

Введение Как известно [1, 2], введение небольших количеств (до 5 масс. %) органоглины в полимерную матрицу приводит к существенному улучшению практически всех эксплуатационных характеристик. В частности, наблюдается повышение теплостойкости, характеризуемой температурой размягчения по Вика [2]. Указанное повышение обусловлено теми же структурными факторами, что и увеличение температуры стеклования нанокомпозитов, поэтому авторы [2] использовали модель, предложенную Дросте и ДиБенедетто [3] для описания этого эффекта. Целью настоящей работы является прямая структурная трактовка теплостойкости нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина. Экспериментальная часть В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки U40-13А, 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 $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Для оценки теплостойкости нанокомпозитов использовали метод определения температуры размягчения по Вика согласно ГОСТ 15088-83. Сущность метода заключается в определении температуры, при которой стандартный индентор проникает под действием нагрузки в испытуемый образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм. Иглу с плоским концом, нагруженную определенной массой, вводили в прямой контакт с образцом. Используемая масса обеспечивала нагрузку $10 \pm 0,2$ Н. Образец и игла нагревались со скоростью 50 ± 5 К/час. Температура, при которой игла внедряется на глубину $1 \pm 0,01$ мм, регистрировалась в качестве теплостойкости по Вика Т_р. Результаты и обсуждение Изучение экспериментальных зависимостей температуры размягчения Т_р и модуля упругости Е_н от

содержания органоглины для рассматриваемых нанокомпозитов показало их симбатность с максимум при массовом содержании органоглины 7 масс. %. Такая симбатность предполагает определенную корреляцию между T_r и E_n . Действительно, приведенная на рис. 1 зависимость для нанокомпозитов ПВХ/ММТ показала линейный рост T_r по мере увеличения E_n и эта корреляция аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением: $T_r = K \cdot E_n$, (1) где величина E_n дается в МПа. Значение $E_n \gg 0$ достигается в том случае, когда температура размягчения равна температуре испытаний, т.е. когда полимерный материал становится каучукоподобным. Указанная корреляция $T_r(E_n)$ предполагает, что температура размягчения контролируется теми же структурными факторами, что и модуль упругости нанокомпозита. Сначала рассмотрим зависимость T_r от наиболее общей характеристики структуры полимерных материалов – ее фрактальной размерности df , которую можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [4]: $T_r = C \cdot E_n^{1/d}$, (2) где C – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [5], d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$). Рис. 1 - Зависимость температуры размягчения по Вика T_r от модуля упругости E_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ Величину C можно определить следующим образом [2]: $C = \frac{E_n}{E_m} \cdot \frac{W_n}{W_m}$, (3) где b_a – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах, W_n – массовое содержание органоглины. Величина b_a для нанокомпозитов полимер/органоглина может быть оценена с помощью следующего соотношения [1]: $E_n = E_m \cdot (1 + b_a \cdot j_n)$, (4) где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной [1], j_n – объемное содержание нанонаполнителя, которое определяется согласно хорошо известной формуле [1]: $j_n = \frac{D \cdot \rho_n}{\rho_m}$, (5) где ρ_n – плотность нанонаполнителя, которая в случае наночастиц рассчитывается следующим образом [1]: $\rho_n = \frac{6}{D \cdot \pi}$, кг/м³, (6) где D – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм. В случае органоглины параметр D определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно [1]. На рис. 2 приведена зависимость $T_r(df)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которая оказалась линейной, показала увеличение T_r по мере роста df и аналитически может быть описана следующим эмпирическим уравнением: $T_r = K \cdot df$. (7) Рис. 2 - Зависимость температуры размягчения по Вика T_r от фрактальной размерности структуры df для нанокомпозитов ПВХ/ММТ Уравнение (7) позволяет сделать ряд выводов. Как известно [1], одним из достоинств фрактального анализа являются четко определенные граничные значения его основных характеристик – фрактальных

размерностей. Например, величина df для реальных твердых тел варьируется в пределах 2,0-2,95 [6]. Это позволяет определить предельные значения T_r для рассматриваемых нанокомпозитов. Так, минимальная величина T_r () достигается при $df = 2$ и равна 243 К. Эта величина не является случайной – она соответствует температуре b-перехода T_b , т.е. температуре размораживания крупномасштабной сегментальной подвижности, которая для ПВХ равна 230-250 К [7]. Отметим, что для нанокомпозитов с пористой полимерной матрицей ($df = 2$) величина может быть ниже 243 К. Максимальная величина T_r () достигается при $df = 2,95$ и равна 439 К согласно уравнению (7). В свою очередь, температура соответствует температуре так называемого перехода «жидкость 1 – жидкость 2» T_{II} , при которой реализуется переход от «жидкости с фиксированной структурой» к истинно жидкому состоянию. По существу, T_{II} -переход определяет физическую границу между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями полимеров. Величину T_{II} можно оценить следующим образом [7]: , (8) где T_c – температура стеклования, равная для ПВХ 350 К [7]. Из уравнения (8) следует, что для рассматриваемых нанокомпозитов $T_{II} = 403-438$ К. Поэтому переработка нанокомпозитов ПВХ/ММТ выполняется именно при этой температуре (см. экспериментальный раздел). Далее рассмотрим более подробно те структурные характеристики, которые определяют величину T_r . Сочетание уравнений (1) и (4) позволяет получить следующее соотношение: . (9) Из уравнения (9) следует, что при $E_m = \text{const}$ величина T_r определяется тремя структурными характеристиками: типом структуры органоглины (эсфолиированная или интеркалированная), характеризуемым коэффициентом s , объемным содержанием органоглины j_n и уровнем межфазной адгезии ba между полимерной матрицей и нанонаполнителем. Например, при постоянных значениях j_n и ba изменение структуры органоглины с интеркалированной на эсфолиированную увеличивает значение T_r на 11-31 К в зависимости от содержания органоглины. Отметим, что приведенная оценка дает заниженное приращение T_r , поскольку указанное изменение структуры органоглины существенно повышает уровень межфазной адгезии [2]. На рис. 3 приведено сравнение зависимостей $T_r(j_n)$, рассчитанной согласно уравнению (9) и полученной экспериментально, для рассматриваемых нанокомпозитов. Из графика рис. 3 следует хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет менее 1 %. Рис. 3 - Сравнение рассчитанной согласно уравнению (9) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей температуры размягчения по Вика T_r от объемного содержания нанонаполнителя j_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Отметим, что уравнение (9) использует параметр E_m и поэтому дает корректную величину T_r только для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Для нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/монтмориллонит (ПЭВП/ММТ) и полипропилен/монтмориллонит (ПП/ММТ) величины T_r примерно равны полученным для ПВХ/ММТ, но величина

Ем для них примерно в 13 раз выше, чем для пластика ПВХ [2, 8, 9]. Очевидно, что по этой причине уравнение (9) для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ и ПП/ММТ неприменимо. Унифицировать эту формулу можно использованием в ней степени усиления E_n/E_m в следующей форме: $\dots$, К. (10) В этом случае расчет величины T_r согласно уравнению (10) дает соответствие экспериментальным данным для нанокомпозитов ПВХ/ММТ, ПЭВП/ММТ и ПП/ММТ с точностью $\pm 1,5\%$. Особое внимание следует обратить на роль межфазной адгезии для повышения теплостойкости нанокомпозитов полимер/органоглина. Так, согласно уравнению (9) максимальное значение $=439\text{ K}$ может быть достигнуто при увеличении параметра b_a в пределах 10,3-0,83 вместо полученных значений 2,50-0,39 при прочих равных условиях. Выводы Предложена структурная модель, описывающая теплостойкость нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Показано, что температура размягчения по Вика нанокомпозитов полимер/органоглина определяется структурой органоглины, ее объемным содержанием и уровнем межфазной адгезии. Определены предельные значения указанной температуры и условия их реализации.