на межфазной границе, так и по механизму эпитаксиальной кристаллизации.

Обычно при введении высокодисперсных наполнителей кристаллизация полимеров ускоряется [8]. Это объясняется тем, что частицы наполнителя служат центрами образования зародышей кристаллизации. Наличие ориентации кристаллических образований на границе с частицами активного наполнителя и причина образования таких ориентированных областей заключается в высокой плотности зародышей кристаллизации на поверхности раздела [9], из которых одновременно растет большое количество поликристаллов. В результате рост этих поликристаллов оказывается возможным только в направлении, перпендикулярном

ISSN 3030-3907

поверхности раздела. Действие наполнителя на кристаллизацию аналогично созданию дополнительного напряжения, в поле которого протекает ориентированная кристаллизация.

При высоких степенях наполнения (≥ 20 мас.%) кристаллизация будет замедляться, что согласуется с данными, полученными для полипропилена, и может быть связано с ингибированием роста кристаллов на поверхности с высокой энергией, т.е. с большой концентрацией зародышей кристаллизации [10].

Особенностью кристаллизующихся полимеров (полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), поливинилхлорида (ПВХ), полиамида (ПА) и др.) является неполнота кристаллизации. Физической причиной, препятствующей полной кристаллизации полимерного вещества, является наличие устойчивого беспорядка в расположении полимерных цепей. «Кристалличность», т.е. содержание кристаллического вещества в таких полимерах варьирует, как правило, в широком интервале (от 20 до 80 %) и может обратимо изменяться с температурой и, по-видимому, с давлением. Неполнота кристаллизации означает, что в индивидуальном гомополимере в некотором интервале температур и давлений существуют две фазы: кристаллическая и аморфная.

Следует особо отметить, что наполнители разной природы (в данном случае кальцит, каолин, графит, цеолит, туф) могут по-разному распределяться в объеме полимерной матрицы и влиять на его структуру [9]. Так, частицы высокодисперсного наполнителя может быть центром сферолита, а также вытесняться при кристаллизации в межсферолитные неупорядоченные области и располагаться в основном по границам сферолитов, в местах дефектов. Высокодисперсные наполнители, размеры которых велики по сравнению с диаметром ядра сферолита, не могут быть центрами сферолитов. В этом случае влияние на зародышебразование оказывает сама поверхность частиц.

Установлено что высоконаполненные кристаллизующиеся полимеры обладают разрыхленной сферолитной структурой и содержать агрегаты из частиц наполнителя. Введение в полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) небольших количеств наполнителя (до 20 мас.%) способствует образованию более совершенных структур. Дальнейшее увеличение его концентрации снижает степень совершенства надмолекулярных структур. Поскольку наполнитель имеет тенденцию распределяться именно в неупорядоченных аморфных фазах то там создается повышенная по сравнению с остальным объемом концентрация наполнителя.

ISSN 3030-3907

Поверхности наполнителя, не смачиваемые полимером, могут препятствовать кристаллизацию и приводит к дефектности структуры [7]. Увеличение поверхностной энергии наполнителя, увеличивая скорость зародышеобразования, приводит к подавлению роста кристаллов.

Следует отметить, что для полимеров характерны не только малые размеры кристаллических областей, но и их дефектность, т.е. отклонения от правильного трехмерного порядка внутри кристаллов. Основная особенность кристаллического состояния полимеров, которая четко фиксируется на рентгенограммах, заключается в том, что полимер никогда не бывает полностью закристаллизован [8]. Большая роль дефектов в аморфно-кристаллических полимерах связана с тем, что кристаллизация полимеров идет, как правило, в условиях, далеких от равновесных, чем это происходит при кристаллизации низкомолекулярных веществ. Вследствие полидисперсности полимера и нерегулярности его цепей возможен набор кристаллов разной дефектности, что и приводит к существенному снижению прочности [9]. При рассмотрении влияния условий кристаллизации на морфологию, а морфологии – на физико-механические и физико-химические свойства полимеров иногда используются представлениями о дефектах, рассматривая даже не связанную с монокристаллами аморфную часть как макродефекты.

В зависимости от условий кристаллизации и типа полимера доля аморфной фазы может колебаться в широких пределах. Например, для ПЭ и ПП доля аморфной фазы составляет 20-40 %.

Таким образом, в реальных наполненных полимерных композициях наблюдаются отступления от идеального смешения, связанные с адсорбцией участков макромолекул полимера на поверхности дисперсных частиц с образованием граничного слоя, изменениями условий кристаллизации и упаковки молекул в расплаве, а также неполным смачиванием поверхности дисперсной фазы [10]. Чем выше содержания наполнителя, тем выше дефектность структуры, а следовательно, ниже прочность при разрыве и выше диффузионные свойства полимерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. // М.:Химия, 1977. - 304 с.

2. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы.//Пер. с англ. Под ред. С.Я.Френкеля. Л.:Химия, 1968. - 552с.

ISSN 3030-3907

3. Манин В.Н., Громов А.Н., Григорьев В.П./Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов.//Л.:Химия, 1986. - 184с.

4. Чалых А.Е., Злобин В.Б./Современные представления о диффузии в полимерных системах.//Успехи химии, 1988. Т.37. Вып.6. С.903-928.

5. Липатов Ю.С.Физико-химические основы наполнения полимеров. М.:Химия, 1991. - 261с.

6. Chacko V.P., Karasz F.E., Farris R.J. Thomas E.L. /Morphologi of $CaCO_3$-filled polyethelenes. // J.Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1982. V.20. No. 12. PP.2137-2155.

7. Фатоев И.И., Громов А.Н., Назаров В.Г., Кондратов А.П., Манин В.Н. /Влияние дисперсных наполнителей на структуру и свойства ПЭВП. //Пластические массы, 1991. №11. С.32-35.

8. Бухина М.Ф. /Кристаллизация каучуков и резин. //М.:Химия, 1973.- 240 с.

9. Каргин В.А., Соголова Т.И., Шапошникова Т.К. / О зародышевом механизме действия твердых частиц в кристаллизующихся полимерах. //Высокомолек. соед. 1965. Т.7. №3. С.385-390.

10. Малинский Ю.М., Эпельбаум И.В., Титова Н.М., Каргин В.А./ Особенности структурообразования в тонких полимерных пленках.// Высокомолек. соед. Серия А, 1968. Т.10. №4. С.786-798.

ISSN 3030-3907