

Г. М. Магомедов, К. С. Дибирова, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев,
Г. Е. Заиков, В. И. Бутовецкая, Р. Я. Дебердеев

СВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО, НАДСЕГМЕНТАЛЬНОГО И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ В НАНОКОМПОЗИТАХ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ/ОРГАНОГЛИНА

Ключевые слова: аморфно-кристаллический полимер, наноккомпозит, органоглина, структура, морфология, деформирование.

Показано, что степень натяжения аморфных цепей, реализуемая в процессе кристаллизации, является важным фактором формирования структуры аморфно-кристаллических полимеров. Обнаружена тесная взаимосвязь молекулярного, надсегментального и морфологического уровней структуры указанных полимеров.

Key words: semicrystalline polymer, nanocomposite, organoclay, structure, morphology, deformation.

It has been shown that the amorphous chains tightness extent, realized in crystallization process, is important factor of semicrystalline polymers structure formation. The close intercommunication of molecular, suprasegmental and morphological levels of the indicated polymers structure was found.

Введение

Полимерные наноккомпозиты представляют собой сложные динамические системы, в которых существует взаимосвязь всех структурных уровней: молекулярного, надсегментального и морфологического. Введение нанонаполнителя (в рассматриваемом случае – органоглины) приводит к изменению баланса указанных выше структурных уровней и, соответственно, к изменению свойств наноккомпозитов [1]. Поэтому целью настоящей работы является исследование взаимосвязи характеристик упомянутых выше уровней на примере наноккомпозитов полиэтилен высокой плотности/Na⁺-монтмориллонит (ПЭВП/ММТ).

Экспериментальная часть

Использованы данные работы [2] для наноккомпозитов ПЭВП/ММТ, в которых содержание ММТ варьировалось в пределах 0-5 мас. % и совмещающего агента (малеинового ангидрида) – в пределах 0-10 мас. %. Такая вариация приводит к изменению модуля упругости E примерно в 3 раза [2].

Результаты и обсуждение

Как известно [3], при кристаллизации из расплава кристаллические области аморфно-кристаллических полимеров порождают натяжение участков цепей в аморфной фазе (аморфных цепей), которое характеризуется параметром β и оказывает сильное влияние на свойства указанных полимеров. Величину β можно определить из уравнения [4]:

$$\beta = \frac{E_n}{E_{кр}(1-K)}, \quad (1)$$

где E_n – модуль упругости наноккомпозита, $E_{кр}$ – аксиальный модуль упругости кристаллической компоненты, равный 225 ГПа [4], K – степень кристалличности, равная 0,72.

Наиболее общей молекулярной характеристикой полимерных материалов является характеристическое отношение C_∞ , которое является показате-

лем статистической гибкости полимерной цепи и определяется следующим образом [4]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (2)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), d_f – фрактальная размерность структуры полимерного материала, методика расчета которой приведена в [1, 4].

На рис. 1 показана зависимость $C_\infty(\beta^{1/2})$ (такая форма этой зависимости выбрана для ее линеаризации), которая демонстрирует рост C_∞ по мере увеличения β и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$C_\infty = 2 + 45\beta^{1/2}. \quad (3)$$

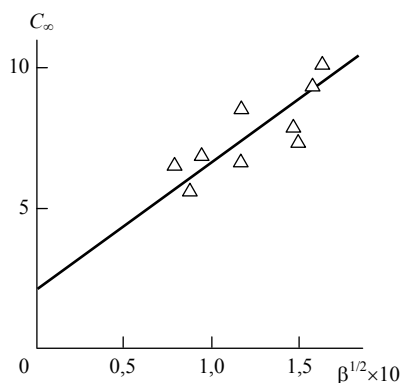


Рис. 1 - Зависимость характеристического отношения C_∞ от степени натяжения аморфных цепей β для наноккомпозитов ПЭВП/ММТ

Нетрудно видеть, что при отсутствии натяжения аморфных цепей ($\beta=0$) величина C_∞ достигает своего минимального значения, равного 2,0, что соответствует минимальной размерности $d_f=2,0$ или, согласно эмпирическому уравнению [1]

$$d_f = 2 + K \quad (4)$$

нулевой степени кристалличности.

Надмолекулярную (точнее, надсегментальную) структуру полимера можно характеризовать уровнем локального порядка, описываемого с по-

мощью относительной доли областей этого порядка (нанокластеров) $\phi_{кл}$, которая определяется из уравнения [4]:

$$d_f = 3 - 6 \times 10^{-10} \left(\frac{\phi_{кл}}{SC_{\infty}} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы, равная $14,4 \text{ \AA}^2$ для ПЭВП [1].

На рис. 2 приведена зависимость $\phi_{кл}$ по молекулярной кратности вытяжки $\lambda_{мол}$ для компонентов сверхвысокомолекулярный полиэтилен/боксит (СВМПЭ/боксит) (сплошная линия).

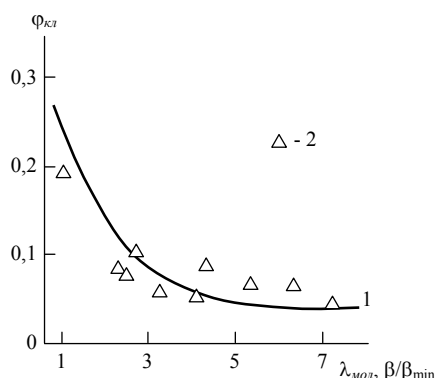


Рис. 2 - Зависимости относительной доли нанокластеров $\phi_{кл}$ от молекулярной кратности вытяжки $\lambda_{мол}$ (1) или β/β_{min} (2) для компонентов СВМПЭ/боксит (1) и нанокompозитов ПЭВП/ММТ (2)

Для нанокompозитов ПЭВП/ММТ аналог параметра $\lambda_{мол}$ можно получить как отношение β/β_{min} , где β_{min} – минимальное натяжение аморфных цепей для ПЭВП с величиной $E=0,3 \text{ ГПа}$ [1]. Как следует из данных рис. 2, зависимость $\phi_{кл}(\beta/\beta_{min})$ для нанокompозитов ПЭВП/ММТ хорошо согласуется с аналогичной зависимостью $\phi_{кл}(\lambda_{мол})$ для экструдированных (ориентированных) компонентов. Иначе говоря, уровень локального порядка, характеризуемый параметром $\phi_{кл}$, снижается по мере натяжения цепей независимо от его происхождения. Как известно [1], модуль упругости дисперсно-наполненных нанокompозитов увеличивается по мере уменьшения размеров частиц нанонаполнителя. При рассмотрении полимеров как естественных нанокompозитов роль нанонаполнителя играют нанокластеры и уменьшение их размеров также приводит к увеличению E_n [1]. Оценить размер нанокластера можно количеством статистических сегментов $n_{кл}$, входящих в него. Величина $n_{кл}$ определяется следующим образом [4]:

$$n_{кл} = \frac{2M_z}{M_{кл}}, \quad (6)$$

где M_z и $M_{кл}$ – молекулярная масса участка цепи между узлами традиционных макромолекулярных зацеплений и нанокластерами, соответственно.

Для ПЭВП $M_z=1790 \text{ г/моль}$ [1], а величина $M_{кл}$ определяется из уравнения [4]:

$$M_{кл} = \frac{\rho N_A}{v_{кл}}, \quad (7)$$

где ρ – плотность полимера (для ПЭВП $\rho=960 \text{ кг/м}^3$ [2]), N_A – число Авогадро, а величина $v_{кл}$ определяется следующим образом [4]:

$$v_{кл} = \frac{\phi_{кл}}{SC_{\infty} l_0}, \quad (8)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная $0,154 \text{ нм}$ для ПЭВП [4].

На рис. 3 приведена зависимость $n_{кл}(\beta)$ для исследуемых нанокompозитов, из которой следует снижение $n_{кл}$ по мере роста β . Указанное снижение $n_{кл}$ приводит к увеличению E_n от $0,46$ до $1,40 \text{ ГПа}$, т.е. примерно в 3 раза [2].

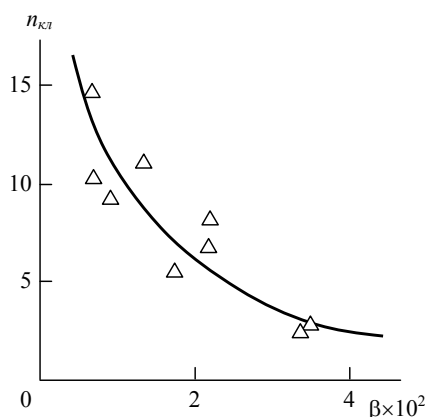


Рис. 3 - Зависимость числа сегментов в одном нанокластере $n_{кл}$ от степени натяжения аморфных цепей β для нанокompозитов ПЭВП/ММТ

И в заключение рассмотрим степень видоизменения кристаллической структуры рассматриваемых нанокompозитов в процессе деформирования, которая характеризуется долей кристаллитов $\chi_{кр}$, подвергающихся механическому разупорядочению. На рис. 4 приведена зависимость $\chi_{кр}$ от решеточного параметра Грюнайзена γ_L для нанокompозитов ПЭВП/ММТ и ПЭВП в ударных испытаниях.

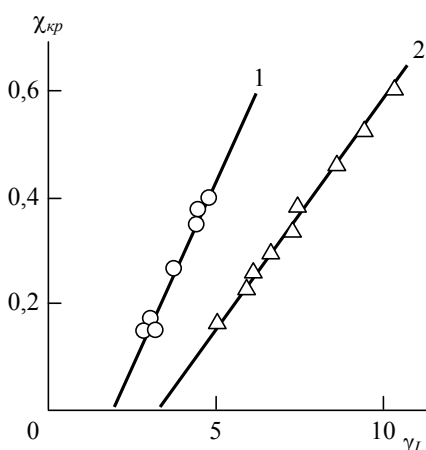


Рис. 4 - Зависимости относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергшейся механическому разупорядочению, от решеточного параметра Грюнайзена γ_L для ПЭВП (1) и нанокompозитов ПЭВП/ММТ (2)

Значения γ_L и $\chi_{кр}$ определены согласно методикам [1] и [4], соответственно. Как можно видеть, для

обоих полимерных материалов зависимости $\chi_{кр}(\gamma_L)$ линейны, но при $\chi_{кр}=0$ экстраполируются к разным значениям γ_L : для ПЭВП к $\gamma_L=2,0$ и для ПЭВП/ММТ – к $\gamma_L=3,30$. Это означает, что условие $\chi_{кр}=0$ реализуется при разных значениях размерности структуры d_f : 2,50 и 2,67, соответственно. Как известно [4], указанные значения d_f соответствуют началу квазихрупкого и вязкого разрушения, соответственно. Иначе говоря, для исходного ПЭВП механическое разупорядочение может быть реализовано при квазихрупком разрушении, а для нанокмозитов ПЭВП/ММТ – только при вязком. Поскольку механическое разупорядочение является энергозатратным процессом, то из выполненного выше анализа следует, что введение органоглины охрупчивает матричный ПЭВП. Увеличение $\chi_{кр}$ по мере роста γ_L объясняется следующим образом. Как известно [1], параметр Грюнайзена межмолекулярных связей γ_L характеризует степень ослабления указанных связей при воздействии на полимер, поэтому увеличение γ_L облегчает механическое разупорядочение кристаллической фазы, т.е. повышает $\chi_{кр}$.

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали тесную взаимосвязь между молекулярным (C_∞), надсегментальным ($\phi_{кл}$, $n_{кл}$, γ_L , d_f) и мор-

фологическим ($\beta, \chi_{кр}$) уровнями структуры нанокмозитов ПЭВП/ММТ.

Литература

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокмозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. – 278 с.
2. Ranade A., Nayak K., Fairbrother D., D'Souza N.A. Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity. // Polymer. – 2005. – Vol. 46. - № 23. – P. 7323-7333.
3. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
4. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров. // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. - № 7. – С. 717-764.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Джангуразов Б.Ж., Дибирова К.С. Механизм усиления нанокмозитов с аморфно-кристаллической матрицей на надсегментальном уровне. // Новое в полимерах и полимерных композициях. – 2012. - № 3. – С. 67-71.

© Г. М. Магомедов – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. общей и экспериментальной физики Дагестанского госуд. пед. ун-та (ДГПУ); К. С. Дибирова – зав. лаб. каф. общей и экспериментальной физики (ДГПУ); Г. В. Козлов – ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); А. К. Микитаев – д-р хим. наук, проф., зав. каф. органической химии и ВМС КБГУ; Г. Е. Заиков – д-р хим. наук, проф., зав. отделом ИБХФ РАН; В. И. Бутовецкая – к.х.н., доцент каф. ТПМ КНИТУ; Р. Я. Дебердеев – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru.