

СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

© 2020 г. К. Б. Галицейский^а, Я. А. Тиманцев^б, Р. В. Докучаев^с, Т. А. Мацеевич^с,
М. И. Бузин^б, К. С. Пиминова^б, А. А. Аскадский^{б,с,*}

^а Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)
125993 Москва, Волоколамское ш., 4, Россия

^б Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^с Московский государственный строительный университет
129337 Москва, Ярославское ш., 26, Россия

*e-mail: andrey@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 07.10.2019 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 03.04.2020 г.

Спрогнозирована совместимость полипропилена с химическими углеводородными структурами, образуемыми на поверхности базальтовых волокон при использовании нестандартного метода их обработки. Проведена обработка парами CCl_4 в проточном реакторе с целью замещения атомов кислорода на атомы хлора, после чего осуществлена обработка хлорированной поверхности в токе CH_4 для замещения хлора на углеводородные группы. Расчетным путем с помощью компьютерной программы “Каскад” определено химическое строение углеводородных групп, наиболее совместимых с полипропиленом. Исследования ИК-спектроскопии и микроанализ подтвердили наличие

групп $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—Si—CH}_2\text{—} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ на поверхности базальтовых волокон, которые химически связаны

с атомами кремния. Полученные композиты на основе вторичного полипропилена, армированные обработанными базальтовыми волокнами, показали существенное возрастание значений релаксирующего напряжения и модуля при всех временах наблюдения.

DOI: 10.31857/S2308112020050053

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе была поставлена задача предсказания свойств поверхности базальтового волокна при его адгезии к полиолефиновой матрице. Ранее [1, 2] базальтовое волокно смешивали с другим волокном в матрице с образованием гибридного композита. Исследование композитов полипропилена, наполненных базальтовым волокном, проведено в работе [3]. Так, для получения композитов рубленные базальтовые волокна совмещали с ПП в двухшнековом экструдере с дальнейшим литьем под давлением. Улучшение совместимости ПП с базальтовыми волокнами достигалось комбинацией замасливателя и аппрета. В качестве замасливателя авторы работы [3] использовали малеинизированный полипропиленовый воск, аппретом служил аминсилан. По-

лученные композиты продемонстрировали увеличение прочности при изгибе и растяжении, но вместе с этим — снижение удельной ударной вязкости и удлинения при разрыве. В работе [4] были исследованы механические свойства и структура наполненных короткими базальтовыми волокнами композитов на основе ПП и металлоценового этиленпропиленового эластомера. Показано, что введение коротко-рубленых базальтовых волокон в данную смесь композитов обеспечивает хорошую адгезию волокна к матрице при добавлении малеинизированного полипропилена, что, в свою очередь, повышает модуль упругости и предел текучести при растяжении.

При испытаниях на образцах с надрезом удельная ударная вязкость композитов полипропилен—металлоценовый этиленпропиленовый эластомер—базальтовое волокно—малеинизиро-

ванный полипропилен возрастает с увеличением содержания волокон. Для осуществления реакции на поверхности твердого тела, необходимо было сначала эту поверхность подготовить. Для чего авторы работы [5] проводили термовакуумирование и обработку в различных средах, поддерживая заданный режим неравновесного процесса путем отвода непрореагировавших компонентов и побочных продуктов реакции. Химический состав базальтовых волокон представлен в основном SiO_2 и M_xO_y , где М — это Al, Fe и, в значительно меньшей доле, Ti, Ca, Na. Все структурные элементы состава базальта, согласно работе [5], обладают каталитической активностью. Поскольку основным компонентом в его составе является SiO_2 (~49%), то в настоящей работе будут рассмотрены реакции, которые приводят к появлению перечисленных химических групп на поверхности базальтовых волокон, химически связанных с SiO_2 (табл. 1).

Для модификации поверхности базальтовых волокон осуществлены термовакуумирование и обработка поверхности парами CCl_4 в проточном реакторе с целью замещения атомов кислорода на атомы хлора. Далее проведена обработка хлорированной поверхности в токе CH_4 для замещения хлора на целевые функциональные группы, так как, согласно работе [6], пиролиз метана является автокаталитическим процессом и наличие хлора ускоряет его.

СОВМЕСТИМОСТЬ ПП С ХИМИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ, ОБРАЗОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН В РЕЗУЛЬТАТЕ НЕТРАДИЦИОННОГО СПОСОБА ЕЕ ОБРАБОТКИ

Кратко рассмотрена расчетная схема для прогнозирования совместимости полимеров [7–10] и введено обозначение

$$\Phi = \frac{4(V_{n,1} V_{n,2})^{1/3}}{(V_{n,1}^{1/3} + V_{n,2}^{1/3})^2}, \quad (1)$$

где $V_{n,1}$ и $V_{n,2}$ — мольный объем полимеров 1 и 2 соответственно.

В данном случае возможно развитие нескольких ситуаций. Ситуация первая — при введении первого полимера во второй:

$$\mu_1 = \frac{\delta_{n,1}^2}{\delta_{n,2}^2} > 1.374\Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{n,1}}{\gamma_{n,2}} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_{n,1}}{\gamma_{n,2}} \right)^{0.5}} \right), \quad (2)$$

при введении второго полимера в первый:

$$\mu_2 = \frac{\delta_{n,2}^2}{\delta_{n,1}^2} > 1.374\Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{n,2}}{\gamma_{n,1}} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_{n,2}}{\gamma_{n,1}} \right)^{0.5}} \right) \quad (3)$$

Здесь $\delta_{n,1}$ и $\delta_{n,2}$ — параметры растворимости полимеров 1 и 2, $\gamma_{n,1}$ и $\gamma_{n,2}$ — поверхностная энергия полимеров 1 и 2 соответственно. Эти неравенства описывают ситуацию, в которой полимеры являются несовместимыми.

Ситуация вторая — при введении небольшого количества первого полимера во второй выполняется неравенство

$$\mu_1 = \frac{\delta_{n,1}^2}{\delta_{n,2}^2} < 1.374\Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{n,1}}{\gamma_{n,2}} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_{n,1}}{\gamma_{n,2}} \right)^{0.5}} \right), \quad (4)$$

т.е. полимеры являются совместимыми.

Однако при добавлении второго полимера в первый может оказаться, что левая часть критерия больше правой, а значит, совместимости не будет:

$$\mu_2 = \frac{\delta_{n,2}^2}{\delta_{n,1}^2} > 1.374\Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{n,2}}{\gamma_{n,1}} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_{n,2}}{\gamma_{n,1}} \right)^{0.5}} \right) \quad (5)$$

Такой случай приводит к своеобразному виду кривой зависимости температуры стеклования от состава смеси [7–10].

Ситуация третья — при введении первого полимера во второй и при введении второго полимера в первый выполняются неравенства

$$\mu_1 = \frac{\delta_{n,1}^2}{\delta_{n,2}^2} < 1.374\Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{n,1}}{\gamma_{n,2}} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_{n,1}}{\gamma_{n,2}} \right)^{0.5}} \right) \quad (6)$$

$$\mu_2 = \frac{\delta_{n,2}^2}{\delta_{n,1}^2} < 1.374\Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{n,2}}{\gamma_{n,1}} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_{n,2}}{\gamma_{n,1}} \right)^{0.5}} \right), \quad (7)$$

что означает полную совместимость полимеров.

В базальтовых волокнах в наибольшем количестве содержится SiO_2 (~49%). Далее была проанализирована совместимость SiO_2 и полипропилена, расчеты проведены с помощью компьютерной программы “Каскад” (Институт элементоорганических соединений РАН). Так, для SiO_2 $\delta = 13.9$ (Дж/см³)^{0.5}, $\gamma = 21.6$ мН/м, $V_m = 29.8$ см³/моль; для ПП $\delta = 16.2$ (Дж/см³)^{0.5}, $\gamma = 36.1$ мН/м, $V_m = 46.6$ см³/моль. При введении первого полимера во второй, а также при введении второго полимера в первый действуют соотношения (2) и (3). Следовательно, эти полимеры не совместимы.

Если осуществлять модификацию поверхности таким образом, чтобы на ней образовывались соединения, содержащие группы —Н, ≡СН, =СН₂, —СН₃, то совместимость ПП с базальтовым волокном может улучшиться. Поэтому проведен анализ совместимости ПП с полимерными структурами, представленными в табл. 1.

Таблица 1. Элементы структуры базальтовых волокон, их свойства и совместимость с ПП

№, п/п	Структура	Параметр растворимости, (Дж/см ³) ^{0.5}	Поверхностная энергия, мН/м	Мольный объем, см ³ /моль	Введение ПП в структуру/структуры в ПП
1	$\begin{array}{c} \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	13.9	21.6	29.8	— / —
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \end{array}$	16.2	36.1	46.6	+ / +
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14.5	20.4	75.7	+ / —
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	15.2	21.9	84.9	+ / +
5	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	13.6	18.7	61.3	— / —
6	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14.6	20.7	70.5	— / —
7	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	11.8	15.6	47.3	— / —
8	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	13.5	18.9	56.7	— / —
9	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{HC=CH}_2 \end{array}$	13.1	17.9	74.8	— / —
10	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{HC=CH}_2 \end{array}$	14.0	19.8	84.0	— / —
11	$\begin{array}{c} \text{HC=CH}_2 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{HC=CH}_2 \end{array}$	13.7	18.9	101	— / —
12	$\begin{array}{c} \text{HC=CH}_2 \\ \\ \text{---Si---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{HC=CH}_2 \end{array}$	14.3	20.2	110	— / —

Таблица 1. Окончание

№, п/п	Структура	Параметр растворимости, (Дж/см ³) ^{0.5}	Поверхностная энергия, мН/м	Мольный объем, см ³ /моль	Введение ПП в структуру/структуры в ПП
13	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{—[Si—O—]} \\ \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	15.4	26.7	79.9	– / +
14	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{—[Si—CH}_2\text{—]} \\ \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	15.9	27.1	87.9	– / +

Так, расчеты показывают, что совместимость ПП с образующимися структурами на поверхности базальтового волокна различна. Наиболее благоприятная совместимость наблюдается для структуры под № 4. Структуры под №№ 3, 13 и 14 частично совместимы с ПП, поскольку при оценке их совместимости они подчиняются соотношениям (4) и (5). Таким образом, имеется возможность улучшить адгезию ПП к поверхности базальтовых волокон за счет совместимости углеводородных групп, привитых на их поверхность. Доказательством образования углеводородных структур на поверхности базальтового волокна служит анализ, проведенный методом ИК-спектроскопии. Вначале были получены спектры образцов базальтового волокна, модифицированных при разной температуре (рис. 1).

Явных признаков наличия связей С–Н в образцах выявлено не было, поскольку в бромиде

калия (его используют для прессования таблеток и в качестве фона при проведении исследования) присутствуют пики связей С–Н в исследуемой области; тогда такой результат может быть следствием наложения и вычитания спектров образца и фона. Вместе с тем просматривается пик связи Si–CH₃ при 1250 см⁻¹. Для точного определения присутствия углерода в исследуемых образцах проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

Анализ спектров на рис. 2 свидетельствует, что в образцах содержится углерод в количестве, равном содержанию калия и кальция. Содержание калия вместе с кислородом в базальте составляет 2.5–7.5%, а содержание кальция вместе с кислородом равно 7.0–11.0%. Следовательно, углерода в композиции достаточно много. На рис. 2а наличие углерода можно объяснить присутствием органосилоанового замасливателя на поверхности базальтового волокна. Известно [11], что терми-

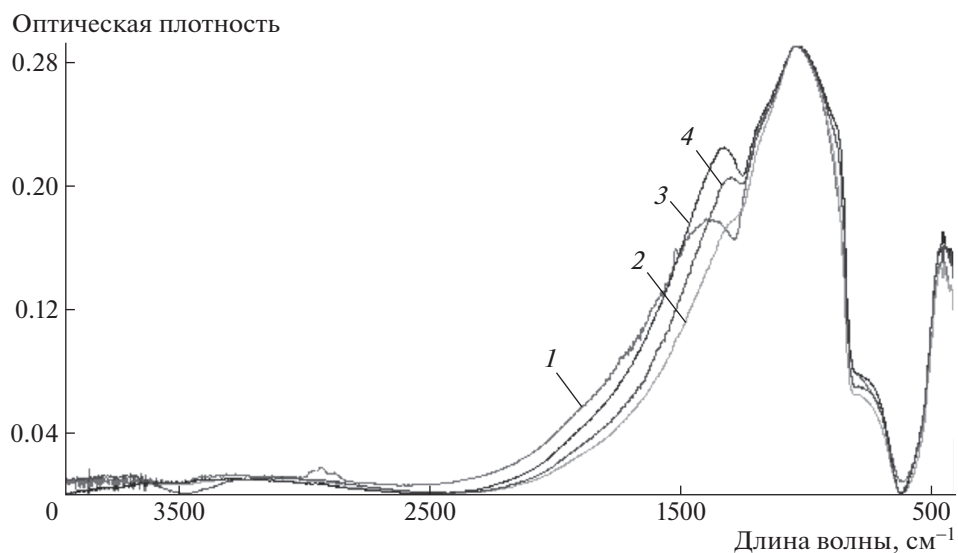


Рис. 1. ИК-спектры немодифицированных базальтовых волокон (1) и модифицированных при 500 (2), 650 (3) и 750 °C (4).

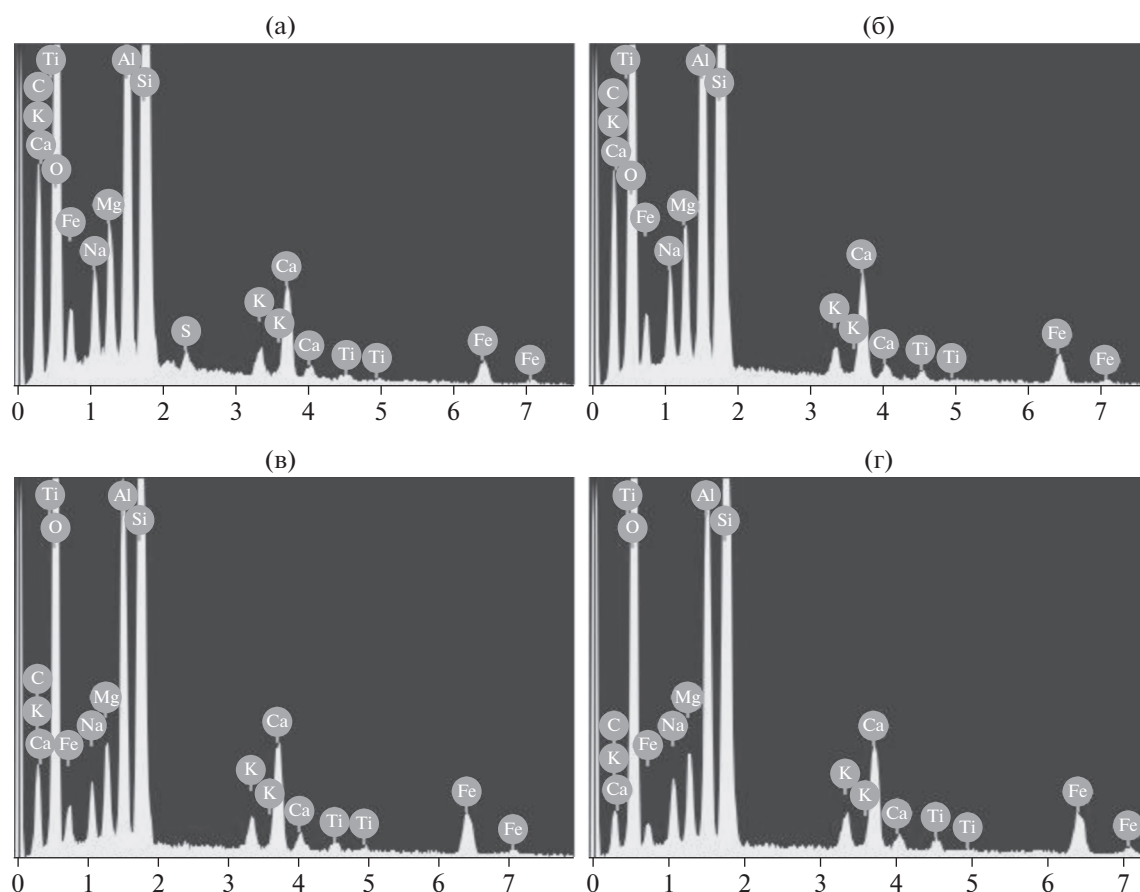


Рис. 2. РФА немодифицированных базальтовых волокон (а) и модифицированных при 500 (б), 650 (в) и 750°С (г).

ческая деструкция силанов происходит при температуре $\sim 380^\circ\text{C}$, однако выход продуктов разложения (кремний и водород) ничтожно мал (до 450°C). Следовательно, при длительной термообработке волокна и при температуре $\geq 500^\circ\text{C}$ можно ожидать термическое разложение органосиланового компонента на поверхности волокон. Анализ спектров (рис. 2б–2г) подтверждает наличие углеводородных групп, оставшихся после обработки поверхности базальтового волокна. Показано, что содержание углерода на поверхности модифицированных базальтовых волокон обратно пропорционально температуре термообработки. Так, содержание углерода на поверхности образца, подвергнутого термообработке при 750°C , значительно меньше, чем на поверхности образца с температурой термообработки 500°C . Данное обстоятельство можно объяснить тем, что при достаточно высоких значениях температуры происходит термодеструкция углеводородных групп на поверхности базальтовых волокон.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Необходимо было измерить кривые релаксации напряжения, поскольку для полимерных ма-

териалов данные результаты позволяют наиболее объективно оценить механическую работоспособность материала. Так, при реализации первой группы измерений релаксация напряжения осуществлена при комнатной температуре и деформациях 1, 2, 3 и 4%. Во второй группе измерений релаксация напряжения была проведена при деформации 3% и температуре 20, 35, 50 и 70°C . Продолжительность испытания составляла 3 ч. Экспериментальные данные регистрировались автоматически с помощью программного обеспечения прибора.

Для аппроксимации кривых релаксации напряжения было использовано уравнение Больцмана:

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \int_0^t T(\tau) d\tau \right] \quad (8)$$

Здесь σ_0 — начальное напряжение, возникающее после задания постоянной деформации ϵ_0 ; $T(\tau)$ — ядро релаксации; τ и t — текущее и конечное время соответственно.

Для описания экспериментальных данных было использовано два ядра релаксации, которые

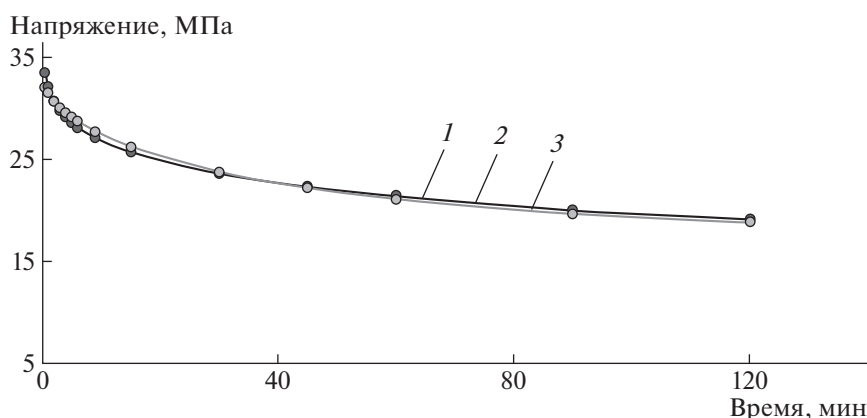


Рис. 3. Аппроксимация кривых релаксации напряжения образца исходного вторичного ПП: 1 — экспериментальная кривая, 2 и 3 — расчетные кривые, полученные при использовании ядра релаксации $T_1(\tau)$ и ядра релаксации $T_2(\tau)$ соответственно.

детально описаны в работах [7–10]. Согласно этим работам процесс релаксации напряжения происходит в результате взаимодействия и диффузии кинетических единиц — релаксаторов. Релаксаторами являются различные группы атомов, входящие в повторяющиеся звенья полимера, кинетические сегменты, микропоры.

Если опираться на работы [7–10], то ядро релаксации в общем виде выглядит так:

$$T(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m} \left[\frac{1}{\alpha \ln \alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right], \quad (9)$$

где S_0 — начальная энтропия системы (образца), k_B — константа Больцмана, m — общее количество

кинетических единиц, α — доля релаксаторов от общего объема кинетических единиц.

Зависимость α от τ при межмолекулярном взаимодействии между релаксаторами можно определить соотношением [7–10]:

$$\alpha = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} \quad (10)$$

Здесь k — константа скорости взаимодействия релаксаторов; C и C_0 — текущая и начальная концентрация релаксаторов; $k^* = k C_0^{n-1}$; $\beta = \frac{1}{n-1}$, n — порядок реакции взаимодействия.

Ядро $T_1(\tau)$ образуется подстановкой выражения (10) в (9). В результате ядро $T_1(\tau)$ принимает вид:

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \frac{1}{[\alpha - \alpha_0] \ln[\alpha - \alpha_0] + [1 - \alpha + \alpha_0] \ln[1 - \alpha + \alpha_0]} + \frac{1}{\ln 0.5}, \quad (11)$$

где $\alpha_0 = 10^{-10}$.

Когда релаксационный процесс лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов, ядро $T_1(\tau)$ приводит к наибольшему коэффициенту корреляции. Если же процесс лимитируется скоростью диффузии, то действует ядро $T_2(\tau)$ [7–10]:

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \times \left[\frac{1}{\alpha \tau^\gamma \ln \alpha \tau^\gamma + (1 - \alpha \tau^\gamma) \ln(1 - \alpha \tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right] \quad (12)$$

В этом случае $\gamma = a/2$, a — параметр материала.

Ядра релаксации (11) и (12) позволяют определять следующие параметры материала: величину $A = m^*/S_0$, пропорциональную количеству неоднородности в материале; k^* , n , σ_0 , σ_∞ (σ_0 — начальное напряжение, появляющееся после

“мгновенного” задания деформации; σ_∞ — равновесное напряжение при $t \rightarrow \infty$).

Аппроксимация кривых релаксации напряжения была проведена с помощью ЭВМ-программы. В программное обеспечение компьютера предварительно заносились табулированные значения переменных частей ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$. Табулированные значения имеются в монографиях [7, 9]; они получены при разных значениях параметров k , β , γ и a . Проведен автоматический отбор тех значений параметров, при которых сумма квадратов отклонений экспериментальных значений релаксирующего напряжения от расчетных была минимальной, а коэффициент корреляции r — максимальным.

На рис. 3 и 4 в качестве примера показаны результаты аппроксимации кривых релаксации на-

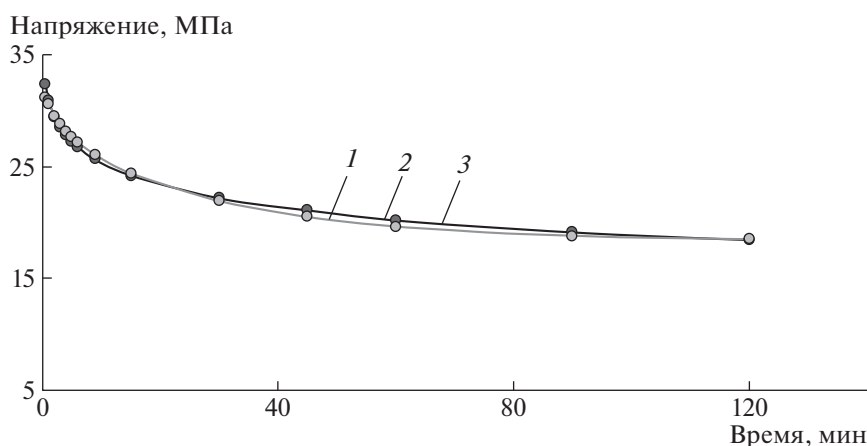


Рис. 4. Аппроксимация кривых релаксации напряжения образца композиционного материала, содержащего 15% базальтовых волокон, обработанных при 500°C: 1 — экспериментальная кривая, 2 и 3 — расчетные кривые, полученные при использовании ядра релаксации $T_1(\tau)$ и ядра релаксации $T_2(\tau)$ соответственно.

пряжения для образцов ненаполненного вторичного ПП и композита, содержащего 15% базальтовых волокон, обработанных при 500°C. Аппроксимация проводится с хорошей точностью, что также подтверждается величинами коэффициентов корреляции в табл. 2. Видно, что при использовании ядра релаксации $T_1(\tau)$ коэффициенты корреляции всегда выше, чем при использовании ядра $T_2(\tau)$. Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса релаксации является скорость взаимодействия релаксаторов, а не скорость диффузии продуктов взаимодействия.

Ядра (11) и (12) хорошо описывают релаксационные процессы в линейной области механического поведения, когда параметры материала не

зависят от напряжения или деформации. Однако очень часто полимеры проявляют нелинейное механическое поведение, и в этом случае параметры ядер релаксации зависят от напряжения или деформации.

Для описания процедуры аппроксимации релаксационных зависимостей в нелинейной области механического поведения использовано ядро $T_1(\tau)$. Идеология такой аппроксимации состоит в следующем. Так, выражение для температурной зависимости константы скорости

$$k^* = k_0^* \exp(-\Delta U/RT), \quad (13)$$

где k_0^* — предэкспоненциальный сомножитель, ΔU — энергия активации процесса взаимодей-

Таблица 2. Аппроксимация кривых релаксации напряжения образца вторичного ПП при комнатной температуре и разных деформациях

Деформация, %	k , мин ⁻¹	r	$A \times 10^{-25}$, Дж моль/м ³	n	σ_0 , МПа	σ_∞ , МПа	$(\sigma_{0.5}/E_{0.5})^*$, МПа	$(\sigma_{180}/E_{180})^*$, МПа
Ядро $T_1(\tau)$								
1	0.01	0.994	1.64	6.0	4.63	2.62	3.63/363	2.66/266
2	0.001	0.998	5.96	2.25	11.57	3.88	7.85/393	4.50/225
3	0.001	0.998	5.10	6.0	15.84	5.75	11.77/392	7.98/266
4	0.001	0.985	3.71	6.0	20.98	8.40	15.69/392	10.64/266
Деформация, %	γ	r	$A \times 10^{-24}$, Дж моль/м ³	a	σ_0 , МПа	σ_∞ , МПа	$\sigma_{0.5}^*$, МПа	σ_{180}^* , МПа
Ядро $T_2(\tau)$								
1	0.5	0.970	5.83	0.0403	3.61	2.73	3.63	2.66
2	0.5	0.990	2.01	0.0403	8.00	4.72	7.85	4.50
3	0.5	0.992	2.62	0.0306	11.79	7.97	11.77	7.98
4	0.5	0.993	4.02	0.0209	15.69	10.09	15.69	10.64

*Экспериментальные значения.

Таблица 3. Аппроксимация кривых релаксации напряжения вторичного ПП, армированного модифицированными при 500°C базальтовыми волокнами, при комнатной температуре и различных деформациях (концентрация базальтового волокна 20%)

Деформация, %	k , мин ⁻¹	r	A , Дж моль/м ³	n	σ_0 , МПа	σ_∞ , МПа	$(\sigma_{0.5}/E_{0.5})^*$, МПа	$(\sigma_{180}/E_{180})^*$, МПа
Ядро $T_1(\tau)$								
1	0.00001	0.998	8.82×10^{27}	6.0	10.04	1.93	7.56/756	5.02/502
2	0.01	0.995	3.06×10^{24}	4.33	22.06	10.40	15.46/773	10.14/507
3	0.001	0.999	1.95×10^{25}	2.43	34.14	12.47	23.62/787	14.21/474
4	0.01	0.999	1.69×10^{24}	6.0	49.30	16.75	32.45/811	17.47/437
Деформация, %	γ	r	A , Дж моль/м ³	a	σ_0 , МПа	σ_∞ , МПа	$\sigma_{0.5}^*$, МПа	σ_{180}^* , МПа
Ядро $T_2(\tau)$								
1	0.5	0.973	2.41×10^{24}	0.0403	7.57	5.23	7.56	5.02
2	0.5	0.972	7.42×10^{23}	0.050	15.66	10.63	15.46	10.14
3	0.5	0.989	1.20×10^{24}	0.0306	23.53	14.09	23.62	14.21
4	0.5	0.986	4.82×10^{23}	0.0403	32.87	18.50	32.45	17.47

*Экспериментальные значения.

ствия релаксаторов, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Известно, что в ходе деформирования полимеров их свободный объем увеличивается (под свободным объемом в данном случае подразумевается пустой объем, представляющий разность между истинным объемом полимерного тела и ван-дер-ваальсовым объемом атомов, которые они занимают в твердом теле). При сильном деформировании твердых (стеклообразных и кристаллических) полимеров свободный объем возрастает до достаточно большой величины, что существенно облегчает “перескок” кинетических единиц из одного положения в другое. Это и приводит к вынужденной эластичности, т.е. к вынужденному размягчению материала. Если предположить, что энергия активации взаимодействия релаксаторов снижается с ростом механического напряжения, то при достаточно высоком его значении это может повлечь за собой возникновение избыточного свободного объема:

$$k^* = k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta \sigma_r}{RT}\right) = k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta E_r \varepsilon_0}{RT}\right) \quad (14)$$

Здесь E_r – релаксирующий модуль; ΔU_0 – начальная энергия активации взаимодействия релаксаторов; σ_r – релаксирующее напряжение; ε_0 – постоянная деформация; δ – флуктуационный объем, в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов.

При этом в линейной области механического поведения, когда напряжение еще не столь вели-

ко для образования избыточного свободного объема, можно принять, что величина $\delta = 0$, т.е. константа скорости $k^* = k_0^* \exp(-\Delta U_0/RT)$, и не зависит от механического напряжения. С ростом задаваемой деформации, поддерживаемой постоянной в процессе релаксации напряжения, наступает момент, когда появляется большой избыточный свободный объем, что существенно облегчает взаимодействие релаксаторов и приводит к ускорению релаксационного процесса. С рассматриваемых позиций это и есть переход к нелинейному поведению. В этом случае величина k^* не является константой, а оказывается зависимой от релаксирующего модуля, согласно выражению (14). Учет этого позволяет провести аппроксимацию кривых релаксации напряжения в нелинейной области и одновременно определить избыточный флуктуационный объем δ , в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов.

Проанализированы результаты аппроксимации кривых релаксации напряжения для образца под № 3. Физические параметры, полученные в результате аппроксимации, внесены в табл. 2. Так, константа скорости взаимодействия релаксаторов k для вторичного ПП составляет от 0.001 до 0.010 мин⁻¹, а порядок реакции, т.е. число релаксаторов, участвующих в активном соударении n , как правило, равно 6.0. При этом коэффициент корреляции доходит до 0.998 при использовании ядра релаксации $T_1(\tau)$ и 0.990 при ядре $T_2(\tau)$.

Из данных табл. 3 и рис. 3, 4 видно, что аппроксимация проводится с хорошей точностью,

Таблица 4. Аппроксимация кривых релаксации напряжения образца вторичного ПП при деформации 3% и разной температуре

$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{мин}^{-1}$	r	$A, \text{Дж моль/м}^3$	n	$\sigma_0, \text{МПа}$	$\sigma_\infty, \text{МПа}$	$(\sigma_{0.5}/E_{0.5})^*, \text{МПа}$	$(\sigma_{180}/E_{180})^*, \text{МПа}$
Ядро $T_1(\tau)$								
20	0.001	0.998	5.10×10^{25}	6.0	15.84	5.75	11.77/392	7.98/266
35	0.01	0.999	3.59×10^{24}	6.0	22.30	8.28	15.06/502	8.62/287
50	0.01	0.999	5.33×10^{24}	6.0	15.27	5.46	10.25/342	5.70/190
70	0.01	0.999	5.48×10^{24}	6.0	14.97	5.26	10.07/336	5.55/185
$T, ^\circ\text{C}$	γ	r	$A \times 10^{-24}, \text{Дж моль/м}^3$	a	$\sigma_0, \text{МПа}$	$\sigma_\infty, \text{МПа}$	$\sigma_{0.5}^*, \text{МПа}$	$\sigma_{180}^*, \text{МПа}$
Ядро $T_2(\tau)$								
20	0.5	0.992	2.62	0.0306	11.79	7.97	11.77	7.98
35	0.5	0.985	1.06	0.0403	15.22	9.04	15.06	8.62
50	0.5	0.984	1.55	0.0403	10.32	5.99	10.25	5.70
70	0.5	0.981	1.58	0.0403	10.07	5.79	10.07	5.55

*Экспериментальные значения.

что также подтверждается величинами коэффициентов корреляции в табл. 2. При использовании ядра релаксации $T_1(\tau)$ коэффициенты корреляции всегда выше, чем при использовании ядра $T_2(\tau)$. Подобная разница в коэффициентах корреляции r свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса релаксации напряжения для исследованных материалов является скорость взаимодействия релаксаторов, а не скорость диффузии продуктов релаксации в материалах.

На рис. 5 изображены кривые релаксации напряжения для исходного вторичного ПП и композита, армированного модифицированными при температуре термообработки базальтовыми волокнами 500°C , при различных деформациях.

Из экспериментальных данных видно, что напряжение, необходимое для достижения заданной деформации образцов вторичного ПП, всегда ниже, чем для композита. Зависимости релаксирующих модулей от времени для исследуемых материалов приведены на рис. 6. Так, в случае ПП модули при всех деформациях практически одинаковы, что свидетельствует о линейном механическом поведении, когда параметры материала не зависят от деформации. Для композита при больших деформациях числовые значения релаксирующих модулей снижаются, что свидетельствует о нелинейном механическом поведении.

Проанализировано влияние температуры на релаксационные свойства при деформации 3% исходного вторичного ПП и композиционного материала при степени наполнения 20%, в котором базальтовые волокна обработаны при температуре 500°C . Аппроксимация кривых релаксации напряжения была проведена с помощью уравнения Больцмана с использованием ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$. Результаты аппроксимации кривых релаксации напряжения вторичного ПП представлены в табл. 4, а для композита, армированного базальтовыми волокнами, в табл. 5.

Для вторичного ПП константа скорости взаимодействия релаксаторов k при 20°C составляет 0.001 мин^{-1} , а при других значениях температуры она равна 0.01 мин^{-1} . Порядок реакции n при всех значениях температуры одинаковый и равен шести, т.е. количество активных соударений релаксаторов в единичном акте взаимодействия постоянно и имеет достаточно большое значение. Для композита константа скорости k принимает различные значения, величина n при 20°C составляет 2.43, а при более высоких значениях температуры становится одинаковой, равной шести.

На рис. 7 изображены кривые релаксации напряжения для исходного вторичного ПП и композита, армированного модифицированными базальтовыми волокнами при 500°C при деформации 3% и различной температуре.

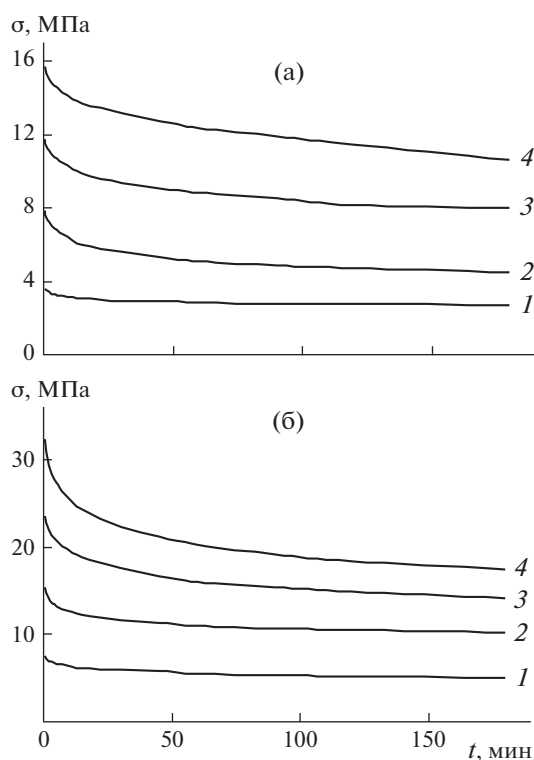


Рис. 5. Кривые релаксации напряжения для исходного вторичного ПП (а) и композита, армированного модифицированным базальтовым волокном при температуре термообработки 500°C (б). Кривые измерены при комнатной температуре и деформациях 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4% (4).

Представляет интерес проанализировать экспериментальные результаты в виде зависимостей релаксирующих модулей исследуемых материалов при различных значениях температуры от времени, которые представлены на рис. 8. Видно, что релаксирующие модули для композита, в котором базальтовые волокна обработаны при температуре 500°C, всегда выше в исследуемом температурном интервале, чем те же модули для исходного вторичного ПП.

Температурные зависимости напряжения при $t = 0.5$ мин ($\sigma_{0.5}$) и 180 мин (σ_{180}) показаны на рис. 9. Видно, что напряжение $\sigma_{0.5}$ и σ_{180} для композита, содержащего 20% базальтового волокна, существенно выше при комнатной температуре, чем для исходного вторичного ПП. При температуре 70°C эти величины практически одинаковые.

Для описания процессов релаксации образцов исходного вторичного ПП и композита, армированного модифицированными при 500°C базальтовыми волокнами, в широком диапазоне времени наблюдения и для предсказания длительной механической работоспособности исследуемых

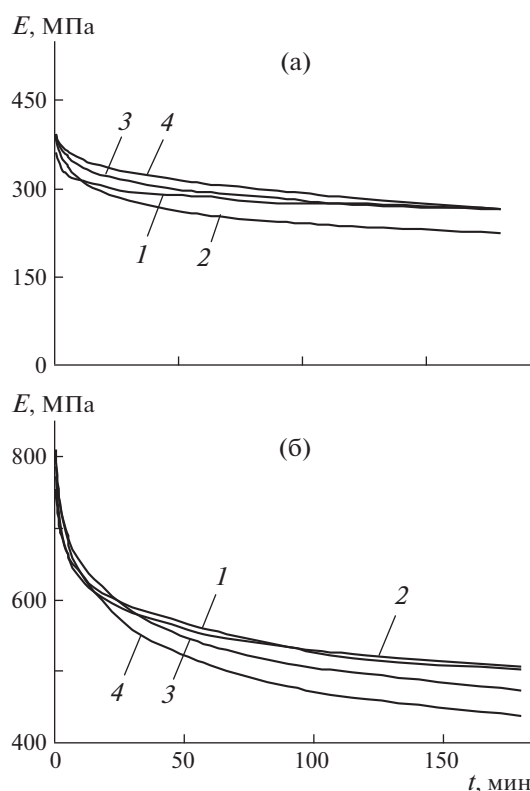


Рис. 6. Кривые релаксирующих модулей для исходного вторичного ПП (а) и композита, армированного модифицированным базальтовым волокном при температуре термообработки 500°C (б). Кривые измерены при комнатной температуре и деформациях 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4% (4).

материалов были построены обобщенные кривые процесса релаксации напряжения. За базовую кривую была выбрана кривая релаксации, измеренная при комнатной температуре. Обобщенная кривая релаксирующих модулей для композита, армированного модифицированными при 500°C базальтовыми волокнами, представлена на рис. 10.

Зависимость фактора сдвига a_T от температуры ($T - T_0$) представлена на рис. 11. Показано, что фактор сдвига не подчиняется уравнению Вилльямса—Лэндела—Ферри. Для оценки термофлуктуационного объема δ , в котором развивается элементарный акт процесса релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения, по специальной компьютерной программе рассчитаны величины δ . Для образца вторичного ПП при анализе релаксации напряжения при 1 и 2% диаметр термофлуктуационного объема составляет $d = 11.98 \text{ \AA}$, что близко к величине размера повторяющегося звена ПП. Термофлуктуационный объем близок к нулю при анализе релаксации напряжения при 1 и 3%, а также 1 и 4%.

Таблица 5. Аппроксимация кривых релаксации композита, армированного модифицированными при 500°C базальтовыми волокнами, при деформации 3% и разной температуре (концентрация базальтового волокна 20%)

$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{мин}^{-1}$	r	$A, \text{Дж моль/м}^3$	n	$\sigma_0, \text{МПа}$	$\sigma_\infty, \text{МПа}$	$(\sigma_{0.5}/E_{0.5})^*, \text{МПа}$	$(\sigma_{180}/E_{180})^*, \text{МПа}$
Ядро $T_1(\tau)$								
20	0.001	0.999	1.95×10^{25}	2.43	34.14	12.47	23.62/787	14.21/474
35	0.01	0.999	2.60×10^{24}	6.0	28.88	13.64	21.09/703	13.98/466
50	0.00001	0.998	6.69×10^{27}	6.0	18.97	2.34	13.91/464	8.68/289
70	0.01	0.999	4.75×10^{24}	6.0	17.81	5.88	11.67/389	6.24/208
$T, ^\circ\text{C}$	γ	r	$A, \text{Дж моль/м}^3$	a	$\sigma_0, \text{МПа}$	$\sigma_\infty, \text{МПа}$	$\sigma_{0.5}^*, \text{МПа}$	$\sigma_{180}^*, \text{МПа}$
Ядро $T_2(\tau)$								
20	0.5	0.989	1.20×10^{24}	0.0306	23.53	14.09	23.62	14.21
35	0.5	0.983	8.49×10^{23}	0.0403	21.18	14.45	21.09	13.98
50	0.5	0.974	1.24×10^{24}	0.0403	13.91	9.11	13.91	8.68
70	0.5	0.987	1.34×10^{24}	0.0403	11.79	6.51	11.67	6.24

При анализе релаксационного поведения наполненных композитов термофлуктуационный объем также близок к нулю (при сравнении кривых

релаксации при 1 и 2%). При сравнении релаксационных кривых при деформации 1 и 3%, 1 и 4% диаметр термофлуктуационного объема состав-

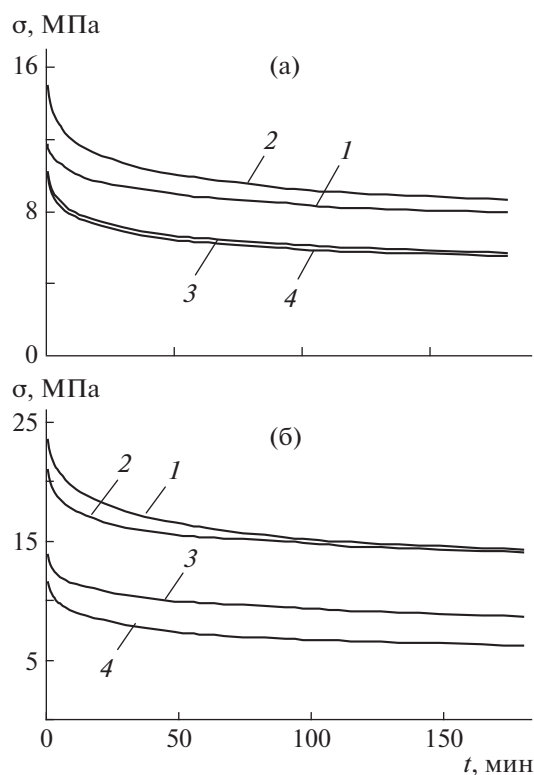


Рис. 7. Кривые релаксации напряжения для исходного вторичного ПП (а) и композита, армированного модифицированным базальтовым волокном, обработанного при 500°C (б). Кривые измерены при температуре 20 (1), 35 (2), 50 (3) и 70°C (4).

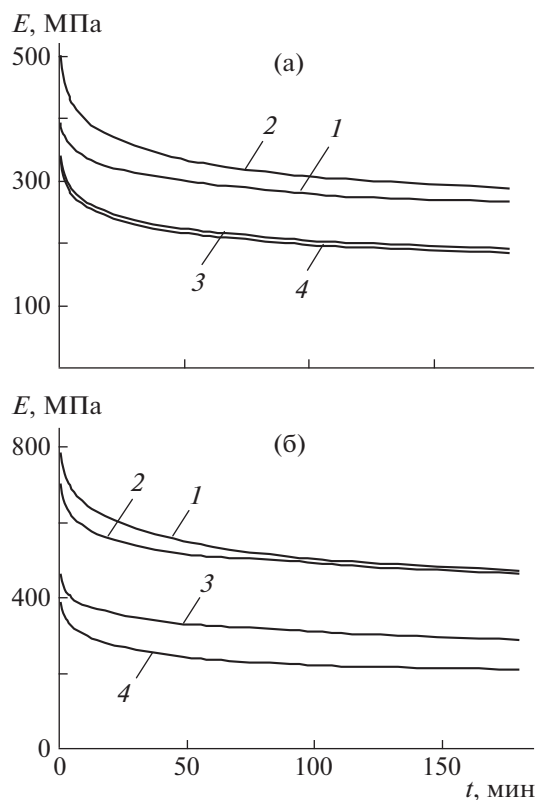


Рис. 8. Кривые релаксирующих модулей для исходного вторичного ПП (а) и композита, армированного модифицированным базальтовым волокном, обработанного при 500°C (б). Кривые измерены при температуре 20 (1), 35 (2), 50 (3) и 70°C (4).

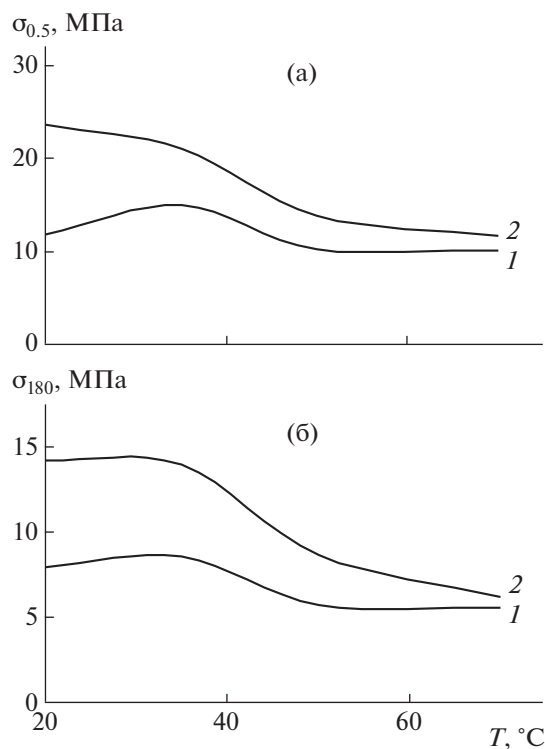


Рис. 9. Зависимости $\sigma_{0.5}$ (а) и σ_{180} (б) от температуры для образцов исходного вторичного ПП (1) и композита, армированного модифицированными базальтовыми волокнами, обработанными при 500°C (2).

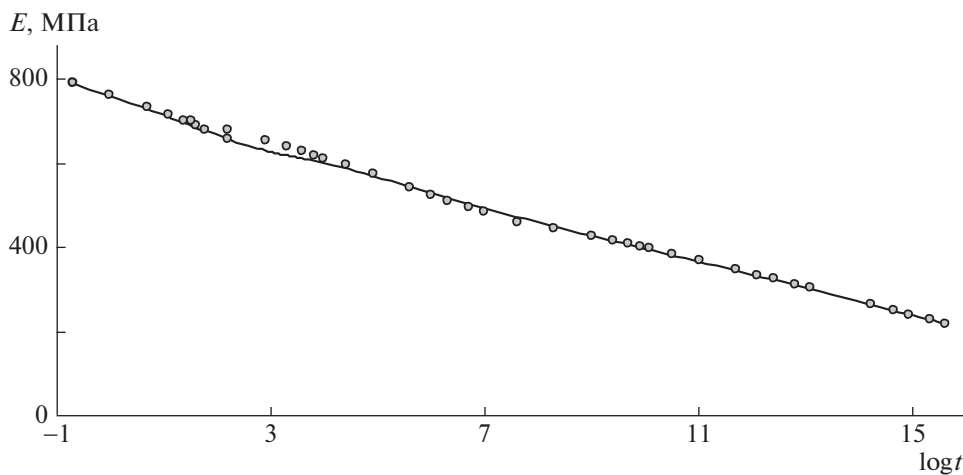


Рис. 10. Обобщенная кривая релаксирующих модулей для композита, армированного модифицированными базальтовыми волокнами, обработанными при 500°C .

ляет 16.84 и 16.14 $\text{\AA}$ соответственно. Следовательно, при армировании исходного ПП термофлуктуационный объем несколько увеличивается и начинает превышать размеры повторяющегося звена ПП. По-видимому, это происходит по той причине, что при сравнительно больших дефор-

мациях наступает некоторое нарушение “сплошности” армированного материала.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект “Теоретико-экспериментальное конструирование но-

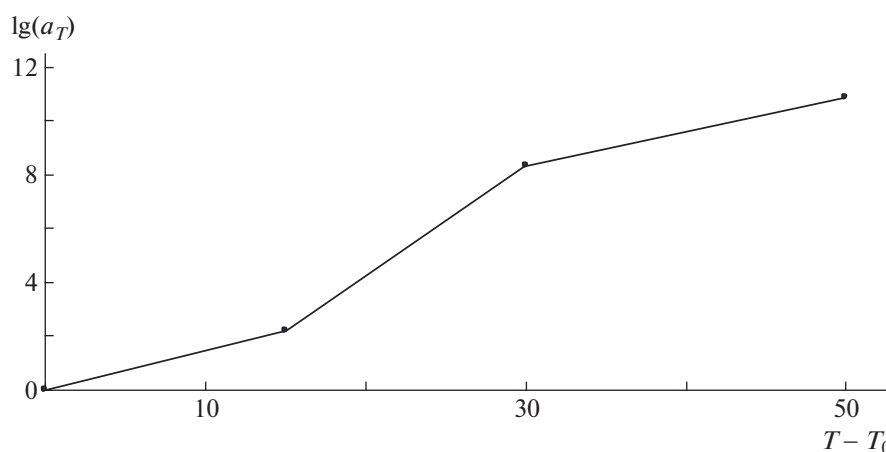


Рис. 11. Зависимость фактора сдвига a_T от температуры ($T - T_0$) для композита, армированного модифицированными базальтовыми волокнами, обработанными при 500°C.

вых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз” № FSWG-2020-0007 и тема госзадания ИНЭОС РАН № 0085-2019-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fire Resistant Board Material. 2001: Eur. Pat.
2. Zihlif A.M., Ragosta G. // J. Thermoplastic Comp. Mater. 2003. V. 16. № 3. P. 273.
3. Шитов Д.Ю. Дисс. ... канд. техн. наук. М.: Российский хим. технол. ун-т имени Д.И. Менделеева, 2015.
4. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. // Пласт. массы. 2018. № 3–4. С. 40.
5. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Санкт-Петербургский ун-т, 1996.
6. Филалов А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: АспектПресс, 1997.
7. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2003.
8. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физикохимию полимеров. М.: Научный мир, 2009.
9. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
10. Аскадский А.А., Попова М.Н., Кондращенко В.И. Физикохимия полимерных материалов и методы их исследования. М.: АСВ, 2015.
11. Guro M. Wyller, Thomas J. Preston, Trygve T. Mongstad // Energy Procedia. 2017. V. 124. P. 3.