

ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОУСАДКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. В. Козлов, В. А. Белошенко, В. Н. Варюхин, М. А. Газаев

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, 340114 Донецк

С использованием представлений фрактального анализа рассмотрена взаимосвязь величины термоусадки со структурными параметрами экструдированного в твердом состоянии полиэтилена и поляризационно наполненных композиций на его основе. Показано, что термоусадка контролируется фрактальной размерностью структуры полимеров и степенью вытяжки молекулярной цепи.

Исследование термоусадочных характеристик дает ценную информацию о структурных перестройках, вызываемых процессами ориентации в полимерах [1]. Однако в большинстве работ, посвященных этому вопросу, изучаются качественные закономерности данных процессов. В последние годы для количественного описания соотношения структуры и свойств полимеров успешно привлекаются представления фрактального анализа [2]. Указанный подход использован нами для выяснения связи термоусадки со структурными параметрами образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полимеризационно наполненных композиций на его основе, ориентированных экструзией в твердом состоянии [3]. Способ переработки [3], совмещающий процессы монолитизации порошковой заготовки и ее ориентационной вытяжки, дает возможность достигать у получаемых изделий высоких значений жесткости и прочности [4].

В наших экспериментах использованы СВМПЭ с молекулярной массой $\sim 10^6$ и полимеризационно наполненные композиции СВМПЭ-А1, СВМПЭ-боксит. Размер частиц наполнителей ~ 10 мкм, содержание (по массе) соответственно 70 и 45 %.

Образцы для испытаний изготавливали методом твердофазной экструзии по схеме [4]: предварительное компактирование порошковой заготовки в цилиндрической пресс-форме — свободный нагрев скомпактированной заготовки до температуры 403 К (СВМПЭ) или 393 К (композиции на основе СВМПЭ) — экструзия с использованием контейнера высокого давления через фильеру, нагретую до этих же температур. Продавливание полимерной заготовки при указанных температурах через фильеру с отверстием меньшего, чем у заготовки, диаметра обеспечивало получение монолитных образцов с характерной анизотропной структурой, ориентированной вдоль оси экструзии [5]. Экструзионную степень вытяжки изменяли за счет использования фильер различного диаметра и рассчитывали по формуле $\lambda = d_3^2/d_ф^2$ (d_3 и $d_ф$ — диаметр заготовки и калибрующего пояска фильеры). Для сравнения испытывали образцы, полученные прессованием (температура прессования 433 К, давление 100 МПа).

Термическую усадку изучали на экструдатах цилиндрической формы диаметром $5 \div 12$ мм и длиной 15 мм после нагревания их в глицерине с выдержкой при каждой температуре испытаний в течение 15 мин. Поскольку при нагревании таких ориентированных полимерных образцов происходит одновременно уменьшение их длины и увеличение диаметра (восстановление формы, предшествующей экструзии), в качестве параметра, отражающего процесс усадки, использовали $\psi = (d_2 - d_1)/d_2$ (d_1 и d_2 — диаметр экструдата до и после выдержки при заданной температуре).

Механические свойства измеряли при трехточечном изгибе на образцах цилиндрической формы диаметром 4,5 мм и рабочей длиной 30 мм. Испытания выполняли при температуре 293 К и максимальной скорости деформации $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Количество образцов, использованных для определения термоусадки или механических свойств, составляло не менее пяти для каждого из выбранных значений λ . При этом разброс значений деформационно-прочностных характеристик и величины ψ не превышал 10 %.

В [6] рассмотрена упругость коллоидных агрегатов в рамках фрактальных моделей и введены два характерных масштаба длины для структуры (a_T и ξ) в предположении, что структура не меняется при масштабах, меньших a_T , а при масштабах, больших ξ , коллоидные агрегаты являются однородными. Эти предположения позволили получить соотношение, определяющее связь между линейной усадкой ψ и структурными параметрами полимера после процесса гелеобразования:

$$\psi = (\xi/a_T)^{(d'_f - d_f)/d'_f} \quad (1)$$

(d_f и d'_f — фрактальные размерности структуры полимера до и после гелеобразования). Как известно [7], для реальных фракталов, в отличие от математических, существуют два естественных предельных масштаба длины (в модели [6] им соответствуют a_T и ξ). Нижний предел связан с конечным размером структурных элементов, а верхний — с неравномерным стремлением к пределу d_f как функции линейного масштаба. Для полимеров экспериментально установлено [8, 9], что их структура является фракталом в области линейных масштабов от $3 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ м. Этот интервал хорошо коррелирует с характерными размерами, которыми оперирует кластерная модель [2], где нижний предел — длина статистического сегмента l_{CT} , а верхний — расстояние между зацеплениями R_c . Так как уравнение (1) включает только структурные параметры и в нем отсутствуют факторы, указывающие на характер воздействия, можно записать

$$\psi = (R_c/l_{CT})^{(d'_f - d_f)/d'_f} \quad (2)$$

Отношение R_c/l_{CT} представляет собой коэффициент автомодельности Λ_i структуры полимера, в силу чего справедливо тождество [10]

$$\Lambda_i = R_c/l_{CT} = L_c/R_c, \quad (3)$$

где L_c — длина участка макромолекулы между зацеплениями; l_{CT} , R_c , l_c — последовательные масштабы длины структуры полимеров [10].

Поскольку отношение L_c/R_c — максимальная степень вытяжки молекулярной цепи λ_m между узлами зацеплений [11], то уравнение (3) приводится к виду

$$\xi/a_T = \lambda_m. \quad (4)$$

Величину λ_m легко определить по методике [1]:

$$\lambda_m = L/L_0. \quad (5)$$

Здесь L — длина образца после термоусадки; L_0 — длина образца перед экструзией. Так как в наполненных композициях деформируется только полимерная матрица, истинное значение λ_m для них будет выше. Учесть влияние наполнителя можно, введя скорректированное значение молекулярной вытяжки:

$$\lambda_m^k = \lambda_m / (1 - \varphi_n) \quad (6)$$

(φ_n — объемная степень наполнения). Фрактальная размерность структуры полимера d_f связана с коэффициентом Пуассона μ соотношением [2]

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu) \quad (7)$$

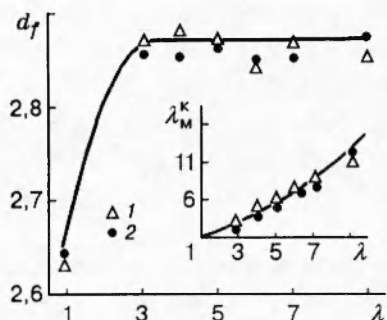


Рис. 1

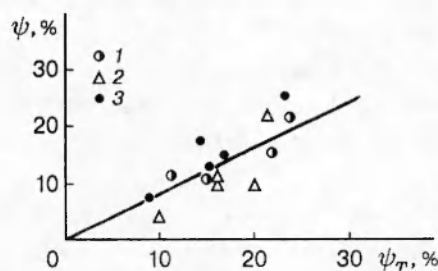


Рис. 2

(d — размерность пространства, в которое погружен фрактал (в рассматриваемом случае, очевидно, $d = 3$)). В свою очередь, величину можно оценить по результатам механических испытаний, используя соотношение [12]

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} \quad (8)$$

(σ_T — предел текучести, E — модуль упругости). Формулы (1)–(8) позволяют установить зависимости структурных параметров исследованных полимеров и величины ψ от степени экструзионной вытяжки.

На рис. 1 приведены зависимости $d_f(\lambda)$ для полимеризационно наполненных композиций СВМПЭ-А1 и СВМПЭ-боксит (точки 1 и 2). Видно, что у экструдатов наблюдаются существенно большие значения d_f по сравнению со значениями контрольных образцов, которые с ростом λ практически не меняются. Значению $d_f \approx 2,86$ соответствует $\mu \approx 0,43$, что типично для полимеров в состоянии текучести [2]. Следовательно, структура изучаемых экструдатов, по существу, представляет собой структуру «замороженной текучести», т. е. состояние с высокой устойчивостью к сдвигу (большие значения модулей упругости), но со структурой, аналогичной структуре при текучести.

Приведенная на рис. 1 зависимость $\lambda_M^k(\lambda)$ показывает монотонное возрастание степени молекулярной вытяжки по мере роста λ . Такое же поведение обнаруживает $\psi(\lambda)$.

Сравнение полученных экспериментально значений ψ и рассчитанных по уравнению (1) значений ψ_T (рис. 2) для всех исследованных материалов (СВМПЭ, СВМПЭ-А1, СВМПЭ-боксит — точки 1–3) свидетельствует о том, что между ними наблюдается определенное соответствие.

Полученные в работе результаты позволяют сделать вывод о том, что термоусадка экструдатов СВМПЭ и наполненных композиций на его основе контролируется двумя параметрами: d_f , характеризующим изменение надмолекулярной структуры в процессе экструзии, и λ_M , описывающим изменения структуры, происходящие на молекулярном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Watts M. P. C., Zachariades A. E., Porter R. S. Shrinkage as a measure of the deformation efficiency of ultra-oriented high density polyethylene // J. Mater. Sci. 1980. V. 15, N 2. P. 426–430.
2. Баланкин А. С., Бугримов А. Л., Козлов Г. В. и др. Фрактальная структура и физико-механические свойства аморфных стеклообразных полимеров // Докл. РАН. 1992. Т. 326, № 3. С. 463–466.

3. **А. с. 1839148 РФ.** Способ изготовления прутковых изделий из композита / В. А. Белошенко, В. Г. Слободина, В. Г. Гринев, Э. В. Прут // *Открытия. Изобретения.* 1993. № 48–47.
4. **Белошенко В. А., Слободина В. Г., Гринев В. Г., Прут Э. В.** Твердофазная экструзия полимеризационно наполненного полиэтилена // *Высокомолекуляр. соединения. Б.* 1994. Т. 36, № 6. С. 1021–1024.
5. **Белошенко В. А., Гринев В. Г., Кузнецов Э. Н. и др.** Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // *Физика и техника высоких давлений.* 1994. Т. 4, № 1. С. 91–95.
6. **Ball R. C.** Fractal colloidal aggregates: consolidation and elasticity // *Physica D.* 1989. V. 38, N 1. P. 11–13.
7. **Баланкин А. С.** Синергетика деформируемого тела. Ч. 1. М.: М-во обороны СССР, 1991.
8. **Багрянский В. А., Малиновский В. К., Новиков В. Н. и др.** Неупругое рассеяние света на фрактальных колебательных модах в полимерах // *Физика твердого тела.* 1988. Т. 30, № 8. С. 2360–2366.
9. **Землянов М. Г., Малиновский В. К., Новиков В. Н. и др.** Исследования фрактонов в полимерах // *ЖЭТФ.* 1992. Т. 101, № 1. С. 284–293.
10. **Novikov V., Gzaev M., Kozlov G.** Hierarchy and evolution of dissipative structures in deformed network polymer matrix // *Second Symp. «Advances in Structured and Heterogeneous Continua. Abstr.»*, Aug. 14–16, 1995, Moscow, Russia.
11. **Henke C. S., Kramer E. J.** Crazing and shear deformation in crosslinked polystyrene // *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* 1984. V. 22, N 4. P. 721–737.
12. **Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.** Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.

*Поступила в редакцию 22/II 1995 г.,
в окончательном варианте — 13/VI 1996 г.*
