

УДК 691.175.2+677.494.742.3+539.376+543.421/424

## **ДЕФОРМАЦИОННО - ПРОЧНОСТНЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЁНОК**

**А. В. Шибанова<sup>1</sup>, Е. С. Цобкалло<sup>1,2</sup>, Б. Аксакал<sup>3</sup>, О. А. Москалюк<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>3</sup>Илдский Технический Университет, Стамбул, Турция

Получен пленочный композиционный материал на основе полипропилена, наполненного техническим углеродом. Исследовано влияние концентрации наполнителя на структуру, деформационно-прочностные свойства и процессы ползучести полученного композиционного материала в широком диапазоне нагрузок.

**Ключевые слова:** композиционный материал, полипропилен, технический углерод, плёнки, ползучесть.

Оценка протекания и прогнозирования релаксационных процессов в наполненных полимерных композиционных материалах (КМ) имеет большое практическое значение, однако в литературе имеется лишь ограниченная информация о ползучести таких материалов [1]. Одним из самых распространённых плёнокообразующих и волокнообразующих полимерных материалов является полипропилен (ПП). При введении углеродных наполнителей, таких, как технический углерод, углеродные нановолокна, многостенные и одностенные нанотрубки в ПП матрицу, были получены плёнки, нити и волокна с антистатическими свойствами [2–4]. Считается, что в структуре полимерной матрицы дисперсный наполнитель располагается в аморфных участках и оказывает существенное влияние на процессы формирования надмолекулярной структуры [5]. Введение в ПП матрицу дисперсных наполнителей влияет на деформационно-прочностные свойства [6; 7], однако релаксационное поведение этих материалов ранее не анализировалось.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Была получена серия образцов, состоящих из ПП матрицы и электропроводящего технического углерода (ТУ). Степень наполнения (С) ТУ составляла 0, 10, 20, 30 и 40 % от массы полимера. Изготовление плёночных образцов КМ производилось по расплавной технологии с использованием двухшнекового микрокомпаундера DSM Xplore 5ml Microcompounder. Получены композиционные плёнки с восьмью кратной степенью ( $\lambda=8$ ) ориентационной вытяжки. Образцы имели толщину 20–40 мкм и ширину 2–3.5 мм.

Для выяснения структурных особенностей КМ были получены микрофотографии поверхностей сколов волокон с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra-55 фирмы CarlZeiss (Германия), а также инфракрасные (ИК) спектры поглощения, полученные на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum One». Количественная обработка ИК-спектров заключалась в оценке оптических плотностей определенных полос поглощения [8]. Деформационно-прочностные свойства определялись из диаграмм растяжения на универсальной установке Instron-1122. Процесс ползучести исследовался в диапазоне значений напряжения от 75 до 150 МПа на релаксометре деформаций. Время ползучести составляло до 4 минут.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен характер распределения частиц ТУ в ПП матрице. На фотографиях видны частицы ТУ, выступающие над поверхностью скола. Стоит отметить, что частицы ТУ объединены в агрегаты с размером 1 – 3 мкм. Можно полагать, что структура КМ представляет собой ПП матрицу со статистически распределенными в ней агрегатами ТУ.

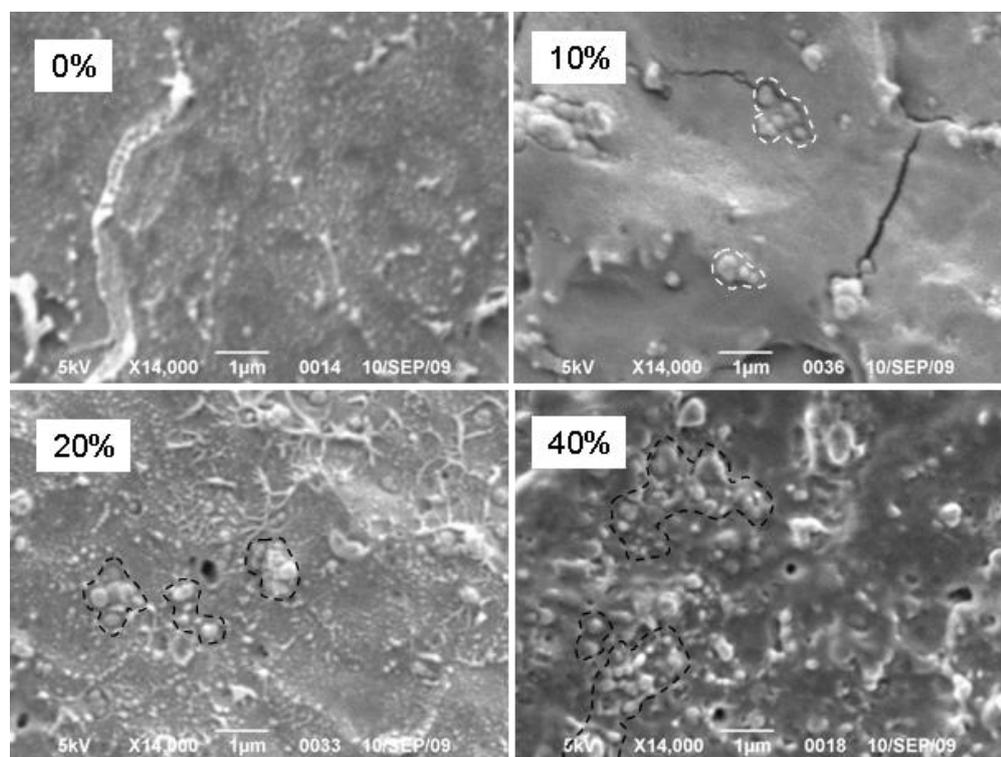


Рис. 1. СЭМ микрофотографии сколов невытянутых пленок на основе ПП с различным содержанием ТУ

Для оценки влияния наполнителя на степень кристалличности полимерной матрицы использовался метод ИК-спектроскопии. Анализировались полосы поглощения 841 и 998 см<sup>-1</sup>, оптические плотности этих полос пропорциональны содержанию вытянутых сегментов макромолекул ПП, содержащих более 4 и 12 мономерных звеньев соответственно. 1453 см<sup>-1</sup> – полоса поглощения характеризует антисимметричные деформационные колебания СН<sub>3</sub>-группы и выбрана в качестве внутреннего стандарта. Для оценки изменения кристалличности ПП матрицы введем показатель Cr, равный сумме оптических плотностей указанных выше структурно-чувствительных полос:

$$Cr = D_{841}/D_{1453} + D_{998}/D_{1453} \quad (1)$$

На рис. 2 приведена зависимость Cr (С), из которой следует, что при С = 10% кристалличность матрицы незначительно возрастает, при С > 10% наблюдается постепенное снижение степени упорядоченности структуры. При увеличении концентрации частицы ТУ ограничивают подвижность макромолекул в фронте кристаллизации, что приводит к затруднению процесса кристаллизации.

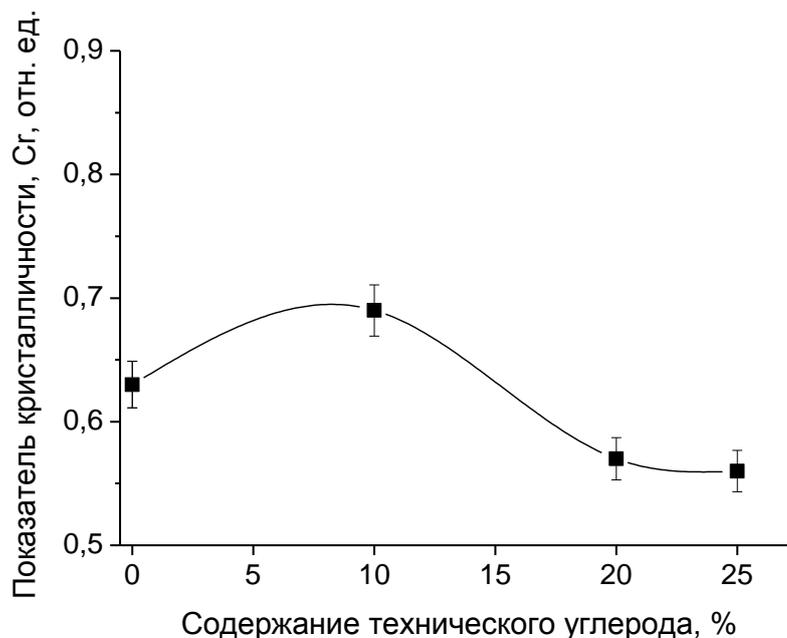


Рис. 2. Зависимость показателя кристалличности КМ от содержания ТУ

Из полученных диаграмм растяжения (рис. 3) определены основные механические характеристики: разрывное напряжение ( $\sigma_p$ ) и относительное разрывное удлинение ( $\epsilon_p$ ). Зависимости этих характеристик от содержания углерода (С) представлены на рис. 4. Значения прочности нитей снижаются с ростом С;  $\epsilon_p$  при малых значениях С растет, а

при более высоких  $C$  падает до исходных значений ненаполненного ПП [9].

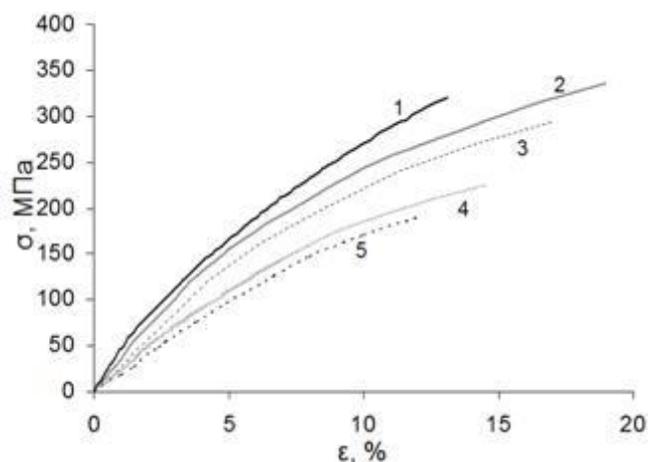


Рис. 3. Диаграмма растяжения КМ ПП-ТУ ( $\lambda=8$ ): 1 – чистый ПП; 2 –  $C = 10\%$ ; 3 –  $C = 20\%$ ; 4 –  $C = 30\%$ ; 5 –  $C = 40\%$

Снижение прочности может быть связано с повышением дефектности структуры при введении частиц ТУ. Некоторое повышение ( $\epsilon_p$ ) обусловлено некоторым пластификационным эффектом частиц ТУ.

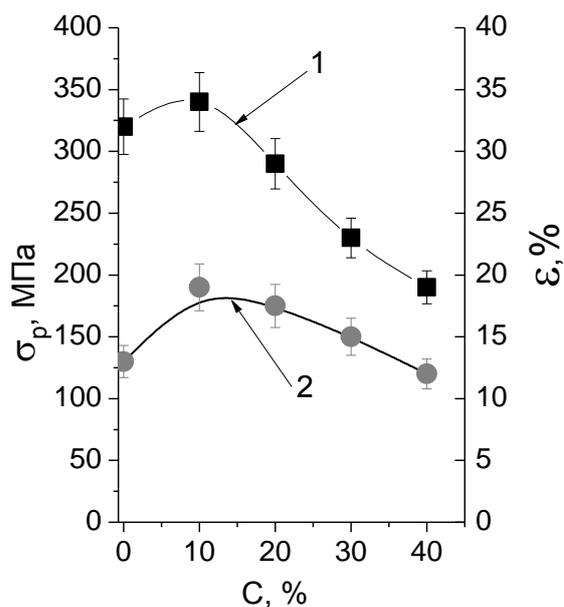
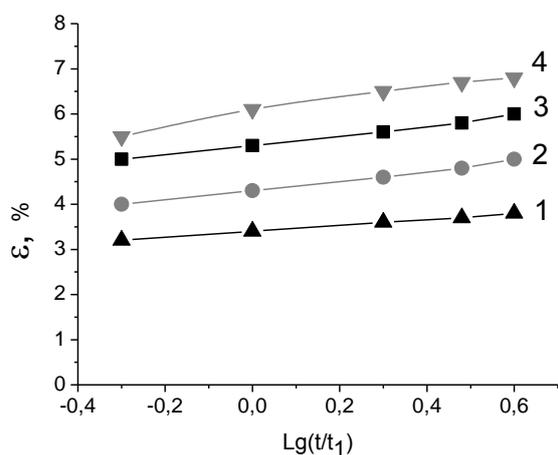


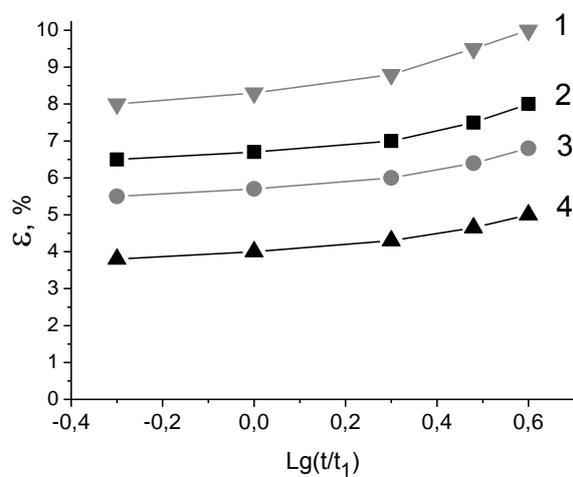
Рис. 4. Зависимости разрывного напряжения ( $\sigma_p$ ) (кривая 1) и разрывного удлинения ( $\epsilon_p$ ) (кривая 2) пленочной нити ПП – ТУ от  $C$

Прочностные и деформационные характеристики, несмотря на их важность, не позволяют проанализировать релаксационные процессы в

исследуемых КМ. Одним из наиболее значимых является процесс ползучести, т.е. процесс, отражающий изменение деформации материалов во времени под действием постоянной нагрузки. Семейства кривых ползучести были получены для КМ при содержании ТУ С = 0, 10, 20, 30, 40%. Для графического представления процессов ползучести удобно использовать полулогарифмическую систему координат, что связано с интенсивным протеканием ползучести в начальный период времени, а затем замедлением этого процесса.



а)



б)

Рис. 5. Семейства кривых ползучести ненаполненных плёночных нитей ПП (рис. 5а) и с С = 40 % (рис. 5б), при различных значениях напряжения  $\sigma$  (МПа): 75 (1); 100(2); 125 (3); 150 (4)

На рис. 5 в качестве примера представлены эти семейства для ненаполненных ПП нитей и для нитей с концентрацией наполнителя 40 %, соответственно.

Для выявления особенностей процесса ползучести в КМ требуется решить вопрос о выборе характеристик этого процесса. Семейства кривых ползучести были перестроены в семейства кривых податливости по следующей формуле:

$$D = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad (2)$$

Семейство кривых податливости для КМ с  $C = 40\%$  представлено на рис. 6. Аналогичные семейства кривых были получены и для КМ с другими значениями  $C$ .

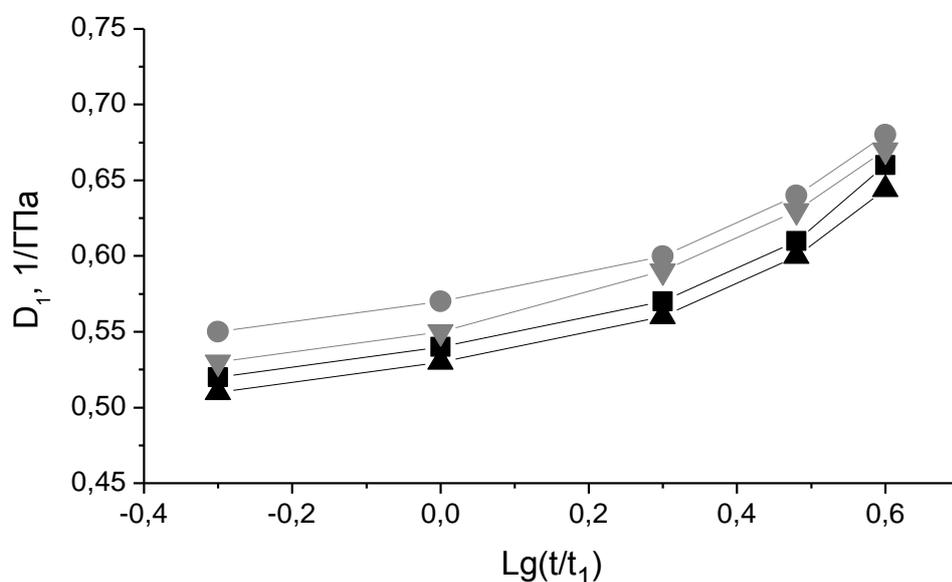


Рис. 6. Семейства кривых податливости для КМ с  $C = 40\%$

Зависимости  $D$  [ $\lg(t/t_1)$ ] при всех нагрузках расположены близко друг к другу, что позволяет характеризовать процессы ползучести по усреднённым значениям кривых податливости. Из усреднённых кривых податливости, полученных для КМ с  $C = 0, 10, 20, 30, 40\%$ , определяем значение  $D$  при времени  $t = 1$  минуте. Сравнивая жёсткость материалов, были определены значения релаксационного модуля ( $E_1$ ) при  $t = 1$  минуте ( $E_1 = 1/D_1$ ). Зависимость  $E_1$  ( $C$ ) представлена на рис. 7.

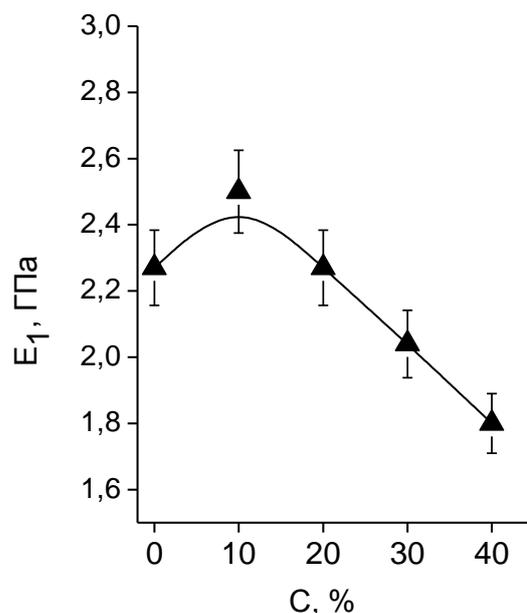


Рис. 7. Зависимость  $E_1(C)$ , полученного из кривых ползучести в композиционных плёночных нитях

Анализируя зависимость  $E_1(C)$ , отметим влияние степени наполнения на деформационные свойства КМ. При  $C > 10\%$  происходит заметное снижение  $E_1$ , что может быть связано с «разрыхлением» структуры полимерной матрицы. Второй характеристикой для сравнения процесса ползучести у нитей с различным содержанием наполнителя является значение скорости ползучести. Для оценки скорости ползучести будем использовать параметр скорости податливости ( $V$ ):

$$V = \frac{\partial D}{\partial \lg t} \quad (3)$$

В данной работе был выбран временной промежуток от 3 до 4 минут. На рис. 8 приведена зависимость параметра скорости податливости КМ от степени наполнения ТУ.

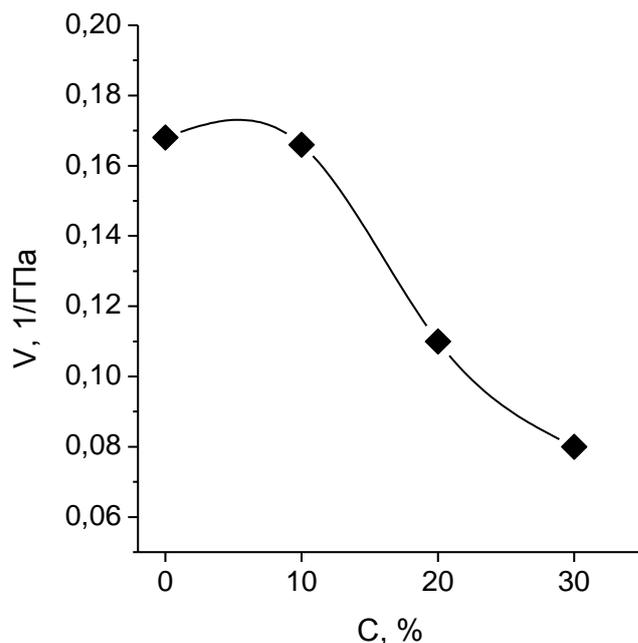


Рис. 8. Зависимость  $V$  пленочных нитей КМ от степени наполнения

При  $C > 10\%$  процесс ползучести существенно замедляется. На рис. 9 схематично представлена модель структуры пленочных нитей, содержащих ТУ.

В присутствии малого количества ТУ не происходит ориентации полимера в полной мере, как в случае чистого ПП. Увеличение концентрации ТУ до 20% приводит к негативным последствиям. Прочность материала становится ниже, чем у ненаполненного ПП. Такого количества наполнителя уже достаточно для внесения большого количества дефектов и значительного осложнения ориентационных процессов во время вытяжки. При дальнейшем введении наполнителя до  $K_{ТУ} = 30\text{--}40\%$  наблюдается та же негативная тенденция.

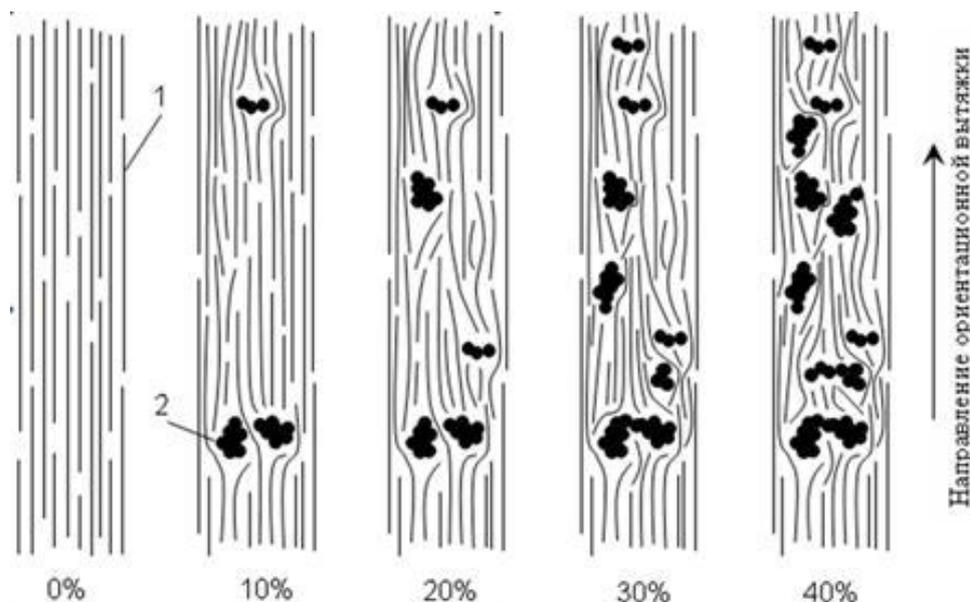


Рис. 9. Структурная модель плёночной нити ПП при  $\lambda=8$ , наполненной ТУ. 1–микрофибриллы ориентированного ПП; 2 – агрегат ТУ

#### ВЫВОДЫ

- Получены ориентированные плёночные КМ на основе полипропиленовой матрицы и технического углерода.
- Предложены характеристики, позволяющие провести сравнение процесса ползучести у ориентированных композиционных плёнок с различным содержанием ТУ. Показано, что концентрация наполнителя более 10% приводит к существенному замедлению процесса ползучести.
- Изучено влияние концентрации наполнителя ТУ на механические свойства КМ. Показано, что при концентрации менее 10% сохраняется прочность и жёсткость КМ, а значения разрывной деформации существенно возрастают.
- Показано влияние наполнителя на формирование надмолекулярной структуры ПП: при  $C=10\%$  кристалличность матрицы незначительно возрастает, при увеличении концентрации ТУ более 10% наблюдается постепенное снижение степени упорядоченности структуры полимера. Наполнитель разрыхляет структуру ПП, нарушает упорядоченность ориентированной надмолекулярной структуры полимера и приводит к дефектности структуры матрицы-полимера.

Список литературы

1. Nwabunma D., Kyu T. Polyolefin composites. John Wiley & Sons, Inc., 2008. 603p.
2. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. вып. 10. С. 1993–1998.
3. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е., Гойхман М.Я., и др. // Журнал прикладной химии. 2012. № 6. С. 977–982.
4. Москалюк О.А., Цобкалло Е. С., Юдин В. Е. // Дизайн. Материалы. Технология. 2012. № 5. С. 98–103.
5. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: 1991. 260 с.
6. Цобкалло Е.С., Баланёв А.С., Юдин В.Е., Москалюк О.А. // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2010. № 4. С. 25–29.
7. Москалюк О. А., Цобкалло Е. С., Юдин В. Е., Иванькова Е. М. // Химические волокна. 2014. № 5. С. 23–31.
8. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем. под ред. Э.Ф. Олейника. М., 1976. 470 с.
1. Цобкалло Е.С., Баланёв А.С., Михалчан А.А. // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение. Сб. науч. тр. Тверь. 2008. вып. 14. С. 36–41.

**DEFORMATION - STRENGTH AND RELAXATION PROPERTIES  
IN POLYPROPYLENE ORIENTED FILMS, FILLED CARBON  
PARTICLES**

**A.V. Shibanova<sup>1</sup>, E.S. Tsobkallo<sup>1,2</sup>, B. Aksakal<sup>3</sup>, O.A. Moskalyuk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design

<sup>2</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

<sup>3</sup>Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey

Polymer film composite material was prepared on the basis of polypropylene filled with carbon black. Effect of filler concentration on the structure, the deformation-strength properties and creep processes the obtained composite material were tested in a wide range of loads

**Keywords:** composite material, polypropylene, carbon black, films, creep

*Об авторах:*

ШИБАНОВА Анна Викторовна – аспирантка 2 года обучения кафедры сопротивления материалов, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: Anchik-89-89@mail.ru

ЦОБКАЛЛО Екатерина Сергеевна – доктор технических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Ве-

*Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 2.*

ликого, e-mail: tsobkallo@mail.ru

АКСАКАЛ Баки – Ph.D, Илдский Технический Университет, Стамбул, Турция, e-mail: phys\_ba2000@yahoo.com

МОСКАЛЮК Ольга Андреевна – кандидат технических наук, старший преподаватель, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: olga-moskalyuk@mail.ru