

ИЗСЛЕДВАНЕ НА УСИЛВАЩИЯ ЕФЕКТ НА ЦИКЛОЛЕФИНОВИ ФИБРИ ВЪРХУ МИКРОТВЪРДОСТНИТЕ СВОЙСТВА НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВИ СМЕСИ

Валентин ГАЙДАРОВ, Галина ЗАМФИРОВА, Лука ФАМБРИ

*В. Гайдаров, гл. ас., Г. Замфирова, доц. д-р, ВТУ "Т. Каблешков", ул. "Гео Милев" 158, София
БЪЛГАРИЯ*

*Л. Фамбри, Department of Materials Engineering, University of Trento, via Mesiano, 38050 Trento,
ИТАЛИЯ*

Резюме: Изследвани са смеси на полипропилен и циклоолефинов съполимер в различни процентни съотношения чрез сканираща електронна микроскопия и микротвърдостни методи. Установено е спонтанно формиране на фибри от циклоолефиновия компонент когато той е в малки количества. Микротвърдостните измервания потвърждават усилващата роля на този компонент вследствие на проявата на мащабния фактор.

Ключови думи: полипропилен, етилен-норборненови съполимери, микротвърдост, фибри, мащабен фактор.

ВЪВЕДЕНИЕ

Твърдостта е физикомеханична характеристика на материалите, дефинирана като локално съпротивление срещу проникване на твърдо тяло, наречено индентор. Тя се изчислява въз основа на формирания отпечатък на проникващото тяло със стандартна форма в изследвания материал. При микротвърдостта, за разлика от твърдостта, се използват по-малки натоварвания.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ

Изследвана е серия от смеси от полипропилен (PP) и циклоолефинов съполимер (COC) с различно процентно отношение: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 и 75 тегловни процента от циклоолефиновия съполимер, а така също чисти PP и COC. Полипропиленът Morlen C30G, производство на Basel (Италия), е с плътност $0,903 \text{ g/cm}^3$ и степен на кристалност 52%. Амorfният циклоолефин Toras 8007, производство на Ticona-Celanese

(Германия), съдържа 30% норборнен и 70% етилен и е с плътност $1,020 \text{ g/cm}^3$. Полимерите са смесвани при температура $190 \text{ }^\circ\text{C}$ в продължение на 3,5 min. Изготвени са два типа образци от изследваните смеси, отговарящи на:

1. Стандарт ISO 527 (обща дължина: 170 mm, дебелина: 4 mm, дължина и ширина на работния участък съответно: 80 mm и 10 mm, температура: $215 \text{ }^\circ\text{C}$, налягане: 30 MPa).

2. Стандарт ASTM D638 (обща дължина: 210 mm, дебелина: 3,3 mm, съответно дължина и ширина на работния участък: 80 mm и 12,8 mm, температура: $242 \text{ }^\circ\text{C}$, налягане: 20 MPa).

Микротвърдостните измервания са направени на стандартен уред за измерване на микротвърдост по Викерс – mhr-160, окомплектовка към светлинен микроскоп NU-2. Инденторът представлява правилна четириъгълна пирамида с ъгъл при върха 136° , натоварвана с тежести между 1,25 и 160 g. Времето на натоварване е 15 s.

Микротвърдост по Викерс (MNV) се определя по формула (1):

$$MHV = kP/d^2, \quad (1)$$

където P е приложеното натоварване в грамове, d е средния диагонал на отпечатъка след изваждане на индентора и k е константа, зависеща от геометрията на проникващата пирамида, равна на 18544. Микротвърдостта характеризира локалното пластично съпротивление на материала срещу проникване.

За изследване на морфологията на смесите се използва сканираща електронна микроскопия (SEM). Електронните микрофотографии са направени със сканиращ електронен микроскоп JSM 6400, перпендикулярно и успоредно на посоката на ориентация на материала в процеса на формоване.

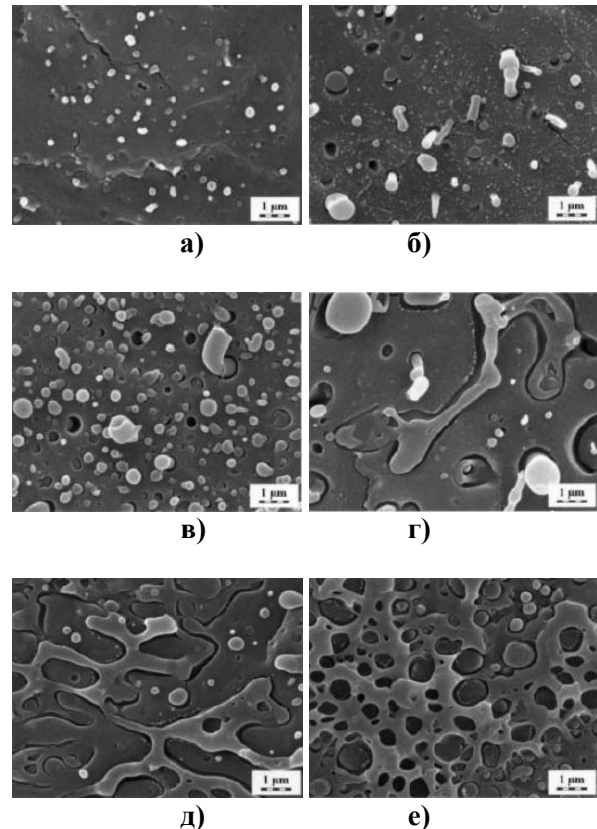
РЕЗУЛТАТИ И КОМЕНТАР

На фиг. 1 са показани електронни микрофотографски снимки на повърхности от PP/COC смеси (подготвени по стандарта ISO 527), взети перпендикулярно на посоката на леене. Смесите с отношение 90/10, 80/20, 70/30 и 60/40 съдържат диспергиран циклоолефинов компонент в полипропиленова матрица. В първите три от посочените смеси циклоолефинът формира единични фибри, като средният им диаметър нараства с увеличаване процентното съдържание на COC (табл. 1).

Таблица 1.

PP/COC смеси с отношение	Среден диаметър на фибрите [μm]
90/10	0,25
80/20	0,55
70/30	0,8
60/40	2,6

При 40% съдържание на COC, освен фибри има тенденция и към формиране на по-големи, удължени образувания с неправилна форма (фиг. 1г). Някои от големите COC форми съдържат PP фибри. Сместа 50/50 съдържа непрекъснатата фаза полипропилен с циклоолефинови фибри и непрекъснатата фаза циклоолефин с полипропиленови фибри (фиг. 1д). Сместа 25/75 съдържа PP фибри в COC матрица (фиг. 1е).



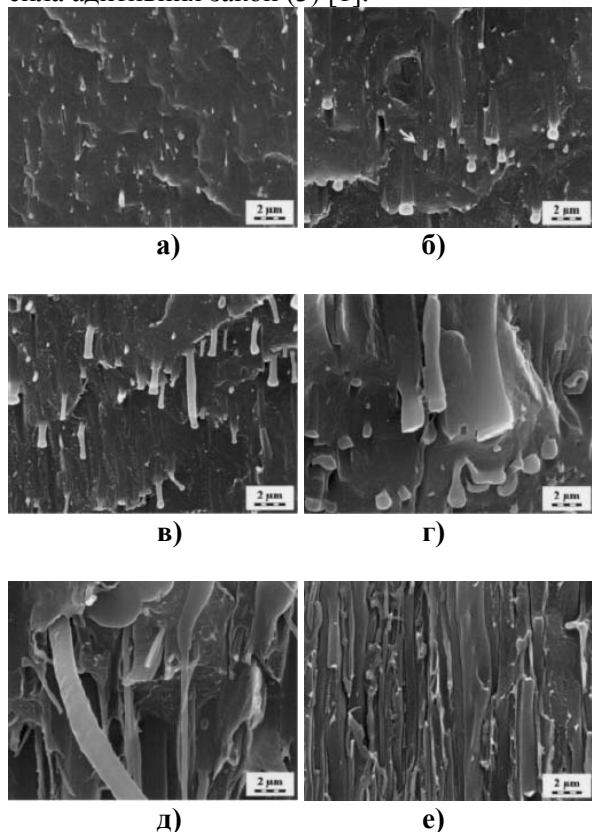
Фиг. 1. Електронни микрофотографии на шест различни композиции PP/COC направени на повърхност, перпендикулярна на ориентацията на образца: (а) 90/10, (б) 80/20, (в) 70/30, (г) 60/40, (д) 50/50 и (е) 25/75.

На фиг. 2 са показани електронни микрофотографски снимки на повърхности от PP/COC смеси, взети успоредно на посоката на леене. Те потвърждават, че смесите PP/COC в отношение 90/10, 80/20 и 70/30 съдържат относително дълги COC фибри, които са напълно ориентирани в посоката на леене. В сместа 60/40, освен фибри, се виждат и по-големите образувания (фиг. 2г). Последната снимка от фиг. 2, отнасяща се за смес 25/75, показва наличието на фибри от PP в матрицата от COC (фиг. 2е).

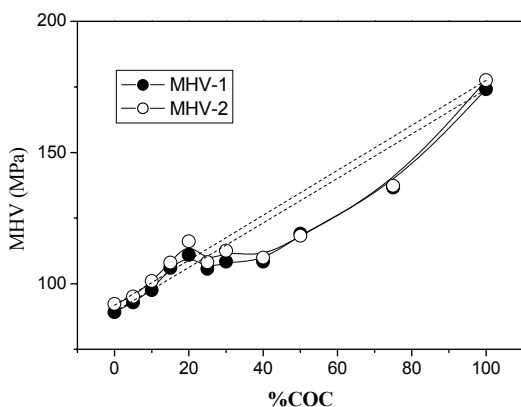
На фиг. 3 са представени резултатите за микротвърдостта по Викерс, в зависимост от процентното съдържание на циклоолефин, за всички образци, подготвени по стандарти ISO и ASTM. Вижда се, че съответните стойности за образците по стандарт ASTM са малко по-големи, което може да се обясни с по-високата температура при изготвяне на образците.

При полимерните смеси, ако има добра съвместимост между полимерите и ако няма

химично или физично взаимодействие, е в сила адитивния закон (3) [1]:



Фиг. 2. Електронни микрофотографии на шест различни композиции PP/COC направени на повърхност, успоредна на ориентацията на образца: (а) 90/10, (б) 80/20, (в) 70/30, (г) 60/40, (д) 50/50 и (е) 25/75.



Фиг. 3. Зависимост на микротвърдостта от процентното съдържание на СОС.

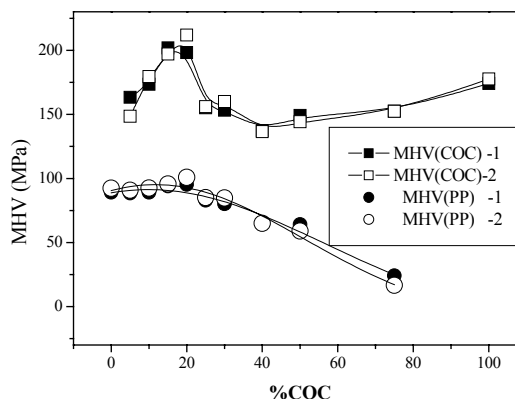
$$MHV = xMHV_{COC} + (1 - x)MHV_{PP}, \quad (3)$$

където с x е означена частта на СОС в смесите, а MHV_{COC} и MHV_{PP} са съответните

микротвърдости на първоначалните чисти полимерни компоненти.

От графиките се вижда, че с увеличаване на процентното съдържание на СОС нараства микротвърдостта по Викерс, но има отклонение от адитивния закон (пунктирна линия). До 10% СОС и за двата типа образци микротвърдостта по Викерс нараства, следвайки адитивния закон, но при увеличаване на този процент до 20, експерименталните стойности са по-големи. Подобно подобрене на механичните свойства обикновено настъпва при добавяне в смесите на компатибилизатори. Обикновено смесите влошават механичните си свойства поради наличието на микрокухнини и други дефекти, които възникват вследствие на недобрите контакт между компонентите. В този случай повишаването на микро-твърдостта може да се обясни с промяна на механичните свойства на компонентите, вследствие проява на мащабния фактор при намаляване на размера на образуваните фибри.

Ние сме определили собствената микротвърдост на СОС фибрите, прилагайки адитивното правило за двукомпонентна система и полагайки, че полипропиленовата матрица не променя своите микротвърдостни свойства в смесите ($MHV_{PP} = 89$ МПа за образците по ISO и $MHV_{PP} = 92$ МПа съответно по ASTM). Използвали сме същия подход и в обратния случай: определили сме собствената микротвърдост на полипропиленовия компонент, полагайки, че СОС не променя своята микротвърдост в сместа ($MHV_{COC} = 174$ МПа за ISO и $MHV_{COC} = 177$ МПа за ASTM). Пресметнатите стойности за двата компонента са показани на фиг. 4.



Фиг. 4. Зависимост на собствената микротвърдост по Викерс от процентното съдържание на СОС в смесите.

На фигурата се вижда, че микротвърдостта на циклоолефиновата компонентата има максимум при образци с отношение PP/COC 80/20. След 30% COC, MHV има стойности близки до тези на чистия COC.

Този интересен ход на пресметнатите собствени микротвърдости на циклоолефиновата компонента може да се интерпретира по следния начин: когато COC е в големи количества (повече от 40%), неговите механични свойства са еднакви, независимо от това дали той играе ролята на матрица, при съдържание над 50% или на пълнител с голям диаметър на фибрите при 40%. Намалването на циклоолефиновата компонента води до намаляване на средния диаметър на фибрите и от там до подобряване на механичните им свойства. Тъй като пълнителят е аморфен материал, не може да се очаква, че настъпват някакви структурни промени в него. Ето защо повишаването на MHV_{COC} , когато съдържанието му намалява от 40 до 20%, може да се обясни с проявата на основните положения на мащабния фактор. Но тогава защо MHV_{COC} намалява, когато съдържанието на COC е по малко от 20%? Ние предполагаме, че част от тънките фибри близо до повърхността, бидейки относително крехки, могат да бъдат прекъснати, когато са подложени на деформация под индентора. В този случай пресметнатите стойности на MHV_{COC} , за образците съдържащи по-малко от 20% COC, не могат да бъдат считани за реални.

От друга страна, стойностите на MHV за PP компонента остават почти същите, като тези на чистия PP, до около 20 процентно съдържание на COC и след това бързо намаляват.

Причината за бързото намаляване на MHV_{PP} за смеси, съдържащи повече от 20% COC, може да се дължи на промени в перфектността на кристалната фаза на полипропилен или на появата на ваканции в материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

PP/COC смесите, изготвени чрез леене под налягане, показват спонтанно формирана фибриларна морфология, доказана чрез анализ на електронни микрофотографии. Образците от смесите 90/10, 80/20 и 70/30 съдържат в полипропиленовата матрица фибри от етилен-норборненовия съполимер, чиито среден диаметър нараства с увеличаване на дела на COC.

Микротвърдостните измервания потвърждават усиливащата роля на циклоолефиновия компонент в смесите, когато същият е в малки количества. Показано е, че проявата на мащабния фактор е една от основните причини за нарастване на микротвърдостта на смесите, съдържащи циклоолефинови фибри с малък диаметър. Но когато полипропиленът е в малки количества, неговата собствена микротвърдост не допринася за общата твърдост на смесите.

ЛИТЕРАТУРА:

[1] Balta Calleja F., Fakirov S., *Microhardness of polymers*, Cambridge University Press, 2000.

[2] Pegoretti A., Kolarik J., Fambri L., Penati A., *Polipropylene/cycloolefin copolymer blends: effect of fibrous phase structure on tensile mechanical properties*, *Polymer* 44, 2003, 3381-3387.

THE REINFORCING EFFECT OF THE CYCLOOLEFIN FIBRES ON THE MICROHARDNESS OF POLYPROPYLENE/CYCLOOLEFIN BLENDS

Valentin Gaydarov¹, Galina Zamfirova¹, Luca Fambri²

¹ Higher School of Transport "Todor Kableshkov", 158 Geo Milev street, 1574 Sofia
BULGARIA

² Department of Materials Engineering, University of Trento, via Mesiano, 38050 Trento,
ITALY

Abstract: Different compositions of polypropylene and cycloolefin copolymers are studied by scanning electron microscopy and microhardness methods. The formation of spontaneously arising fibers of cycloolefin is identified when this component is at small quantity. Microhardness measurements confirm the reinforcing role of cycloolefin as a consequence of the scale factor.

Key words: polypropylene, ethylene-norbornene copolymers, microhardness, fibers, scale factor