

Введение Для описания модуля упругости полимерных композитов (нанокомпозитов) в рамках микромеханических моделей часто используется правило смесей (параллельная модель), которое предполагает эквивалентную деформацию в полимерной матрице и наполнителе (нанонаполнителе) [1]: , (1) где E_k , E_m и $E_{нап}$ – модули упругости композита, полимерной матрицы и наполнителя, соответственно, j_n – объемное содержание наполнителя. Однако, на практике уравнение (1) практически всегда дает завышенные значения E_k как для микрокомпозитов [1], так и нанокомпозитов [2] и поэтому используется, как правило, для расчета верхней границы модуля упругости композитов [1]. Причиной указанного эффекта является агрегация исходных частиц наполнителя, особенно сильно выраженная для нанонаполнителей [3], которая всегда снижает эффективный модуль упругости наполнителя. Кроме того, существует эффект переноса приложенного напряжения на межфазной границе полимерная матрица-наполнитель, который тем сильнее, чем выше уровень межфазной адгезии на указанной границе. Целью настоящей работы является исследование влияния указанных факторов на модуль упругости 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. Результаты и обсуждение Авторы [4] предложили использовать для определения модуля упругости E_n нанокомпозитов модифицированный вариант уравнения (1): , (2) где E_m и $E_{нап}$ – модули упругости матричного полимера и нанонаполнителя, соответственно, j_n –

объемное содержание нанонаполнителя, b_1 – коэффициент, отражающий степень реализации свойств нанонаполнителя в полимерном нанокомпозите. Параметр $b_{\text{Енап}}$ по существу представляет собой эффективный модуль нанонаполнителя или, более точно, его агрегатов $E_{\text{агр}}$. Величину J_n можно определить согласно известной формуле [3]: , (3) где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, g_n – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [3]: , кг/м³, (4) где D_n – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм. В случае органоглины параметр D_n определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно [3]. Для полимерных нанокомпозитов перенос приложенного к образцу напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель определяется уровнем межфазной адгезии, характеризуемого безразмерным параметром b_a , который можно рассчитать с помощью следующего перколяционного соотношения [3]: , (5) где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной [3], а отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита. Отметим, что параметр b_a дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_a=0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_a=1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_a>1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [3]. На рис. 1 приведена зависимость $E_{\text{агр}}=b_{\text{Енап}}$ от параметра b_a . Такая форма зависимости $E_{\text{агр}}(b_a)$ выбрана с целью получения линейной корреляции. Как можно видеть, получена линейная зависимость $E_{\text{агр}}()$, которая проходит через начало координат и аналитически может быть описана следующим эмпирическим уравнением: , ГПа. (6) Рис. 1 - Зависимость модуля упругости агрегатов (тактоидов) органоглины $E_{\text{агр}}$ от параметра b_a для нанокомпозитов ПВХ/ММТ Уравнение (6) демонстрирует очень примечательный аспект проблемы: модуль упругости агрегатов (тактоидов) органоглины не зависит от модуля упругости собственно органоглины, а регламентируется только условиями переноса приложенного к нанокомпозиту напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель, т.е. уровнем межфазной адгезии. В свою очередь, как следует из уравнения (1), это означает, что модуль упругости нанокомпозита в целом E_n также не зависит от модуля упругости органоглины, величина которого принята равной 400 ГПа [5] в указанном уравнении. Тем не менее, b_a не является единственным параметром, от которого зависит величина $E_{\text{агр}}$. На рис. 2 приведена зависимость $E_{\text{агр}}()$, аналогичная показанной на рис. 1, для нанокомпозитов линейный полиэтилен низкой плотности/Na+-монтмориллонит (ЛПЭНП/ММТ), которая построена по данным работы [6]. Рис. 2 - Зависимости модуля упругости агрегатов (тактоидов) органоглины $E_{\text{агр}}$ от параметра b_a для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ в случае интеркалированной (1) и эсфолиированной (2) органоглины Как можно видеть,

для нанокompозитов ЛПЭНП/ММТ выполняются те же общие тенденции, что и для ПВХ/ММТ, но наблюдается существенное различие в абсолютных значениях постоянного коэффициента в уравнении (6). Так, для нанокompозитов ЛПЭНП/ММТ с интеркалированной органоглиной указанный коэффициент равен 5,80, т.е. он более чем на порядок превосходит соответствующий параметр для ПВХ/ММТ. Кроме того, для единственного нанокompозита ЛПЭНП/ММТ с эсфолиированной органоглиной величина указанного коэффициента достигает 17,3. Приведенный пример показывает, что кроме параметра b_a , который характеризует условия переноса приложенного напряжения на межфазной границе, величину E_{ag} определяют, как минимум, еще два фактора. Первый из них, который приводит к росту постоянного коэффициента в уравнении (6) от 0,44 для нанокompозитов ПВХ/ММТ до 5,80 для ЛПЭНП/ММТ, можно связать с соответствующим увеличением модуля упругости матричного полимера E_m : от 77 МПа для пластика ПВХ до 580 МПа для ЛПЭНП [6]. Влияние типа структуры органоглины (интеркалированная или эсфолиированная) может быть обусловлено исключением во втором случае из процесса переноса напряжения слабых «внутригаллерейных» областей тактоида и включением в указанный процесс исключительно межфазных областей, сформированных в свободных условиях на поверхностях отдельных пластин эсфолиированной органоглины. Совершенно очевидно, что сам параметр b_a определяется структурными особенностями как органоглины, так и нанокompозита в целом. Авторы [2] предложили следующее соотношение для оценки степени усиления E_n/E_m нанокompозитов полимер/органоглина: , (7) где a - характеристика степени анизотропии органоглины, по своему физическому смыслу представляющая отношение длина/толщина пластин (тактоидов) органоглины. На рис. 3 приведена зависимость $b_a(a^2)$ для рассматриваемых нанокompозитов, где квадратичная форма зависимости выбрана с целью ее линейризации. Как можно видеть, получена линейная корреляция $b_a(a^2)$, которая проходит через начало координат и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением: .

(8) Рис. 3 - Зависимость параметра b_a , характеризующего уровень межфазной адгезии, от параметра a , характеризующего уровень анизотропии тактоидов органоглины, для нанокompозитов ПВХ/ММТ Нетрудно видеть, что формирование тактоидов органоглины, т.е. ее агрегация, будет приводить к увеличению толщины агрегата органоглины при постоянной его длине и, как следствие, уменьшать величину a и снижать параметр b_a согласно уравнению (8). Таким образом, агрегация пластин органоглины будет снижать уровень межфазной адгезии в полимерных нанокompозитах. На рис. 4 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнениям (1) и (6) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания органоглины для нанокompозитов ПВХ/ММТ. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента - их среднее расхождение составляет $\sim 3\%$. Еще более

важным является качественное соответствие указанных зависимостей – теоретическая кривая достаточно точно отражает экспериментально наблюдаемый максимум степени усиления. Рис. 4 - Сравнение рассчитанной согласно уравнениям (1) и (6) (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя j_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Выводы. Результаты настоящей работы показали, что модуль упругости агрегатов (тактоидов) пластин органоглины не зависит от модуля упругости собственно органоглины. Этот параметр определяется структурными особенностями тактоидов: уровнем межфазной адгезии, модулем упругости матричного полимера, из которого состоят межслоевые прослойки тактоида, и типом структуры органоглины (интеркалированная или эсфолиированная). В свою очередь, уровень межфазной адгезии определяется степенью агрегации нанонаполнителя.