УДК 678

Расчет свойств полимеров по химическому строению и составу. Часть 2. Calculation of polymer properties by chemical structure and composition. Part 2.

Г.А. ЛУЩЕЙКИН, С.А. ТЮРИНА G.A. LUSHHEJKIN, S.A. TYURINA

> РТУ МИРЭА, Россия, Москва MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russia mgupi.tyurina@mail.ru

В статье приводятся методы расчета и оценки физико-механических характеристик такого класса полимеров как полиолефины по химическому строению и составу во всем возможном диапазоне температур и частот их применения на основе модельных представлений.

Ключевые слова: полимеры, моделирование свойств полимеров, расчет физико-химических параметров полимеров

The article presents methods for calculating and assessment the physical and mechanical characteristics of such a class of polymers as polyolefins by their chemical structure and composition in the entire possible range of application temperatures and frequencies based on model concepts.

Keywords: polymers, modeling of polymer properties, calculation of physicochemical parameters of polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-27-29

Введение

В первой части статьи нами была подробно описана методика расчета отдельных характеристик полимеров по химическому строению в различном диапазоне температур и частот [1]. Среди описанных характеристик были физические, механические, электрические и теплофизические характеристики [2, 3, 4, 5, 6, 7]. В данной работе приводятся методики расчета свойств такого класса полимеров как полиолефины, исходя из химического строения полимеров и используя модельные представления. Полиолефины нашли широчайшее применение в промышленности, поэтому расчет их свойств представляется крайне важным.

Цель работы

Целью работы являлось описание методов расчета характеристик полиолефинов - плотности, механических, электрических и теплофизических параметров при различных температурах. Расчеты и оценки проведены по химическому строению и составу полимеров на основе модельных представлений.

Моделирование параметров полиолефинов

Полиолефины представляют собой обширный класс термопластов, нашедший широчайшее применение. Яркими представите-

лями данной группы полимеров являются полиэтилены (ПЭНП, ПЭВП), полипропилен, полибутилен и многие другие.

Структурные химические формулы мономерных звеньев полиолефинов:

Полиэтилен ПЭ (ПЭ низкой плотности ПЭНП и ПЭ высокой плот-

 $-CH_2-CH_2$ ности ПЭВП) Полипропилен ПП

-CH2-CH(CH3)-

Расчет плотности полиолефинов Расчет плотности полимеров возможно осуществить, используя

метод аддитивности вкладов отдельных фрагментов в молекулярный объем

$$V = \sum V_i \tag{1}$$

и вкладов в молекулярную массу

$$M = \Sigma M_{\rm i} \tag{2}$$

Плотность полимеров равна

$$\rho = M/V \tag{3}$$

Расчет механических свойств полиолефинов

Расчеты объемного модуля упругости K проводили по формуле

$$K = \rho(U/V)^{6/1000}, \Pi a$$
 (4)

где U – функция P_{ao} . Функцию P_{ao} рассчитывают как сумму вкладов отдельных фрагментов $U=\Sigma U_{i}$.

Таблица 1. Расчет молекулярной массы полиолефинов M.

		v 1	I				
Фрагмент	M_i	ПНЄП	ПЭВП	ПП	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Φ рагмент M_i	IVI į	Количество атомов <i>n</i>	Количество атомов <i>n</i>	Количество атомов n	$n \cdot M_i$	$n \cdot M_i$	$n \cdot M_i$
C	12	2	2	3	24	24	36
Н	1	4	4	6	4	4	6
M=S				42	28	28	42

Таблица 2. Расчет молярного объема полиолефинов.

Фиотрести	$V_{\rm i}$	ПЭНП	ПЭВП	ПП	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Фрагмент		Количество фрагментов п	Количество фрагментов п	Количество фрагментов п	$n \cdot V_i$	$n \cdot V_i$	$n \cdot V_i$
-CH ₂ -	15,85	2	2	1	31,7	31,7	15,85
-СН(СН ₃)-	33,5			1			33,5
V=S					31,7	31,7	49,35

Таблица 3. Результаты расчета плотности полиолефинов.

The state of the s							
	ПЭНП	ПЭВП	ПП				
	Количество фрагментов <i>п</i>	Количество фрагментов п	Количество фрагментов п				
Плотность аморфных полимеров, ρ_a , кг/м ³	883	833,3	833,66				
Содержание кристаллической фазы, %	55	70	60				
Плотность кристаллического полимера, кг/м3	946,6	963,3	920,24				

Таблица 4. Значения $U_{\rm i}$ полиолефинов.

Молекулярный фрагмент	Вклад фрагмента в функцию Ра ₀		ПЭВП Количество фрагментов n	ПП Количество фрагментов <i>п</i>	ПЭНП $n \cdot V_i$	ПЭВП $n \cdot V_i$	$\Pi\Pi$ $n \cdot V_{i}$
-СНз	1361			1			1361
>CH-	460			1			460
-СН ₂ -	895	2	2	1	1790	1790	895
$U = \Sigma U_i$					1790	1790	2716
К, ГПа					3,068	3,124	2,604
$E_{ m p},$ ГПа					1,8408	1,8743	1,563

Коэффициент Пуассона у ПЭ и ПП равен 0,4.

Таблица 5. Вклады Y_i отдельных фрагментов в температуру стеклования $T_{\kappa} = T_{\rm c} + 273^*$.

Функциональная	Y_i - вклады групп	ЕП	ПП	ПЭ	ПП
группа	в Тс	количество групп п	количество групп п	$n \cdot Y_i$	$n \cdot Y_i$
-CH ₂ -	170	2	1	340	170
-CH(CH ₃)-	336		1		336
Сумма Y_i				340	506
Z		2	2		
$T_{\kappa}, K = \Sigma Y_{i}/Z$				170	253
Температура стеклования T_c , °С				-103	-20
Температура $\alpha_{\rm c}$ -релаксации $T(\alpha_{\rm c})$, $K=0.8 \cdot T\kappa$				304,5	379,5
$T(\alpha_c)$, C				67	106,5

Таблица 6. Результаты расчета теплофизических параметров полиолефинов.

	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Содержание кристаллической фазы Хс, %	55 (по плотности 32%)	70 (по плотности 60%)	60
$T_{\rm c}, K = Y_i/Z$			253
T _c , °C	-67	-67	-20
Температура плавления $T_{\Pi\Pi}$, ° C	131	131	106,5
Температура α_{c} - релаксации $T(\alpha_{c})$, °C	67	67	106,5
Энергия активации β -релаксации $E_a(\beta)$, кДж/моль	25,59	25,59	31,21

Значения Uі приведены в таблице 4.

Расчет теплофизических свойств полиолефинов

Расчет температур стеклования проводили по формуле

$$= Y/Z \tag{5}$$

где Y – сумма вкладов отдельных фрагментов в температуру стеклования Y_i .

$$Y = \sum Y_i$$
.

Вклады для отдельных фрагментов Y_i приведены в таблице 5.

Рассчитанная температура плавления равна

$$T_{\text{пл}} = 2T_{\text{K}} = 340 \text{K} = 67^{\circ} \text{C}$$

Согласно [9] – это температура α_c -релаксации, а

$$T_{\text{пл}} = 1.2T(\alpha_{\text{c}}) = 404 \text{ K} = 131^{\circ}\text{C},$$

что и указано в таблице 6.

В таблице 7 приводятся полученные результаты расчетов параметров механической релаксации в таких полиолефинах, как ПЭНП, ПЭВП и ПП.

Таблица 7. Результаты расчетов параметров механической релаксации в полиолефинах.

	ПЭНП	ПЭВП	ПП
$E_{\rm p}$, ГПа	1,8408	1,874	1,5628
Инкремент модуля упругости $\Delta E_{p}(\alpha) = (1 - Xc) \cdot \Delta E_{p}(\alpha)$, ГПа	0,828	0,5622	0,625
$E_{\rm p}({ m T}>{ m T}_{ m \Pi\Pi}),$ Па	2,6.105	2,6.105	2,6.105
$\Delta E_{\rm p}(\alpha)$, ΓΠα	0,613	0,625	0,521
$\Delta E_{\rm p}(\alpha_{\rm c})$, ΓΠα	0,506	0,6555	0,47
$\Delta E_{\mathrm{p}}(\Pi \pi), \Gamma \Pi \mathrm{a}$	0,506	0,6555	0,47
$E_{\rm p}(T=20-25^{\circ}{\rm C})$, ГПа	1,0128	1,3118	0,9378

На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля упругости $E_{\rm p}$ и тангенса угла механических потерь ${\rm tg}\delta_{\rm m}$ при 1 Γ ц для таких полиолефинов, как ПЭНП, ПЭВП и ПП.

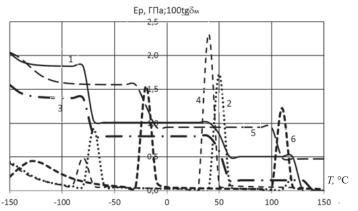


Рис. 1. Температурные зависимости модуля упругости $E_{\rm p}$ (1, 3, 5) и тангенса угла механических потерь ${\rm tg\delta_M}$ (2, 4, 6) при 1 Γ ц полиолефинов: 1, 2 – ПЭНП; 3, 4 – ПЭВП; 5, 6 – ПП.

Расчет электрических свойств полиолефинов

Параметры, необходимые для выполнения расчетов электрических свойств полиолефинов, приведены в таблицах $8{-}10$.

Таблица 8. Вклады в мольную поляризацию $P_{\rm i}$.

	•		•		
Молекулярный фрагмент (химическая формула)	Вклад фрагмента в $P_{\rm i}$	ПЭ кол-во фрагмен- тов <i>n</i>	ПП кол-во фрагмен-тов <i>п</i>	ПЭ <i>P</i> _i · <i>n</i>	$\Pi\Pi$ $P_{\mathbf{i}}\cdot n$
-CH ₃	17,66		1		
>CH-	23,5		1		
-CH ₂ -	20,64	2	1		
ΣP_{i}				41,28	61,8
$\varepsilon = (\Sigma P_i / M)^2$				2,17	2,17

Таблица 9. Дипольные моменты полярных групп.

Химические формулы отдельных фрагментов	Дипольные моменты (1D=0,33·10-30 Кл·м)	ПЭ	ПП
-CH ₃	0,4		1
-CH ₂ -CH ₂ -	0,4	1	

Таблица 10. Результаты расчетов параметров электрической релаксации полиолефинов.

¬			
	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Инкременты			
диэлектрической	0,144	0,0963	0,128
проницаемости: $\Delta \epsilon(\alpha)$			
Диэлектрическая прони-			
цаемость при бесконеч-	1,919	1,967	2,02
но высокой частоте $\varepsilon_{\vec{l}}$			
Δε(β)	0,107	0,107	0,0683
$\Delta \epsilon(\alpha_{ m C})$	0,0883	0,112	0,0615

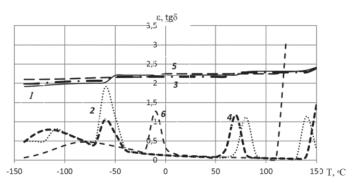


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1, 3, 5) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ (2, 4, 6) при 1 к Γ ц полиолефинов: ПЭНП (1, 2), ПЭВП (3, 4), ПП (5, 6). (Приведены значения 2, 4 – $tg\delta$ ·100 и 6 – $tg\delta$ ·10)

На рис. 3 приводятся температурные зависимости ударной вязкости $a_{\rm H}$ таких полиолефинов, как ПЭНП, ПЭВП, ПП.

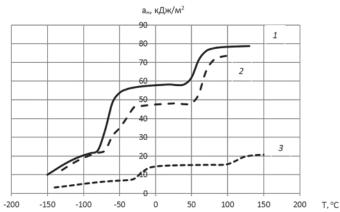


Рис. 3. Температурные зависимости ударной вязкости полиолефинов (по Шарпи на образцах с надрезом): $I - \Pi \ni \Pi , 2 - \Pi \ni \Pi , 3 - \Pi \Pi .$

Таблица 11. Оценка прочностных характеристик полиолефинов (при комнатной температуре).

	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Модуль упругости $E_{\rm p}$, ГПа	1,0108	1,31	0,939
Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	10,1	13,10	9,39
Ударная вязкость по Шарпи на образцах с надрезом $a_{\rm H}$, кДж/м ²	43,4	30,1	9,5
Электрическая прочность $E_{\rm np}$, кВ/мм	40,6	39,5	37,1

Заключение

Таким образом, в статье изложены основные подходы к моделированию физико-механических, электрических, теплофизических характеристик полиолефинов, исходя из химического состава в широком диапазоне температур и частот.

Литература

- Лущейкин Г.А., Тюрина С.А. Расчет свойств полимеров по химическому строению и составу. Часть 1. Пластические массы, 2021, №3-4, с. 27-31.
- Лущейкин Г.А. Моделирование упругих свойств стеклонаполненных полимеров. – Пластические массы, 2001, №5. С. 17–19.
- 3. Лущейкин Г.А. Моделирование упругих и прочностных свойств наполненных полимеров и композитов. Пластические массы, 2003, №5. С. 36–39
- 4. Лущейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование механических свойств. Пластические массы, 2006, №2, С. 44–49.
- Лущейкин Г.А. Моделирование механических свойств полимерных композиционных материалов, наполненных мелом, минеральной ватой, алюминием, стеклотканью и стеклянными чешуйками. – Пластические массы, 2006, №4, С. 35–37.
- 6. Лущейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование электрических свойств. Пластические массы, 2008, №2, С. 44–48.
- Лущейкин Г.А. Моделирование свойств кристаллизующихся полимеров в области повышенных температур. – Пластические массы, 2011, №7, С. 80–82.