УДК 669.017

Х. Х. Сапаев, И. В. Мусов, Г. В. Козлов,
Г. Е. Заиков, А. К. Микитаев

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА

Ключевые слова: нанокомпозит, пластикат, молекулярная характеристика, степень усиления, фрактальная размерность.

Показано, что молекулярные характеристики полимерной матрицы оказывают определяющее влияние на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. Увеличение длины статистического сегмента приводит к повышению степени усиления рассматриваемых нанокомпозитов.

Key words: nanocomposite, plasticated poly(vinyl chloride), molecular characteristic, reinforcement degree, fractal dimension.

It has been shown that molecular characteristics of polymer matrix are influenced decisively on reinforcement degree of nanocomposites polymer/organoclay. A statistical segment length increase results to the considered nanocomposites reinforcement degree enhancement.

Введение

Существующие в настоящее время концепции усиления нанокомпозитов полимер/органоглина (например, [1]) не учитывают влияния гибкости цепи полимерной матрицы. Тем не менее, влияние последнего фактора должно существовать для полимерных нанокомпозитов, поскольку гибкость цепи является важнейшей характеристикой таких специфических твердых тел как полимеры, состоящих из длинных цепных макромолекул. Предполагается [2], что усиление межфазных взаимодействий полимерная матрица-органоглина (повышение уровня межфазной адгезии) облегчает укладку полимерных цепей на поверхности пластин органоглины, увеличивает относительную долю межфазных областей и повышает степень усиления нанокомпозитов. Согласно существующим в настоящее время представлениям [3], усиление межфазной адгезии должно способствовать «растяжению» макромолекулярного клубка полимера на поверхности пластины органоглины и, следовательно, изменять конформацию и молекулярные характеристики полимерной цепи. Целью настоящей работы является исследование изменений молекулярных характеристик матричного полимера при введении органоглины и влияния указанных изменений на степень усиления нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки U40-13A, рецептура 8/2 ГОСТ 5960-72. В качестве нанонаполнителя применялся продукт модификации монтмориллонита (ММТ) месторождения Герпегеж (КБР, Российская Федерация), модифицированный мочевиной в количестве 10 масс. % с катионнообменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины. Содержание органоглины в нанокомпозитах варьировалось в пределах 1-10 масс. %.

Получение нанокомпозитов ПВХ/ММТ выполнено следующим образом. Компоненты смешивались в двухскоростном смесителе R 600/HC 2500 фирмы Diosna, конструкция которого обеспечивает интенсивное перемешивание в турбулентном режиме с высокой гомогенизацией смесей и продувку горячим воздухом. После интенсивного перемешивания компонентов при температуре 383-393 К композицию охлаждали до температуры 313 К и перерабатывали на двухшнековом экструдере Jiangsu Xinda Science and Technology, марки PSHJ-20, производство Китай, при температуре 418-438 К и скорости вращения шнека 150 об/мин.

Листовой нанокомпозит получен методом горячего вальцевания при температуре (433±10) К в течение 5-15 мин. Образцы в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80 вырубались штампом. Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 293 К и скорости деформации ~ 2×10^{-3} $с^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Исходя из изложенных выше общих соображений с использованием большого числа экспериментальных данных авторы [2] получили следующую зависимость степени усиления $E_н/E_м$ нанокомпозитов полимер/органоглина от длины статистического сегмента $l_{ст}$ цепи полимерной матрицы:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 0{,}32 W_н^{1/2} l_{ст}, \qquad (1)$$

где $E_н$ и $E_м$ – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, $W_н$ – массовое содержание органоглины, которое дается в масс. %.

Величина $l_{ст}$ определяется согласно следующему уравнению [4]:

$$l_{ст} = l_0 C_\infty, \qquad (2)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи полимера, равная 0,154 нм для ПВХ [5], C_∞ - характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [6].

Для нанокомпозитов полимер/органоглина

параметр C_∞ может быть определен следующим образом [7]:

$$C_\infty = 2 + 0{,}6 b_\alpha W_н , \qquad (3)$$

где b_α - безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии, который может быть рассчитан с помощью следующего перколяционного соотношения [2]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11\left(c\varphi_н b_\alpha\right)^{1,7} , \qquad (4)$$

где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 в случае интеркалированной органоглины, $\varphi_н$ – объемное содержание органоглины, которое определяется согласно хорошо известному уравнению [1]:

$$\varphi_н = \frac{W_н}{\rho_н} , \qquad (5)$$

где $\rho_н$ – плотность нанонаполнителя, которая для наночастиц оценивается следующим образом [2]:

$$\rho_н = 188\left(D_ч\right)^{1/2} , \qquad \text{кг/м}^3, \quad (6)$$

где $D_ч$ – диаметр исходной наночастицы, который дается в нм.

В случае органоглины параметр $D_ч$ определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно. Отметим, что параметр b_α дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие b_α=0 определяет отсутствие межфазной адгезии, b_α=1,0 – совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий b_α>1,0 дает условие реализации эффекта наноадгезии [2].

На рис. 1 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (1) зависимостей степени усиления $E_н/E_м$ от объемного содержания органоглины $\varphi_н$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет ~ 9 %. Еще более важным результатом указанного расчета является тот факт, что он корректно описывает экстремальную природу зависимости $E_н/E_м(\varphi_н)$.

Как следует из уравнения (1), единственной причиной экстремальной зависимости $E_н/E_м(\varphi_н)$, приведенной на рис. 1 является аналогичное изменение C_∞ с $\varphi_н$ (или $W_н$), поскольку $W_н$ изменяется монотонно, а l_0=const=0,154 нм. Это обстоятельство предполагает прямую зависимость степени усиления $E_н/E_м$ от статистической гибкости цепи полимерной матрицы, характеризуемой параметром C_∞. На рис. 2 приведена зависимость $E_н/E_м(C_\infty)$, которая оказалась линейной, показывает увеличение $E_н/E_м$ по мере роста C_∞ и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 0{,}13\left(C_\infty - 2\right). \qquad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что отсутствие усиления ($E_н/E_м$=1,0) достигается при C_∞=2, т.е. в случае использования модели макромолекулярного клубка с фиксированными валентными углами для тетраэдрических углов [6] или при минимальном значении C_∞.

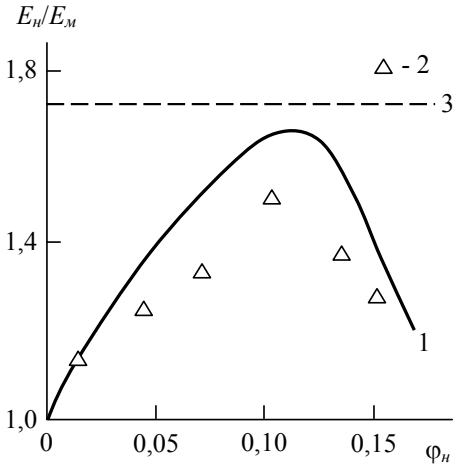

Рис. 1 - Сравнение рассчитанной согласно уравнению (1) (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления $E_н/E_м$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. 3 – предельное значение $E_н/E_м$ для рассматриваемых нанокомпозитов

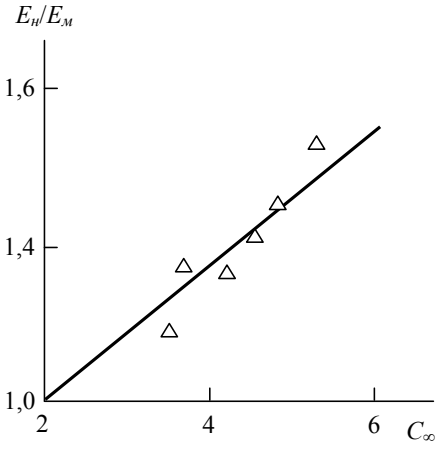

Рис. 2 - Зависимость степени усиления $E_н/E_м$ от характеристического отношения C_∞ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

Как известно [8], фрактальная размерность d_f полимерных материалов является наиболее общим информатором относительно их структуры. Взаимосвязь параметров C_∞ и d_f дается следующим соотношением [4]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d\left(d-1\right)\left(d-d_f\right)} + \frac{4}{3} , \qquad (8)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d=3).

На рис. 3 приведена зависимость степени усиления $E_н/E_м$ от фрактальной размерности структуры d_f для рассматриваемых нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Как можно видеть, получена линейная

зависимость $E_н/E_м$ от d_f, которая аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 1{,}92\left(d_f - 2{,}55\right). \qquad (9)$$

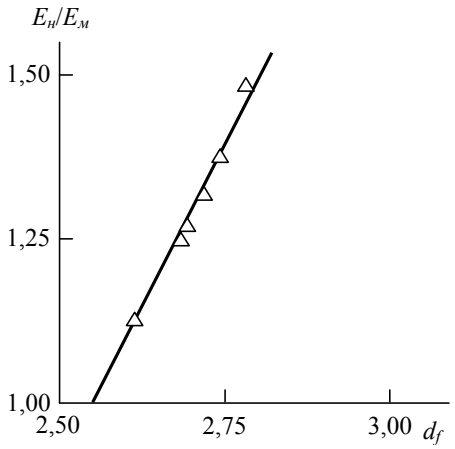

Рис. 3 - Зависимость степени усиления $E_н/E_м$ от фрактальной размерности структуры d_f для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

Как известно [9], максимально достижимая размерность d_f=2,95 для реальных твердых тел. Это позволяет оценить предельную степень усиления для рассматриваемых нанокомпозитов ПВХ/ММТ, которая равна 1,768. Это предельное значение $E_н/E_м$ показано на рис. 1 горизонтальной штриховой линией. Из приведенных оценок следует, что максимальная экспериментальная величина $E_н/E_м$=1,50 меньше предельной примерно на 15 %. Согласно уравнению (8) можно оценить соответствующее предельное значение C_∞, которое равно ~ 7,90. Эта величина C_∞ достаточно близка к значению C_∞=6,7, полученному для «статических» условий ее определения [5]. Это означает, что введение органоглины в поливинилхлоридный пластикат компактизирует макромолекулярный клубок в полимерной матрице и в этом случае для указанного клубка в «динамических» условиях достижение «статического» значения C_∞ возможно только в качестве предельного случая.

Выводы

Результаты настоящей работы показали, что молекулярные характеристики полимерной матрицы оказывают определяющее влияние на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. Увеличение длины статистического сегмента, которая зависит как от уровня межфазной адгезии, так и от содержания органоглины, приводит к повышению степени усиления рассматриваемых нанокомпозитов. Молекулярные характеристики макромолекулярных клубков в реальных полимерных нанокомпозитах («динамические» условия) существенно отличаются от полученных традиционными методами («статические» условия). Фрактальная размерность структуры нанокомпозитов однозначно определяет их степень усиления.

Литература

1. *Sheng, N. Boyce, M.C. Parks, D.M. Rutledge, G.C. Abes, J.I. Cohen, R.E.* Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. // Polymer. – 2004. – V. 45. - № 2. – P. 487-506.
2. *Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е.* Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений – М.: Наука, 2009. – 278 с.
3. *Пфейфер, П.* Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. – М.: Мир, 1988. – С. 72-81.
4. *Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К.* Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
5. *Aharoni, S.M.* On entanglements of flexible and rod-like polymers. // Macromolecules. – 1983. – V. 16. - № 9. – P. 1722-1728.
6. *Будтов, В.П.* Физическая химия растворов полимеров – СПб.: Химия, 1982. – 384 с.
7. *Магомедов, Г.М. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Микитаев, А.К. Заиков, Г.Е. Бутовецкая, В.И. Дебердеев, Р.Я.* Взаимосвязь молекулярного, надсегментального и морфологического уровней в нанокомпозитах полиэтилен высокой плотности/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 122-125.
8. *Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Магомедов, Г.М. Заиков, Г.Е. Русанова, С.Н.* Описание межфазной адгезии в аморфно-кристаллических полимерах, моделируемых как естественные нанокомпозиты. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 128-131.
9. *Баланкин, А.С.* Синергетика деформируемого тела – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.

© **Х. Х. Сапаев** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); **И. В. Мусов** – асп. каф. органической химии и ВМС КБГУ; **Г. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **А. К. Микитаев** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. органической химии и ВМС КБГУ.