

Влияние степени кристалличности на модуль упругости в высокоэластическом состоянии полимеров

Influence of the degree of crystallinity on the elastic modulus in rubbery state of polymers

A.A. АСКАДСКИЙ^{1,2}, Т.А. МАЦЕЕВИЧ²

A.A. ASKADSKII^{1,2}, T.A. MATSEEVICH²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

² Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия

¹ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia

² The Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

andrey@ineos.ac.ru

Изложен подход к описанию и прогнозированию модуля упругости полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Описание проведено на основе обобщенного уравнения, предложенного ранее одним из авторов работы. Уравнение учитывает вклад узлов сетки в упругость эластомеров. Это позволило описать зависимости модуля упругости от концентрации и размеров кристаллитов. Такие зависимости получены для следующих полимеров: полипропилен, полиизопрен, полибутадиен, политетрафторэтилен, полихлоропрен, полидиметилсилоксан. При одинаковых размерах кристаллитов модули упругости для разных полимеров близки друг другу, но они существенно возрастают при уменьшении объема кристаллитов.

Ключевые слова: модули упругости, кристаллиты, эластомеры, полипропилен, полиизопрен, полибутадиен, политетрафторэтилен, полихлоропрен, полидиметилсилоксан

An approach to the description and prediction of the elastic modulus of polymers in a rubbery state is presented. The description is based on the generalized equation proposed earlier by one of the authors of the work. The equation takes into account the contribution of cross-linked points to the elasticity of elastomers. This made it possible to describe the dependences of the elastic modulus on the concentration and size of crystallites. Such dependencies were obtained for the following polymers: polypropylene, polyisoprene, polybutadiene, polytetrafluoroethylene, polychloroprene, polydimethylsiloxane. For the same crystallite sizes, the elastic moduli for different polymers are close to each other, but they increase significantly with a decrease in the volume of crystallites.

Keywords: elastic moduli, crystallites, elastomers, polypropylene, polyisoprene, polybutadiene, polytetrafluoroethylene, polychloroprene, polydimethylsiloxane

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-11-15

Влияние кристаллитов на модуль упругости полимеров будем описывать в предположении, что кристаллиты играют роль эффективных узлов сетки (junctions). Обобщенное уравнение для оценки модуля упругости полимеров в высокоэластическом состоянии получено в [1]:

$$E = \frac{3\rho_p RT \left(1 + \frac{\beta}{n}\right)}{M_c}, \quad (1)$$

где ρ_p – плотность полимера, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, n – среднее число повторяющихся звеньев линейной цепи, находящихся в межузловых фрагментах, M_c – молекулярная масса межузловых фрагментов.

$$\beta = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{cr,l.p.}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r.u.}}, \quad (2)$$

где $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{y.}$ – ван-дер-ваальсов объем узла, $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{n.3g}$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена в линейных фрагментах сетки между сшивками.

Принимая во внимание, что $n = M_c/M_0$, где M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена, получаем:

$$E = \frac{3\rho_p RT \left(1 + \frac{M_0}{M_c} \beta\right)}{M_c}. \quad (3)$$

Когда кристаллиты играют роль эффективных узлов сшивки, величина β определяется соотношением:

$$\beta = \frac{v_{cr}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r.u.}}, \quad (4)$$

где v_{cr} – объем кристаллита.

Рассмотрим один моль полимера. Хорошо известно, что один моль любого полимера содержит N_A повторяющихся единиц, где N_A – число Авогадро. Если степень кристалличности обозначим как α_{cr} , следует записать, что все кристаллиты содержат $\alpha_{cr}N_A$ повторяющихся единиц. Аморфная часть полимера содержит $(1 - \alpha_{cr})N_A$ повторяющихся единиц. Число m кристаллитов в одном моле полимера равно

$$m = \frac{\alpha_{cr} V_m}{v_{cr}}, \quad (5)$$

где V_m – молярный объем полимера.

Молярный объем полимера равен

$$V_m = \alpha_{cr} V_{m,cr} + (1 - \alpha_{cr}) V_{m,a}, \quad (6)$$

где $V_{m,cr}$ – молярный объем кристаллического полимера, $V_{m,a}$ – молярный объем аморфного полимера.

Учитывая, что $V_{m,cr} = M_0/\rho_{cr}$ и $V_{m,a} = M_0/\rho_a$ (ρ_{cr} и ρ_a – плотности кристаллического и аморфного полимера соответственно), следует записать

$$V_m = \alpha_{cr} \frac{M_0}{\rho_{cr}} + (1 - \alpha_{cr}) \frac{M_0}{\rho_a} = M_0 \left[\frac{\alpha_{cr}}{\rho_{cr}} + \frac{(1 - \alpha_{cr})}{\rho_a} \right]. \quad (7)$$

Теперь можем рассчитать число кристаллитов m :

$$m = \frac{\alpha_{cr} V_m}{v_{cr}} = M_0 \alpha_{cr} \frac{[\alpha_{cr}(\rho_a - \rho_{cr}) + \rho_{cr}]}{\alpha_{cr} \rho_a v_{cr}}. \quad (8)$$

Молекулярная масса всех повторяющихся единиц в аморфной части полимера равна $M_a = M_0 N_A (1 - \alpha_{cr})$, и величина M_c описывается следующим соотношением:

$$M_c = \frac{M_a}{m} = \frac{N_A (1 - \alpha_{cr}) \rho_{cr} \rho_a v_{cr}}{\alpha_{cr} [\alpha_{cr}(\rho_a - \rho_{cr}) + \rho_{cr}]} \quad (9)$$

Если величина v_{cr} выражена в $\text{\AA}^3$, тогда $N_A = 0,6022$. Подставляя (9) в (3) получаем

$$E = \frac{3 \rho_a R T \left(1 + \frac{M_0 \alpha_{cr} [\alpha_{cr}(\rho_a - \rho_{cr}) + \rho_{cr}]}{0,6022(1 - \alpha_{cr}) \rho_{cr} \rho_a \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{r,u}} \right)}{0,6022(1 - \alpha_{cr}) \rho_{cr} \rho_a v_{cr} \alpha_{cr} [\alpha_{cr}(\rho_a - \rho_{cr}) + \rho_{cr}]} \quad (10)$$

Формула (10) позволяет провести расчет модуля высокоэластичности в зависимости от концентрации кристаллитов α_{cr} , их объема v_{cr} и всех параметров, таких как ρ_a , ρ_{cr} , $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{r,u}$.

Все параметры рассчитываются с помощью ЭВМ-программы «Каскад» (разработка ИНЭОС РАН).

Ранее [2] в качестве примера были рассмотрены расчеты для полиэтилена при комнатной температуре. Для этого полимера $\rho_a = 0,88 \text{ г/см}^3$, $\rho_{cr} = 1,0 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 28$,

$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{r,u} = 43,1 \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от концентрации кристаллитов α_{cr} при различном размере среднего размера кристаллита v_{cr} . Эти зависимости показаны на рис. 1.

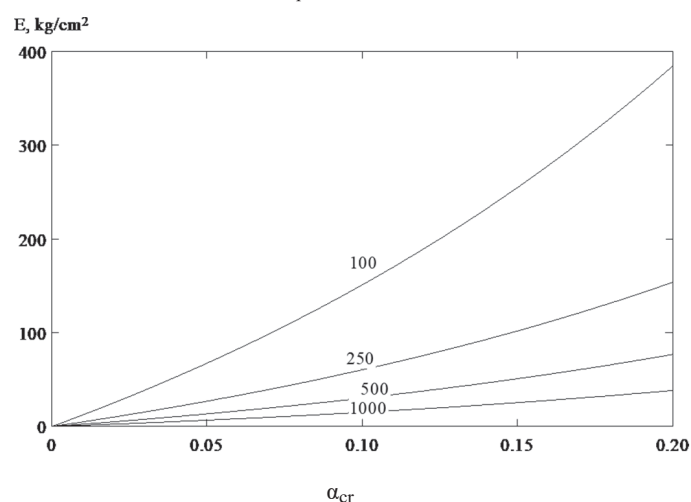


Рис. 1. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности. Числа у кривых обозначают объем кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Можно видеть, что модуль высокоэластичности увеличивается с концентрацией кристаллитов, и чем меньше размер кристаллитов, тем большим модулем высокоэластичности обладает полимер. Причина заключается в том, что имеется конкуренция между величиной β , зависящей от объема кристаллита, и величиной молекулярной массы кристаллита M_k . Небольшие кристаллиты обеспечивают резкое уменьшение M_k при одной и той же их концентрации и уменьшении величины β . Обе эти характеристики входят в выражение (3), и влияние M_k больше, чем влияние β . Рис. 2 отражает этот факт.

Наиболее детально изучено влияние кристалличности на структуру и свойства полипропилена (ПП). Как известно, кристаллизация ПП происходит для изотактической структуры. Если ПП содержит такую структуру, то кристаллизация ПП приводит к изменению его свойств. В частности, увеличивается модуль упругости, что показано в ряде работ [3, 4]. Вследствие кристаллизации и изменения структуры материала на механические свойства ПП

влияют самые разнообразные факторы. К ним относятся, прежде всего, температура и время кондиционирования при каждой температуре перед испытанием [5, 6].

Rubbery modulus, kg/cm²

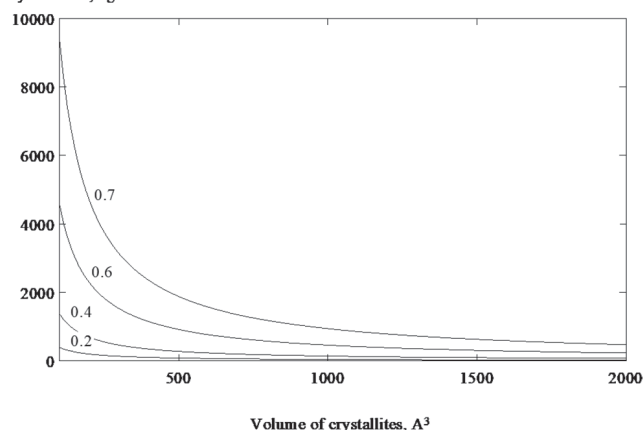


Рис. 2. Зависимость модуля высокоэластичности от объема кристаллитов. Числа на кривых обозначают степень кристалличности.

Отмечается, что полипропилен представляет собой двухфазную систему, поскольку состоит из аморфных и кристаллических областей. Аморфную фазу образуют как макромолекулы изотактического ПП, так и атактического ПП. Изотактические цепи ПП, находящиеся в аморфной области, также способны к кристаллизации. Они будут медленно кристаллизироваться со временем [7]. Поэтому после переработки в конечные изделия общая степень кристалличности ПП будет медленно увеличиваться со временем [7], что влечет за собой увеличение модуля упругости материала [3, 8]. Образование кристаллитов α -формы приводит к повышению модуля упругости из-за образования сетки ламелей [5, 9].

Кратко рассмотрим кристалличность других полимеров, анализируемых в данной работе. Степень кристалличности полиизопрена невелика и достигает значения $\sim 20\%$ [10]. Степень кристалличности полибутадиена более высокая и достигает 55% [10]. Полихлоропрен при наличии регулярной структуры кристаллизуется при температуре хранения $10-20^\circ\text{C}$, а также при растяжении на $200-300\%$ [10]. Полидиметилсилоксан кристаллизуется при низких температурах (максимальная скорость кристаллизации достигается при температуре -54°C) [10].

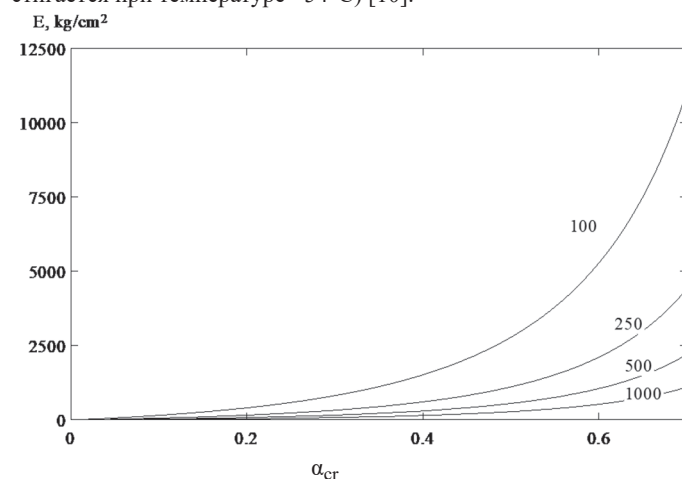


Рис. 3. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности 1,4-полиизопрена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,7$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Перейдем к расчетам для 1,4-полиизопрена. Для этого полимера $\rho_a = 0,898 \text{ г/см}^3$, $\rho_{cr} = 1,030 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 68,1$,

$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{r,u} = 81,3 \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности α_{cr} при различных значениях усредненного размера кристаллита. Эти зависимости показаны на рис. 3 и 4. Уравнение (10) для 1,4-полиизопрена выглядит так:

$$E(\text{кг/см}^2) = \frac{65594(45,284 + 24,859\alpha_{cr} - 8,989\alpha_{cr}^2)(1,03\alpha_{cr} - 0,132\alpha_{cr}^2)}{25,223(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (11)$$

Чтобы более детально рассмотреть зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений, на рис. 4 приведены соответствующие зависимости.

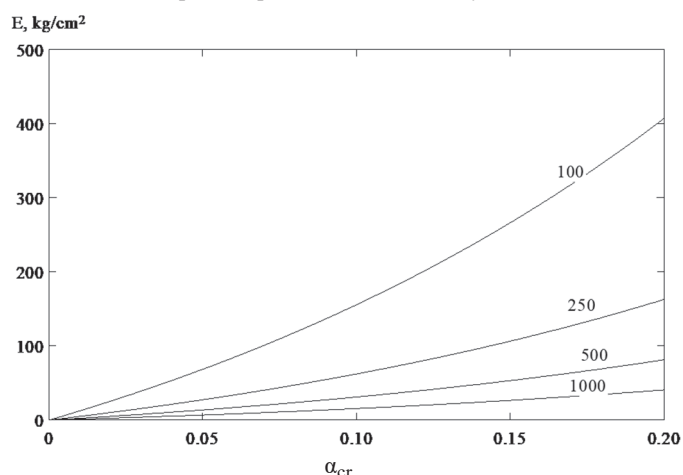


Рис. 4. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности 1,4-полиизопрена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Теперь проведем аналогичный анализ для полипропилена, который активно используется в строительстве. Для этого полимера $\rho_a = 0,9039 \text{ г/см}^3$, $\rho_{kp} = 1,0096 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 42,1$,

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r,m} = 51,2 \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности α_{cr} при различных значениях усредненного размера кристаллита. Эти зависимости показаны на рис. 5. Уравнение (10) для полипропилена выглядит так:

$$E(\text{кг/см}^2) = \frac{66025(28.137 + 14.134\alpha_{cr} - 4.45\alpha_{cr}^2)(1.0086\alpha_{cr} - 0.1057\alpha_{cr}^2)}{15.463(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (12)$$

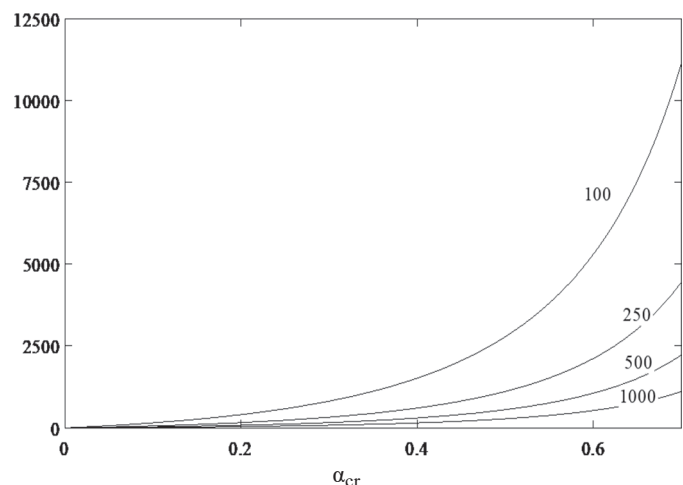


Рис. 5. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полипропилена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,7$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Чтобы более детально рассмотреть зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений, на рис. 6 приведены соответствующие зависимости.

Теперь проведем аналогичный анализ для полидиметилсилоксана. Для этого полимера $\rho_a = 0,9797 \text{ г/см}^3$, $\rho_{kp} = 1,2697 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 74,2$,

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r,m} = 71,8 \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности α_{cr} при различных значениях усредненного размера кристаллита. Эти зависимости показаны на рис. 7. Уравнение (10) для полидиметилсилоксана выглядит так:

$$E(\text{кг/см}^2) = \frac{71562(53.785 + 40.427\alpha_{cr} - 21.518\alpha_{cr}^2)(1.2697\alpha_{cr} - 0.29\alpha_{cr}^2)}{40.29(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (13)$$

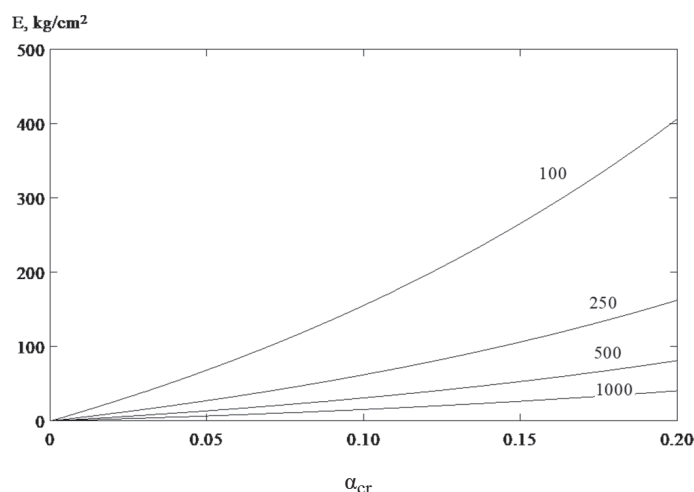


Рис. 6. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полипропилена вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

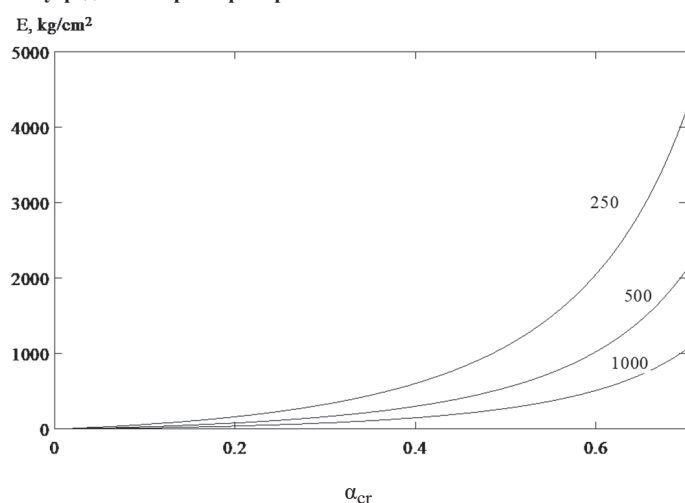


Рис. 7. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полидиметилсилоксана вплоть до $\alpha_{cr} = 0,7$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Для более детального рассмотрения зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений на рис. 8 приведены соответствующие зависимости.

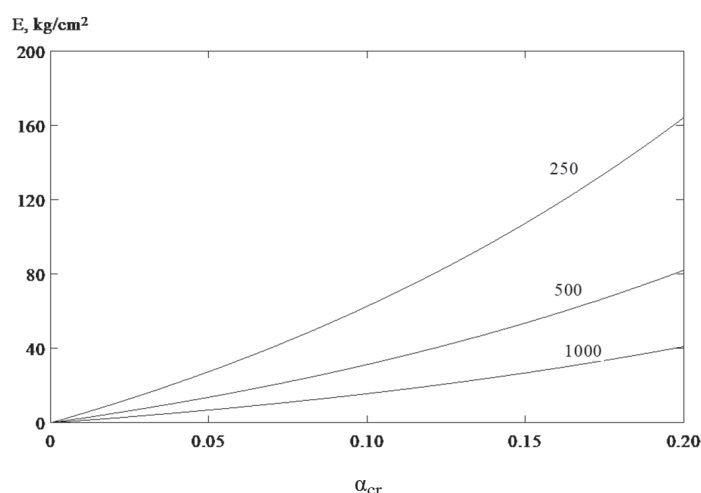


Рис. 8. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полидиметилсилоксана вплоть до $\alpha_{cr} = 0,2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Теперь рассмотрим расчеты для политетрафторэтилена (Тефлона) при комнатной температуре. Для этого полимера $\rho_a = 1,965 \text{ г/см}^3$, $\rho_{kp} = 2,240 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 100$,

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r,m} = 54,9 \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности от концентрации кристаллитов α_{cr} при различном размере

среднего размера кристаллита $v_{кр}$. Эти зависимости показаны на рис. 9. Уравнение (10) для политетрафторэтилена выглядит так:

$$E(kg/cm^2) = \frac{143532(145.52 + 78.48\alpha_{cr} - 27.5\alpha_{cr}^2)(2.2407\alpha_{cr} - 0.275\alpha_{cr}^2)}{38.572(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (14)$$

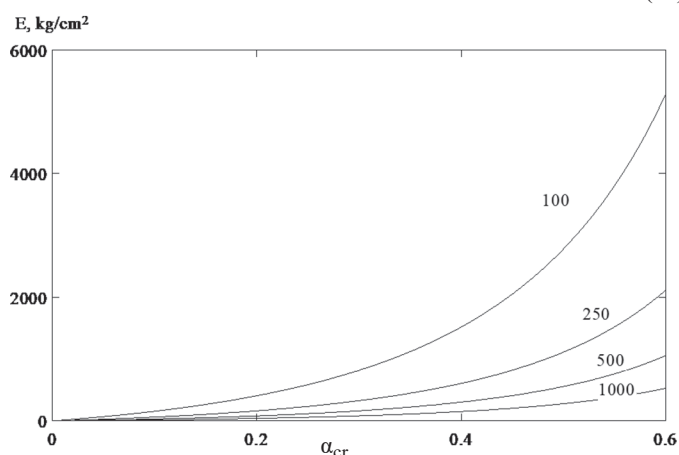


Рис. 9. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности политетрафторэтилена вплоть до $\alpha_{cr} = 0.6$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Чтобы более детально рассмотреть зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений, на рис. 10 приведены соответствующие зависимости.

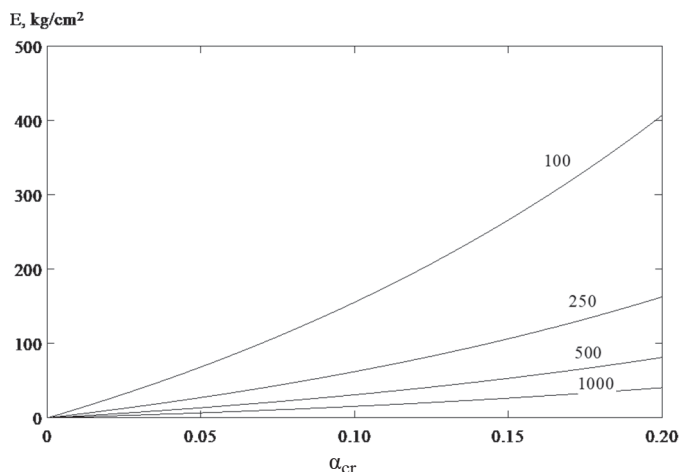


Рис. 10. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности политетрафторэтилена вплоть до $\alpha_{cr} = 0.2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

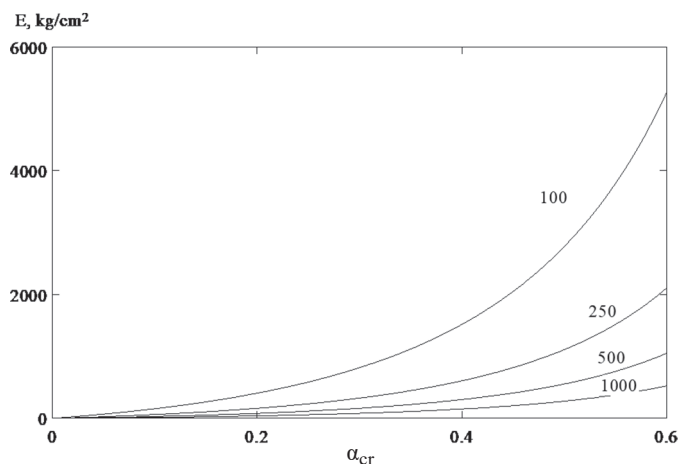


Рис. 11. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности 1,4-полибутадиена вплоть до $\alpha_{cr} = 0.6$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Для 1,4-полибутадиена $\rho_a = 0.8924 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 1.0349 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 54.1$,

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r.m.} = 64.2 \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности

от концентрации кристаллитов α_{cr} при различном размере среднего размера кристаллита $v_{кр}$. Эти зависимости показаны на рис. 11. Уравнение (10) для 1,4-полибутадиена выглядит так:

$$E(kg/cm^2) = \frac{65185(35.705 + 20.283\alpha_{cr} - 7.715\alpha_{cr}^2)(1.0349\alpha_{cr} - 0.1425\alpha_{cr}^2)}{19.858(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (15)$$

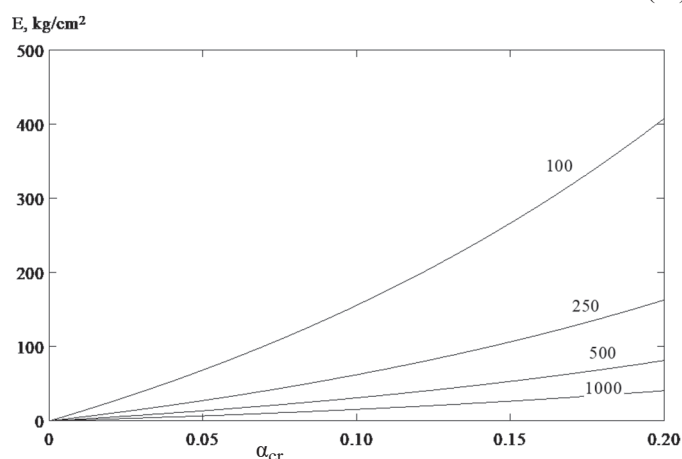


Рис. 12. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полибутадиена вплоть до $\alpha_{cr} = 0.2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

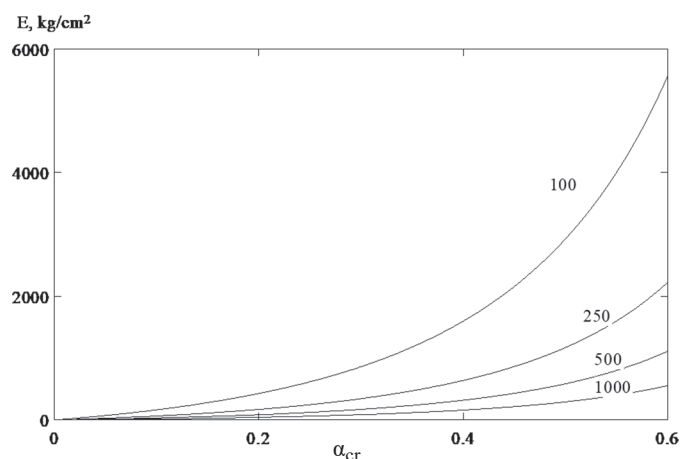


Рис. 13. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности 1,4-полихлоропрена вплоть до $\alpha_{cr} = 0.6$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

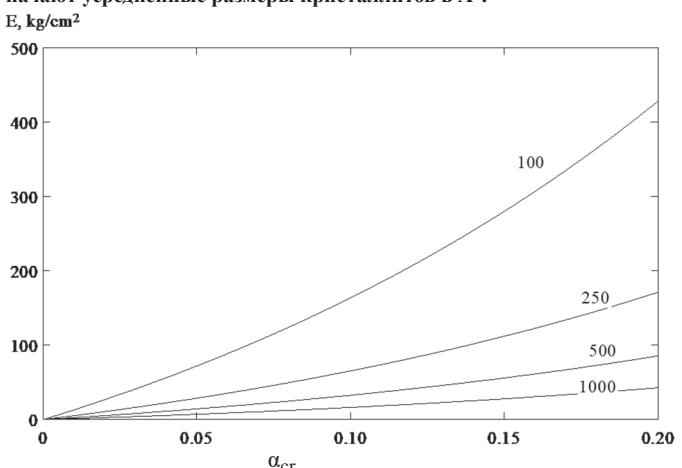


Рис. 14. Зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности полихлоропрена вплоть до $\alpha_{cr} = 0.2$. Числа у кривых означают усредненные размеры кристаллитов в $\text{\AA}^3$.

Чтобы более детально рассмотреть зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений, на рис. 12 приведены соответствующие зависимости.

Проведем аналогичный анализ для 1,4-полихлоропрена. Для этого полимера $\rho_a = 1.2072 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 1.3768 \text{ г/см}^3$, $M_0 = 88.5$,

$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{r.m.} = 79.0 \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ К}$. Подставляя эти параметры в формулу (10), получаем зависимости модуля высокоэластичности

ти от концентрации кристаллитов α_{cr} при различном размере среднего размера кристаллита $v_{кр}$. Эти зависимости показаны на рис. 13. Уравнение (10) для полихлоропрена выглядит так:

$$E(kg/cm^2) = \frac{92782(79.07 + 42.776\alpha_{cr} - 15.0096\alpha_{cr}^2)(1.3768\alpha_{cr} - 0.1696\alpha_{cr}^2)}{79.141(1 - \alpha_{cr})^2 v_{cr}} \quad (16)$$

Для детального рассмотрения зависимости модуля высокоэластичности от степени кристалличности в интервале малых ее значений на рис. 14 приведены соответствующие зависимости, как это делалось и ранее.

Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что подход, изложенный в данной статье, привел к возможности описания и прогнозирования модуля упругости полимеров эластомеров, т.е. полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Полученные соотношения учитывают вклад кристаллитов, которые рассматриваются как узлы сетчатого полимера, в упругость эластомеров. Описаны зависимости модуля упругости от концентрации и размеров кристаллитов. Рассмотрен широкий круг полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Найдено, что при приблизительно одинаковых размерах кристаллитов модули упругости для разных полимеров близки друг другу. Однако во всех случаях модули упругости существенно возрастают при уменьшении объема кристаллитов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект «Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз» №FSWG-2020-0007 (МГСУ) и тема Госзадания ИНЭОС РАН № 0085-2019-0004).

В МГСУ проведены расчеты модуля упругости эластомеров при разной концентрации кристаллитов и их объемах. В ИЭОС РАН получены формулы для расчета модуля упругости всех объектов исследования и построены графики зависимостей модуля упругости от концентрации кристаллитов и их объемах.

Литература

1. A.A. Askadskii, Computational Materials Science of Polymers, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003, 695 pp.
2. A. Askadskii, M. Popova, T. Matseevich, E. Afanasyev. The influence of the degree of crystallinity on the elasticity modulus of polymers // Advanced Materials Research, 2013, Vols. 864–867.
3. Harutun G. Karian. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. – Second Edition, Revised and Expanded. – NY.: Marcel Dekker, 2003. – 576 p.
4. D.W. van der Meer. Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene: Ph.D. thesis / D.W. van der Meer; University of Twente. – Enschede, 2003. – 203 p.
5. Clive Maier. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Data-book / Clive Maier, Teresa Calafut. – NY.: Plastics Design Library, 1998. – 434 p.
6. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / [Д.Р. Пол и др.]; под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: НОТ, 2009. – 606 с.
7. Нгуен Минь Туан. Наполненные полимерные композиты на основе модифицированного полипропилена с улучшенными физико-механическими характеристиками. Диссертация канд. техн. наук, 2018, РХТУ им. Д.И. Менделеева.
8. Jancar J. Structure-Property Relationships in Thermoplastic Matrices / J. Jancar // Mineral Fillers in Thermoplastics I / J. Jancar, E. Fekete, P. R. Hornsby, J. Jancar, B. Pukánszky, R. N. Rothon. – Berlin.: Springer, 1999. – p. 1–56.
9. Naderi M. Electrical and thermal properties of a thermoplastic elastomer nanocomposite based on polypropylene/ethylene propylene diene monomer/graphene / M. Haghnegahdar, G. Naderi, M. H. R. Ghoreishy // Soft Materials, – 2017. – Vol.15. – p. 82–94.
10. Шашок Ж.С. Технология эластомерных композиций. 2014. Минск, 115 с.