УДК 678.06.033.019

МЕХАНИЗМ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МИКРООБЪЕМАХ ЛИТЬЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

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

Abstract. The paper proposes a mechanism of relaxation processes in microvolumes of molded products made of high-density polyethylene highly filled with finely dispersed particles of calcite, kaolin, and tuff. The causes of brittle rupture, decreased tensile strength, increased diffusion coefficient of low-molecular substances in highly filled polymer composite materials, and uneven tensile strength along the length of molded samples are analyzed.

Key words. Strength, density, degree of crystallinity, defectiveness, calcite, kaolin, tuff, structural macroheterogeneity, components, destructive tensile stress, relative elongation at break, sprue, polyethylene, molded samples, injection molding, homogeneity, highly filled polyethylene.

Аннотация. В работе предлагается механизм релаксационных процессов и микрообъёмах литьевых изделий из высоконаполненного высокодисперсными частицами кальцита, каолина и туфа полиэтилена высокой плотности. Анализируется причины хрупкого разрыва, снижения прочности при растяжении, увеличение коэффициента дифузии низкомолекулярных веществ в высоконаполненных полимерных композиционных материалах и неодиноковая прочность по длине литьевых образцов при растяжении.

Ключевые слова. Прочность, плотность, степень кристалличности, дефектность, кальцит, каолин, туф, структурная макронеоднородность, компоноры, разрушающая напряжения при растяжении, относительное удлинение при разрыве, литник, полиэтилен, литьевые образцы, литье под давление, однородность, высоконаполненный полиэтилен.

Annotasiya. Maqolada yuqori dispersli kalsit, kaolin va tuf zarrachalari bilan yuqori darajada to‘ldirilgan zichligi yuqori polietilendan olingan quyma buyumlardagi mikrohajmlarda kechadigan relaksasion jarayonlar mexanizmi taklif etilgan. Mo‘rt parchalanish, cho‘zilishda mustahkamlikning pasayishi, yuqori

ISSN 3030-3907

darajada to‘ldirilgan polimer kompozision materiallarda quyimolekulyar moddalarning diffuziya koeffisientining ortib borishi va cho‘zilishda quyma namunalarning uzunligiga mustahkamlikning turlicha bo‘lishi sabablari tahlil qilingan.

Kalit so‘zlar. Mustahkamlik, zichlik, kristallik darajasi, nuqsondorlik, kalsit, kaolin, tuf, tuzilma makrobirjinslimaslik, komponorlar, cho‘zilishda parchalanish kuchlanishi, cho‘zilishda nisbiy parchalanish deformasiyasi, jo‘yak, polietilen, quyma namunalar, bosim ostida quyish, birjinslik, yuqori darajada to‘ldirilgan polietilen.

Введение

Высокодисперсных минеральных наполнителей в полимеры, помимо улучшения ряда эксплуатационных свойств (плотности, жесткости, твердости, прочности и т.д.), приводит к сильному снижению деформационных характеристик полимера [1]. При этом материал становится хрупким. Хрупкость материала приводит к опасному хрупкому разрушению. Поэтому несомненный научный и практический интерес представляет исследование дефектности структуры в зависимости от природы и содержания наполнителя, а также способов переработки полимерных композиций в изделия. Между тем важность этой проблемы связана не только с постановкой общей задачи о взаимодействии полимерной матрицы с высокодисперсными наполнителями, но и применением изделий из полимерных композиционных материалов в промышленности.

Следует отметить, что свойства полимеров, сформированных на химически инертных поверхностях наполнителя, отличаются от свойств в объеме [1]. Степень изменения свойств и структуры полимера в граничном слое зависит от химической природы полимера и наполнителя, формы и содержания, среднего размера, ее распределения в объеме полимерной матрицы, условий формирования межфазного слоя, а также структурно-механической неоднородности межфазной границы. Однако при интерпретации экспериментальных данных активная роль отводится селективному влиянию поверхности на процессы, протекающие в межфазном слое. При этом не учитывается такой важный фактор как дефектность 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

ISSN 3030-3907

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.

Объектами исследования служили композиционные материалы на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки 20908-040 (ГОСТ 16338-77) с показателем текучести расплава 4,9 г/10 мин и плотностью 0,945 г/см^3. В качестве наполнителей использовали туф, кальцит ($CaCO_3$) и каолин в количестве 35 и 50мас.%. Дисперсность наполнителей составляла 7-10 мкм. Полимерные композиции получали в виде гранул методом активации поверхности наполнителей при механическом помоле. Образцы для испытаний получали в виде двухсторонних лопаток с размерами 80х5х3 мм (ГОСТ 11262-80, тип 5) литьем под давлением в соответствии с технологическими режимами, рекомендованными ТУ 6-05-111-293-84. Плотность образцов определили методом гидростатического взвешивания в водно-спиртовом растворе. Каждая точка на прямых зависимости плотности от длины образца (рис. а) является результатом усреднения параллельных измерений более десяты стандартных образцов, точность измерения не превышает 0,1 %. Структуру срезов толщиной 100-150 мкм, полученных на микротоме от поперечного сечения образца со стороны литника и с противоположной стороны, изучали в проходящем свете с помощью микроскопа МБИ-6. Объемное содержание дефектов и степень кристалличности дисперсно-наполненных полимерных материалов рассчитывали по соотношениям, предложенным в работе [5].

ISSN 3030-3907

Полученные данные представлены на рисунке. Установлено, что исследованные полимерные композиции, содержащие кальцит, каолин и туф представляют собой гетерогенные полимерные системы, структура и свойства которых определятся соотношением компонентов в композиции. Это подтверждается экспериментальными данными распределения плотности по длине рабочего участка стандартного литьевого образца (рис. а). По ступенчатому расположению точек на прямых и характеру изменения плотности, дефектности (рис. б) и степени кристалличности (рис. в) видно, что полимерные композиции имеют сложную структуру. Это, прежде всего, связано с неравномерным распределением частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы и неравновесной кристаллизацией расплава в различных сечениях холодной формы.

ISSN 3030-3907

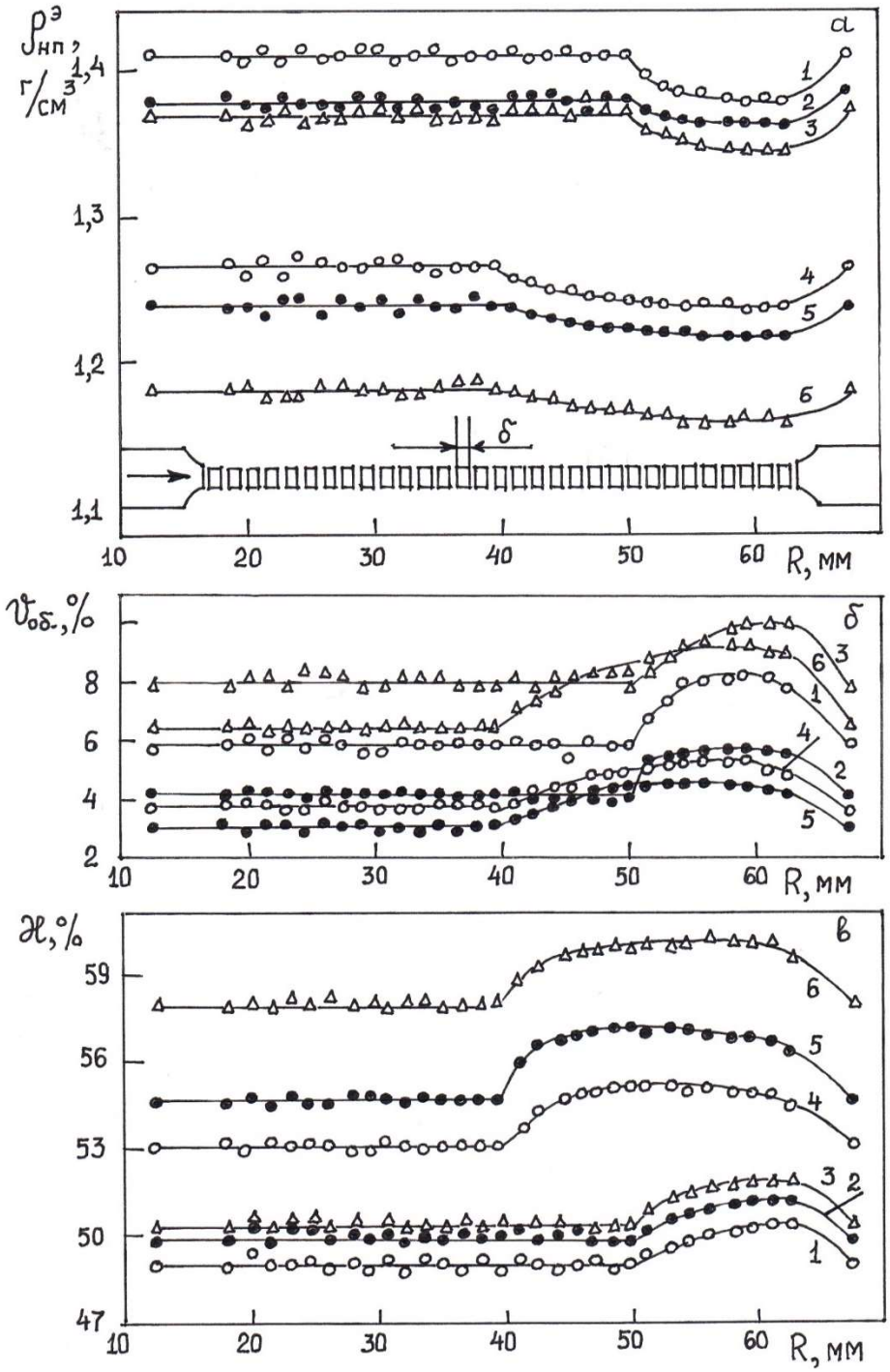


Рисунок. Зависимости плотности (а), дефектности (б) и степени кристалличности (в) дисперсно – наполненного ПЭВП, содержавшего 50 % кальцита (1), 50 % туфа (2), 50 % каолина (3), 35 % кальцита (4), 35 % туфа (5) и 35 % каолина (6) от длины рабочего участка литьевого стандартного образца. Стрелкой показана направление литья.

ISSN 3030-3907

Установлено, что наименьшей дефектностью, оцениваемой по аддитивному значению плотности, обладает композиции, содержащие 35 % наполнителя. При относительно низких содержаниях наполнителя (5 мас.%) из-за достаточной адгезии между компонентами дефектность структуры имеет минимальные значения [6].

По объемному содержанию дефектов исследованные полимерные композиции можно расположить в ряд: композиции, содержащие каолин-кальцит-туф-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 (рисунок). Однако эти показатели существенно зависят от длины рабочего участка стандартного литьевого образца. Видно, что чем дальше от литника (особенно на противоположной стороне от литника), плотность образцов ниже, чем на расстояниях, ближе к литнику (рис. а). Причем наблюдаемое явление характерно для всех исследованных полимерных композиций. Если для наполненного ПЭВП, содержащего 50 % наполнителя снижение плотности наблюдается на расстояниях 50 мм от литника (точнее в противоположной сороне от литника), то при относительно низких содержаниях наполнителя снижение плотности происходит со средины рабочей части литьевого образца. Более того, при незначительном снижении плотности (всего лишь на 0,06 г/см^3), наблюдаемое на противоположной стороне от литника (рис. а), объемное содержание дефектов увеличивается более чем в два раза (рис. б) и степень кристалличности увеличивается на 2,0 % (рис. в).

На внешней поверхности образцов, содержащие более 35 % наполнителя обнаружено наличие отдельных частиц наполнителя, неупорядоченные их скопление и агрегаты, появляющиеся вследствие неполного смачивания поверхности наполнителя расплавом полимера. Это свидетельствует о недостаточной прочности связи макромолекул полимера с частицами высокодисперсного наполнителя, что приводит к сильному снижению деформационно-прочностных показателей дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов [6].

Основные причины снижения плотности, увеличение дефектности и степень кристалличности образцов, полученных от поперечного сечения стандартного литьевого образца, связаны с релаксационными процессами и технологическими факторами. Нам представляется, что правильный выбор

ISSN 3030-3907

способов получения полимерных композиций и методов их переработки во многом определяет эксплуатационные свойства изделий. Производительность перерабатывающего оборудования и качества получаемых изделий в значительной степени определяются общими закономерностями течения расплавов полимеров. Для расширения области применения полимерных композиционных материалов необходимы эффективные методы их переработки, позволяющие регулировать структуру и свойства получаемых изделий.

Физико-механические испытания полимерных композиционных материалов показали, что при активационном наполнении разрушающее напряжение при разрыве, модуль упругости при сжатии, изгибе и растяжении полиолефинов возрастают по сравнению со соответствующими показателями материалов, полученных механическим смешением полимерного порошка с частицами высокодисперсного наполнителя. На кривых зависимости относительного удлинения при разрыве (ε_p) образцов от содержания наполнителя (φ) имеется два участка [6]: первый участок обусловлен ориентационными процессами в матрице ПЭВП, а второй-микродеформациями в граничных с частицами наполнителя областях полимера. Точка перегиба на этих кривых соответствует критическому содержанию наполнителя ($\varphi_{кр}$), выше которой полимерная матрица практически теряет способность к ориентации. Установлено, что величины ε_p и $\varphi_{кр}$ существенно зависят от способов переработки полимерных композиций, содержания и природы наполнителя (кальцита, каолина, графита, туфа и цеолита). Снижение $\varphi_{кр}$ объясняется уменьшением возможности микродеформаций в граничных с частицами наполнителя областях полимера, что подтверждает результаты электронномикроскопического анализа образцов, свидетельствующие об образовании вакуолей вокруг частиц наполнителя при деформировании композиции.

Нами экспериментально установлено [6], что литьевые образцы при растяжении сильно размягчаются. Это явление обычно наблюдается в той части рабочего участка литьевого образца, где максимально удалена от литникового канала. Размягчение литьевых образцов характерно для всех исследованных полимерных композиционных материалов независимо от природы и содержания высокодисперсного наполнителя в полимерной матрице. Размягчение образца в процессе деформации является результатом перегруппировки молекул полимера на поверхности твердых частиц наполнителя [7], и снижении твердости с ростом деформации [8], а также в

ISSN 3030-3907

облегчении ориентации. При растяжении связи между полимерной матрицы и частицы наполнителя разрушаются и вокруг твердых частиц образуются вакуоли, что приводит к размягчению образца. При этом благодаря образованию дополнительной сетки процесс изменения структуры с деформацией затрудняется, так же как при увеличении межмолекулярных взаимодействий.

Размягчение образцов, происходящее под действием растягивающих напряжений, в значительной степени связано с задержкой релаксационных явлений. В результате размягчения образца, облегчается ориентация макромолекул в вершинах трещин, где деформация значительно больше средней. Действительно, нами методом нанесения меток на поверхности литьевых образцов установлено, что при растяжении только 15-17 мм от общей рабочей длины образца (50 мм) переходит в шейку, причем как процесс шейкообразования, так и разрушения начинаются в той части рабочего участка образца, который максимально удалена от литникового канала. Остальная часть рабочей длины образца (33-35 мм) практически не деформируется. Если разделить прирост длины деформированного образца не на общую начальную рабочую длину, как это делается обычно на практике, а на ту длину, которая фактически переходит в шейку, то величина ε_p увеличивается в 4-5 раз.

Следует особо отметить, что наполнители разной природы (в данном случае кальцит, каолин и туф) могут по разному распределяться в объеме полимерной матрицы и влиять на него структуру. Поскольку частицы наполнителя имеют тенденцию распределяться именно в аморфных фазах и менее упорядоченных участках полимера [9], то там создается повышенная по сравнению с остальным объемом концентрация наполнителя. Поэтому с ростом содержания наполнителя в полимерной матрице увеличивается плотность композиции (рис. а).

Для исследованных полимерных композиций характерны не только малые размеры кристаллических областей, но и их дефектность, т.е. отклонения от правильного трехмерного порядка внутри кристаллов. По существу в качестве своеобразных макродефектов структуры, можно рассматривать всю аморфную фазу закристаллизованного полимера. Процесс перестройки сферолитно-фибриллярной структуры в ориентированную фибриллярную начинается на меридиальных границах сферолитов. В этих местах образуются микроскопические шейки и микроразрывы. Кроме того, при формировании образцов из высоковязкого расплава полимера охлаждение поверхности и внутренного объема

ISSN 3030-3907

происходит неравномерно, что приводит к появлению на его поверхности микроскопических трещин и пор [10]. Явление побеления, наблюдаемое в процессе деформирования и разрушения дисперсно-наполненных полимерных материалов объясняется межчастичной фибриллизацией и образованием микротрещин в плоскостях, перпендикулярных направлению деформации и разделенных друг от друга областями сильно ориентированных и более крупных микропустот. Подобное явление аналогично трещинообразованию.

Увеличение степени кристалличности связано с уменьшением расстояния между частицами наполнителя и снижением аморфной фазы (рис. в). При этом следует учесть, что частицы наполнителя распределяются преимущественно в аморфной фазе и неупорядоченных участках полимера. Это согласуется с представлением о вытеснении сферолитами частиц наполнителя в аморфную фазу полимера в случае, если размер этих частиц значительно превосходит размер ядра зародыша сферолита [1].

Аномальное снижение плотности и увеличение дефектности литьевых образцов может быть связано с термическими коэффициентами расширения полимерной матрицы и высокодисперсного наполнителя. Полимерная матрица, у которой термический коэффициент расширения значительно выше, чем у высокодисперсного наполнителя, «обжимает» частицы, что препятствует появлению подвижности фаз на границе раздела даже при слабой адгезионной связи. Термический коэффициент расширения полимера в поверхностном слое при температурах выше и ниже температуры стеклования закономерно увеличивается с ростом удельной поверхности наполнителя. Это указывает на возникновение в тонких слоях полимера на наполнителе неплотной упаковки макромолекул и увеличение на них доли свободного объема. Другими словами, термический коэффициент расширения с ростом содержания твердых частиц наполнителя закономерно повышается [11].

Отмечают [12], что концентрация пор на поверхности ПЭ в 10 раз больше, чем в объеме. Действительно, в поверхностных слоях подвижность молекул выше, чем в объеме, что, по-видимому, способствуют образованию более пористой структуры. Все эти факторы способствуют снижению плотности и увеличению дефектности структуры литьевых полимерных изделий.

Существенная структурная макронеоднородность литьевых изделий из компоноров можно обнаружить не только при стандартных механических испытаниях, но и методом набухания микрообразцов в физически активных

ISSN 3030-3907

жидких средах [13]. Установлено [14], что практически все стандартные литьевые образцы, испытываемые на прочность при одноосном растяжении разрушаются в той части рабочего участка, которая максимально удалена от литникового канала. Причем наблюдаемое явление не зависит от природы полимера и высокодисперсного наполнителя, а также от ее содержание в полимерной матрице. Более того, предварительная термообработка готовых литьевых изделий из компоноров в воздушной среде или в неабсорбируемых жидкостях при температурах, ближе к температуре плавления полимерной матрицы, не приводит к изменению места очагов разрушения. Локализация места разрушения литьевых образцов указывает не одну из причин существующей неоднородности-наличие внутренних напряжений, возникающих при течении высоковязкого остывающего расплава дисперсно-наполненного полимера внутри формы и «замороженных» при охлаждении образцов. 35 % каолина (6) от длины рабочего участка литьевого стандартного образца. Стрелкой показана направление литья.

Наблюдаемое явление объясняется тем, что максимальная степень ориентации достигается в зоне впрыска материала в форму, а у противоположной стенки формы она минимальная [15]. К тому же, ориентация макромолекул, происходящая, как правило, при литье под давлением, преимущественно поперек направлению движения потока полимерного расплава [16]. Продольная ориентация макромолекул возникает только в тех случаях, когда расплав протекает в очень узких каналах с сечением менее 1 мм^2. Только на первом участке изделия, находящемся непосредственно после литникового канала, макромолекулы располагаются вдоль оси потока. Кроме того, интенсивные сдвиговые воздействия на расплав полимера активизируют превращения, приводящие к изменению его молекулярно-массовых характеристик [17].Результирующее изменение этих показателей определяется соотношением реакции разрывов макромолекул и присоединения макрорадикалов при формовании изделия. Следствием специфических условий литья под давлением является различие уровней изменения молекулярно-массовых характеристик полимера в объеме полости формы. Неоднородность этих характеристик полимера в сечении изделия, перпендикулярном направлении впрыска расплава, рассмотрена в работах [15-20]. По данным ИК-спектроскопии и гель-хроматографии установлено, что низкомолекулярная фракция полимера располагается у поверхности литьевого образца. Для ненаполненного ПЭВП [17], а также компоноров [21] установлено, что пребывание материала в узле пластикации, прохождение его через литниковую систему приводит к доминированию процесса

ISSN 3030-3907

деструкции. При этом на расстояних 20 и 60 мм от литникового канала величина M_ω составляет $201 \cdot 10^3$ и $140 \cdot 10^3$, соответственно.

Таким образом, плотность упаковки макромолекул, дефектность структуры и степень кристалличности литьевых изделий из компоноров тесна связана с релаксационными процессами, неоднородностью молекулярно-массовых характеристик полимерной матрицы и неравномерностью распределения частиц наполнителя в морфологических зонах изделия и может быть объяснена различием условий формования материала в сечении формы.

Литература

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

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

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. Варкалис А.Ю., Брантс И.П., Яунроманс И.И., Метра А.Я./Свойства и структура наполненных композиций полиолефинов.//Пластические массы, 1985. №2. С.37-39.

6. 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.

7. Малинский Ю.М. /О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурирования в пристенных слоях полимера.//Успехи химии, 1970. Т.39. Вып.8. С.1511-1535.

8. Зуев Ю.С./Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации.//М.:Химия, 1980. 288с.

9. Соломко В.П. /Наполненные кристаллизующиеся полимеры.//Киев.:Наукова думка, 1980. 262с.

10. Гуль В.Е., Задоя М.А./Влияние ориентации подложки на адгезионную прочность полимерных соединений.//Высокомолекулярные соединения. Серия А, 1976. Т.18. №9. С.2000-2003.

11. Липатов Ю.С., Фабуляк Ф.Г., Сергеева Л.М./Определение величины свободного объема при температуре стеклования из данных по временам объемной релаксации.//Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 1968. Т.10. №7. С.527-529.

ISSN 3030-3907

12. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д./Изучение пористости полимеров методом ИК-спектроскопии.//Высокомолекулярные соединения. Серия Б,2000. Т.42. №6. С.1081-1088.

13. Фатоев И.И., Кондратов А.П./Дефектность структуры литьевых полимерных изделий.//Научный вестник Бухарского госуниверситета, 2001. №4. С.53-57.

14. Манин В.Н., Фатоев И.И., Патрикеев Г.А., Кондратов А.П./Оценка макронеоднородности норпластов методом краевого надреза.//Пластические массы, 1985. №9. С.36-38.

15. Морозова С.П., Фридман М.Л., Абрамов В.В., Симонов-Емельянов И.Д., Зинченко С.А. /Ориентационные эффекты и структура литьевых изделий из полиолефинов. //Пластические массы, 1979. №9. С.39-42.

16. Натов М.А., Мицулов А.И. /О надмолекулярной структуре полимерных изделий.//Высокомолекулярные соединения. Серия А, 1983. Т.25. №6. С.1140-1148.

17. Акутин М.С., Абрамов В.В., Сойреф Д.А., Валиотти Н.Н., Паверман Н.Г./Молекулярно-массовые характеристики ПЭНД при литье под давлением.//Пластические массы, 1984. №12. С.29-30.

18. Будтов В.П., Лопатин А.К., Тихонова Г.П./Механизм релаксационных процессов в микрообъемах литьевых изделий из полиэтилена высокой плотности.//Высокомолекулярные соединения. Серия А, 1985.Т.27. №1. С.144-155.

19. Тихонова Г.П., Шехтмейстер И.Э., Гольденберг А.Л., Леоско Е.А. /Влияние молекулярных характеристик на структуру литьевых изделий из ПЭНД. //Пластические массы, 1981. №10. С.39-40.

20. Калинчев Э.Л., Кацевман М.М./Современные проблемы химии и химической промышленности. //М.:НИИТЭХИМ, 1976. Вып.10(35). 73с.

21. Фатоев И.И., Назаров Д., Ситамов С./Влияние многократной переработки на свойства высоконаполненного ПЭВП.//Пластические массы, 1991. №7. С.40-41.

ISSN 3030-3907