

А. И. Нигматуллина, С. И. Вольфсон, Н. А. Охотина

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Ключевые слова: нанокomпозиты, динамические термоэластопласты, структурные характеристики.

Изучены структурные характеристики (фрактальная размерность структуры, коэффициент Пуассона, показатель статической гибкости, степень натяжения аморфных цепей) нанокomпозитов на основе динамических термоэластопластов.

Keywords: nanocomposites, dynamically vulcanized thermoelastoplastics, structure characteristics.

The structure characteristics (fractal dimension of structure, Poisson's constant, index of statical flexibility, tightness of amorphous chains) of nanocomposites based on dynamically vulcanized thermoelastoplastics were analyzed.

В результате исследований, проведенных на кафедре ХТПЭ КНИТУ, были изучены закономерности влияния способа введения и дозировки органомодифицированного нанонаполнителя Cloisite 15A в нанокomпозитах на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена [1-4]. Экспериментальные закономерности были подтверждены теоретическими расчетами их структурных характеристик. Для расчетов были применены методы фрактального анализа, поскольку формирование структуры полиолефин-эластомерной матрицы композитов происходит в трехмерном евклидовом пространстве.

В качестве структурной характеристики использована фрактальная размерность d_f , как наиболее общий информатор состояния структуры [5]. Фрактальная размерность структуры композита определяется по уравнению [6]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu), \quad (1)$$

где $d = 3$ – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал; μ – коэффициент Пуассона, определяемый из результатов механических испытаний с помощью соотношения [7]

$$\sigma / E = (1 - 2\mu) / 6(1 + \mu), \quad (2)$$

где σ – условная прочность при разрыве, МПа; E – модуль упругости, МПа.

Результаты расчета величины фрактальной размерности представлены в табл. 1. Полученные данные (табл. 1) показывают, что величина статической гибкости полимерной цепи ДТЭП, содержащих ММТ, превышает показатель статической гибкости полимерной цепи ненаполненного ДТЭП, а величина статической гибкости полимерной цепи в межфазной области C_{∞}^{mf} выше у композитов, полученных при введении нанонаполнителя в каучук.

Более высокие значения величины статической гибкости полимерной цепи в наполненных системах позволяют предположить изменение степени натяжения цепей на поверхности пластины наполнителя.

Результаты расчета показали, что величина d_f для ненаполненных композитов несколько ниже по сравнению с наполненными и что для композитов, полученных при соотношении каучука и ПП БНКС-18:ПП = 70:30 она меньше, чем при соотношении БНКС-18:ПП = 50:50. Но во всех случаях значения $d_f < 3$, что свидетельствует о формиро-

вании структуры нанокomпозитов в трехмерном фрактальном пространстве.

Таблица 1 – Структурные характеристики и свойства композитов на основе бутадиен-нитрильного каучука, полипропилена и монтмориллонита

Структурные характеристики	Дозировка Cloisite 15A			
	0	1	3	5
1	2	3	4	5
Соотношение БНКС-18:ПП= 70:30				
Введение Cloisite 15A в полипропилен				
d_f	2,608	2,666	2,656	2,656
μ	0,304	0,333	0,328	0,328
φ_n	–	0,006	0,018	0,030
φ_{mf}	–	0,130	0,119	0,108
l_{mf} / ϵ_{nl}	–	11,4	3,3	1,8
C_{∞}	3,55	4,00	3,91	3,91
C_{∞}^{mf}	–	7,0	6,6	6,9
$C_{\infty}^{ДЦ}$	–	14,70	14,60	14,49
$D_{ц}$	–	1,94	1,97	1,96
Введение Cloisite 15A в каучук				
d_f	2,608	2,642	2,634	2,666
μ	0,304	0,321	0,317	0,333
φ_n	–	0,006	0,018	0,030
φ_{mf}	–	0,125	0,115	0,129
l_{mf} / ϵ_{nl}	–	10,4	3,2	2,2
C_{∞}	3,55	3,79	3,73	4,0
C_{∞}^{mf}	–	5,5	5,1	7,0
$C_{\infty}^{ДЦ}$	–	15,30	15,04	12,58
$D_{ц}$	–	2,0	2,0	1,83
Соотношение БНКС-18:ПП= 50:50				
Введение Cloisite 15A в полипропилен				
d_f	2,620	2,746	2,746	2,760
μ	0,310	0,373	0,373	0,38
φ_n	0	0,006	0,018	0,030
φ_{mf}	0	0,189	0,183	0,184
l_{mf} / ϵ_{nl}	–	15,1	5,1	3,1
C_{∞}	–	4,94	4,94	5,17
C_{∞}^{mf}	3,63	10,6	10,7	12,0
$C_{\infty}^{ДЦ}$	–	10,28	9,95	9,36
$D_{ц}$	–	1,46	1,44	1,36
Введение Cloisite 15A в каучук				
d_f	2,620	2,772	2,774	2,792

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
μ	0,310	0,386	0,387	0,396
φ_n	0	0,006	0,018	0,030
φ_{mf}	0	0,229	0,222	0,230
l_{mf}/e_{nl}	—	19,1	6,2	3,8
C_∞	—	5,39	5,42	5,81
C_∞^{mf}	3,63	11,3	11,7	13,1
$C_\infty^{D_c}$	—	8,50	8,34	7,69
D_c	—	1,27	1,25	1,16

* d_f – фрактальная размерность структуры;

μ – коэффициент Пуассона;

φ_n и φ_{mf} – объемные доли наполнителя и межфазных областей;

l_{mf} – толщина межфазного слоя;

e_{nl} – толщина пластины ММТ;

C_∞ – показатель статической гибкости полимерной цепи;

C_∞^{mf} – показатель статической гибкости полимерной цепи в межфазной области;

D_c – степень натяжения аморфных цепей, $1 < D_c \leq 2$

Важную роль в упрочнении композитов играет процесс формирования межфазных слоев, поэтому была рассчитана относительная доля межфазных областей φ_{mf} [8] по уравнению:

$$E_k / E_m = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (3)$$

где E_k и E_m – модули упругости наполненного и ненаполненного ДТЭП соответственно; φ_n – объемная доля наполнителя.

Зная φ_{mf} , можно рассчитать отношение толщины межфазного слоя l_{mf} к толщине пластины слоистого наполнителя [8-10]:

$$l_{mf} / e_{nl} = \varphi_{mf} / 2\varphi_n \quad (4)$$

По величинам фрактальной размерности ненаполненных и наполненных слоистым силикатом Cloisite 15A композитов были найдены значения характеристического отношения C_∞ [11], которое является показателем статической гибкости полимерной цепи и определяется согласно уравнению:

$$C_\infty = [2 d_f / d (d - 1)(d - d_f)] + 4/3 \quad (5)$$

где $d = 3$ – размерность евклидова пространства; d_f – фрактальная размерность полимера.

По показателям статической гибкости цепей для ненаполненного (C_∞^0) и наполненного композитов (C_∞) можно рассчитать также величину статической гибкости полимерной цепи в межфазной области C_∞^{mf} по уравнению:

$$C_\infty^{mf} \cdot \varphi_{mf} = C_\infty - C_\infty^0 \cdot (1 - \varphi_{mf}) \quad (6)$$

Это подтверждено расчетом степени натяжения аморфных цепей, поскольку, согласно [10], модуль упругости аморфно-кристаллических полимеров контролируется структурой некристаллических областей и величина E растет по мере усиления натяжения цепей в аморфных областях (аморфных цепей) указанных полимеров.

Величина степени натяжения аморфных цепей D_c варьируется в пределах $1 < D_c \leq 2$, когда при $D_c = 1$ цепь полностью вытянута между точками ее фиксации (подвижность такого участка цепи полностью заморожена), а при $D_c = 2$ цепь имеет максимально возможную подвижность, типичную для каучукоподобного состояния полимеров. Это позво-

ляет достаточно просто и адекватно описать степень натяжения аморфных цепей полимера с помощью размерности D_c .

Величину D_c можно рассчитать по уравнению (7) [9-10]:

$$2 / (\varphi_n + \varphi_{mf}) = C_\infty^{D_c} \quad (7)$$

Рассчитанные значения D_c , приведенные в табл. 1, показывают, что степень натяжения аморфных цепей зависит от содержания каучуковой фазы и максимальна для композитов, полученных при соотношении БНКС-18:ПП = 70:30 и при введении 1 и 3 мас. ч. Cloisite 15A в каучуковую фазу.

Закономерности изменения свойств композитов, полученные по результатам расчетов структурных характеристик, подтвердились при экспериментальных исследованиях нанокомпозитов (табл. 2).

Таблица 2 – Деформационно-прочностные свойства динамических термоэластопластов

Каучук	Дозировка Cloisite 15A, мас. ч.	Условная прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Относит. удлинение при разрыве, %
БНКС-18	-	4,0	80,1	158
	Введение Cloisite 15A в полипропилен			
	1	4,6	109,6	196
	3	4,7	110,0	204
	5	4,8	110,5	208
	Введение Cloisite 15A в каучук			
	1	4,8	107,0	185
	3	5,0	108,4	219
	5	4,9	118,8	191
	-	3,7	80,0	115
БНКС-26	Введение Cloisite 15A в полипропилен			
	1	4,2	88,0	145
	3	4,5	95,0	154
	5	4,7	110,0	167
	Введение Cloisite 15A в каучук			
	1	4,6	87,7	154
	3	4,7	93,4	176
	5	4,9	103,6	173
	-	3,0	75,0	80,0
	Введение Cloisite 15A в полипропилен			
БНКС-40	1	3,2	82,6	96
	3	3,5	90,5	110
	5	3,7	101,3	118
	Введение Cloisite 15A в каучук			
	1	3,7	85,5	109
	3	3,9	90,7	115
	5	3,8	109,4	121

Из данных таблицы 2 следует, что лучшие результаты получаются для ДТЭП на основе каучука БНКС-18 при введении 1-3 мас. ч. наполнителя Cloisite 15A в каучук, а не в полипропилен. По сравнению с ненаполненным ДТЭП введение Cloisite 15A наиболее существенно повышает модуль упругости – в 1,5-1,7 раза при сохранении или небольшом росте прочности и относительного удлинения при разрыве.

При содержании в ДТЭП органоглины Cloisite 15A в количестве более 3 мас. ч. наблюдается дальнейшее повышение модуля упругости при одновременном снижении величины относительного удлинения и незначительного уменьшения прочности при растяжении. Следует отметить также, что во всех случаях повышение степени полярности каучука снижает показатели свойств композитов, что может быть следствием различной степени совместимости компонентов ДТЭП друг с другом и органофильным монтмориллонитом.

Литература

1. Вольфсон С.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные монтмориллонитом/ С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Р.К.Сабилов, В.В. Власов, Л.В. Трофимов// Каучук и резина. – 2010. - № 3. –С.11-14.
2. Нигматуллина А.И. Свойства динамических термоэластопластов, содержащих модифицированный полипропилен и слоистый наполнитель/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, М.С. Шалдыбина// Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 9 - С. 329-333.
3. Нигматуллина А.И. Оценка совместимости наночастиц органоглины с компонентами динамических термоэластопластов на основе полипропилена и бутадиенитрильных каучуков/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, С.В. Крылова// Вестник Казанского технологического университета. – 2009. - № 6. - С. 204-207.
4. Вольфсон С.И. Исследование упруго-гистерезисных характеристик динамических термоэластопластов/ Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Нигматуллина, А.И., Сабиров Р.К. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. Т.15, № 11, С. 100-101.
5. Козлов Г.В. Структура и механические свойства полимерных нанокомпозитов в рамках фрактальной концепции/ Г.В.Козлов, А.Х. Маламатов, Е.М.Антипов, Ю.Н. Карнет, Ю.Г. Яновский// Механика композиционных материалов и конструкций, 2006, т.12, № 1, с. 99-140.
6. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела/ А.С. Баланкин// М.: Изд-во Министерство обороны СССР, 1991. – 404с.
7. Козлов Г.В. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров/ Г.В.Козлов, Д.С. Сандитов// Новосибирск, Наука, 1994. – 261с.
8. Маламатов А.Х. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов/А.Х. Маламатов, Г.В. Козлов, М.А. Микитаев//– М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. – 240с.
9. Козлов Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ/Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, Ю.Н.Карнет// М.: Альянстрасантом, 2008. –363с.
10. Козлов Г.В. Прогнозирование предельных характеристик нанокомпозитов полимер /органоглина/ Г.В.Козлов, М.А. Микитаев // Наноиндустрия, 2009, № 5, с. 26-28.
11. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров / В.П. Будтов // СПб: Химия, 1992. – 384с.

© **А. И. Нигматуллина** – доцент кафедры ХТПЭ КНИТУ, nigmatullina-al@mail.ru; **С. И. Вольфсон** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ХТПЭ КНИТУ; **Н. А. Охотина** – канд. техн. наук, проф. той же кафедры, okhna@mail.ru.