

В результате исследований, проведенных на кафедре ХТПЭ КНИТУ, были изучены закономерности влияния способа введения и дозировки органо-модифицированного нанонаполнителя Cloisite 15A в нанокompозитах 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  $df$ , как наиболее общий информатор состояния структуры [5]. Фрактальная размерность структуры композита определяется по уравнению [6]:  $df = (d - 1)(1 + \mu)$ , (1) где  $d = 3$  - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал;  $\mu$  - коэффициент Пуассона, определяемый из результатов механических испытаний с помощью соотношения [7]  $\sigma / E = (1 - 2 \mu) / 6(1 + \mu)$ , (2) где  $\sigma$  - 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  $S_{\infty}mf$  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  $df$  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  $df$  3, что свидетельствует о формировании структуры нанокompозитов 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=																								
Введение Cloisite 15A в полипропилен	$df$	2,608	2,666	2,656	2,656	$\mu$	0,304	0,333	0,328	0,328	$f_n$	0,006	0,018	0,030	$f_{mf}$	0,130	0,119	0,108	$l_{mf} / \text{впл}$	11,4	3,3	1,8	$S_{\infty}$	3,55	4,00	3,91	3,91	$S_{\infty}mf$	7,0	6,6	6,9	$S_{\infty}D_c$	14,70	14,60	14,49
Введение Cloisite 15A в каучук	$df$	2,608	2,642	2,634	2,666	$\mu$	0,304	0,321	0,317	0,333	$f_n$	0,006	0,018	0,030	$f_{mf}$	0,125	0,115	0,129	$l_{mf} / \text{впл}$	10,4	3,2	2,2	$S_{\infty}$	3,55	3,79	3,73	4,0	$S_{\infty}mf$	5,5	5,1	7,0	$S_{\infty}D_c$	15,30	15,04	12,58
Соотношение БНКС-18:ПП= 50:50	Введение Cloisite 15A в полипропилен	$df$	2,620	2,746	2,746	2,760	$\mu$	0,310	0,373	0,373	0,38	$f_n$	0	0,006	0,018	0,030	$f_{mf}$	0	0,189	0,183	0,184	$l_{mf} / \text{впл}$	15,1	5,1	3,1	$S_{\infty}$	4,94	4,94	5,17	$S_{\infty}mf$					

3,63 10,6 10,7 12,0  $C_{\infty}$ Дц – 10,28 9,95 9,36 Дц – 1,46 1,44 1,36 Введение Cloisite 15A в каучук df 2,620 2,772 2,774 2,792 Окончание табл. 1 1 2 3 4 5  $\mu$  0,310 0,386 0,387 0,396  $\varphi_n$  0 0,006 0,018 0,030  $\varphi_{mf}$  0 0,229 0,222 0,230  $l_{mf}$  /  $l_{пл}$  – 19,1 6,2 3,8  $C_{\infty}$  5,39 5,42 5,81  $C_{\infty}$  $\varphi_{mf}$  3,63 11,3 11,7 13,1  $C_{\infty}$ Дц – 8,50 8,34 7,69 Дц – 1,27 1,25 1,16 \* df – фрактальная размерность структуры;  $\mu$  – коэффициент Пуассона;  $\varphi_n$  и  $\varphi_{mf}$  – объемные доли наполнителя и межфазных областей;  $l_{mf}$  – толщина межфазного слоя;  $l_{пл}$  – толщина пластины ММТ;  $C_{\infty}$  – показатель статической гибкости полимерной цепи;  $C_{\infty}\varphi_{mf}$  – показатель статической гибкости полимерной цепи в межфазной области; Дц – степень натяжения аморфных цепей,  $1 \leq Дц \leq 2$  Важную роль в упрочнении композитов играет процесс формирования межфазных слоев, поэтому была рассчитана относительная доля межфазных областей  $\varphi_{mf}$  [8] по уравнению:  $E_k / E_m = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}$ , (3) где  $E_k$  и  $E_m$  – модули упругости наполненного и ненаполненного ДТЭП соответственно;  $\varphi_n$  – объемная доля наполнителя. Зная  $\varphi_{mf}$ , можно рассчитать отношение толщины межфазного слоя  $l_{mf}$  к толщине пластины слоистого наполнителя [8-10]:  $l_{mf} / l_{пл} = \varphi_{mf} / 2\varphi_n$  (4) По величинам фрактальной размерности ненаполненных и наполненных слоистым силикатом Cloisite 15A композитов были найдены значения характеристического отношения  $C_{\infty}$  [11], которое является показателем статической гибкости полимерной цепи и определяется согласно уравнению:  $C_{\infty} = [2 df / d (d - 1)(d - df)] + 4/3$  (5) где  $d = 3$  – размерность евклидова пространства;  $df$  –фрактальная размерность полимера. По показателям статической гибкости цепей для ненаполненного ( $C_{\infty}0$ ) и наполненного композитов ( $C_{\infty}$ ) можно рассчитать также величину статической гибкости полимерной цепи в межфазной области  $C_{\infty}\varphi_{mf}$  по уравнению:  $C_{\infty}\varphi_{mf} \cdot \varphi_{mf} = C_{\infty} - C_{\infty}0 \cdot (1 - \varphi_{mf})$  (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 Дц варьируется в пределах  $1 \leq Дц \leq 2$ , когда при Дц = 1 цепь полностью вытянута между точками ее фиксации (подвижность такого участка цепи полностью заморожена), а при Дц =2 цепь имеет максимально возможную подвижность, типичную для каучукоподобного состояния полимеров. Это позволяет достаточно просто и адекватно описать степень натяжения аморфных цепей полимера с помощью размерности Дц. Величину Дц можно рассчитать по уравнению (7) [9-10]:  $2 / (\varphi_n + \varphi_{mf}) = C_{\infty}Дц$  (7) Рассчитанные значения Дц, 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 нанокompозитов (табл. 2). Таблица 2 – Деформационно-прочностные свойства динамических термоэластопластов Каучук Дозировка Cloisite 15А, мас. ч. Услов- ная прочность, МПа Модуль упругости, МПа Относит. удлинение при разрыве, % БНКС-18 - 4,0 80,1 158 Введение Cloisite 15А в полипропилен 1 4,6 109,6 196 3 4,7 110,0 204 5 4,8 110,5 208 Введение Cloisite 15А в каучук 1 4,8 107,0 185 3 5,0 108,4 219 5 4,9 118,8 191 БНКС-26 - 3,7 80,0 115 Введение Cloisite 15А в полипропилен 1 4,2 88,0 145 3 4,5 95,0 154 5 4,7 110,0 167 Введение Cloisite 15А в каучук 1 4,6 87,7 154 3 4,7 93,4 176 5 4,9 103,6 173 БНКС-40 - 3,0 75,0 80,0 Введение Cloisite 15А в полипропилен 1 3,2 82,6 96 3 3,5 90,5 110 5 3,7 101,3 118 Введение Cloisite 15А 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 15А в каучук, а не в полипропилен. По сравнению с ненаполненным ДТЭП введение Cloisite 15А 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 15А 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.