

Введение Существующие в настоящее время концепции усиления нанокompозитов полимер/органоглина (например, [1]) не учитывают влияния гибкости цепи полимерной матрицы. Тем не менее, влияние последнего фактора должно существовать для полимерных нанокompозитов, 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 нанокompозитов. 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 нанокompозитов 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 нанокompозитах варьировалось в пределах 1-10 масс. %. Получение нанокompозитов 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 нанокompозит 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 Исходя из изложенных выше общих соображений с использованием большого числа экспериментальных данных авторы [2] получили следующую зависимость степени усиления E_n/E_m нанокompозитов

полимер/органоглина от длины статистического сегмента $l_{ст}$ цепи полимерной матрицы: , (1) где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, W_n – массовое содержание органоглины, которое дается в масс. %. Величина $l_{ст}$ определяется согласно следующему уравнению [4]: , (2) где l_0 – длина скелетной связи основной цепи полимера, равная 0,154 нм для ПВХ [5], $C\text{ф}$ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [6]. Для нанокомпозитов полимер/органоглина параметр $C\text{ф}$ может быть определен следующим образом [7]: , (3) где b_a – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии, который может быть рассчитан с помощью следующего перколяционного соотношения [2]: , (4) где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 в случае интеркалированной органоглины, j_n – объемное содержание органоглины, которое определяется согласно хорошо известному уравнению [1]: , (5) где ρ_n – плотность нанонаполнителя, которая для наночастиц оценивается следующим образом [2]: , кг/м³, (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_a дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_a=0$ определяет отсутствие межфазной адгезии, $b_a=1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий $b_a>1,0$ дает условие реализации эффекта наноадгезии [2]. На рис. 1 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (1) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания органоглины j_n 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 $E_n/E_m(j_n)$. Как следует из уравнения (1), единственной причиной экстремальной зависимости $E_n/E_m(j_n)$, приведенной на рис. 1 является аналогичное изменение $C\text{ф}$ с j_n (или W_n), поскольку W_n изменяется монотонно, а $l_0=\text{const}=0,154$ нм. Это обстоятельство предполагает прямую зависимость степени усиления E_n/E_m от статистической гибкости цепи полимерной матрицы, характеризуемой параметром $C\text{ф}$. На рис. 2 приведена зависимость $E_n/E_m(C\text{ф})$, которая оказалась линейной, показывает увеличение E_n/E_m по мере роста $C\text{ф}$ и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением: . (7) Из уравнения (7) следует, что отсутствие усиления ($E_n/E_m=1,0$) достигается при $C\text{ф}=2$, т.е. в случае использования модели макромолекулярного клубка с фиксированными валентными углами для тетраэдрических углов [6] или при минимальном значении $C\text{ф}$. Рис. 1 - Сравнение рассчитанной согласно уравнению (1) (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного

содержания нанонаполнителя j_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. З – предельное значение E_n/E_m для рассматриваемых нанокомпозитов Рис. 2 - Зависимость степени усиления E_n/E_m от характеристического отношения $C\$/$ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ Как известно [8], фрактальная размерность df полимерных материалов является наиболее общим информатором относительно их структуры. Взаимосвязь параметров $C\$/$ и df дается следующим соотношением [4]: , (8) где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$). На рис. 3 приведена зависимость степени усиления E_n/E_m от фрактальной размерности структуры df для рассматриваемых нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Как можно видеть, получена линейная зависимость E_n/E_m от df , которая аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением: . (9) Рис. 3 - Зависимость степени усиления E_n/E_m от фрактальной размерности структуры df для нанокомпозитов ПВХ/ММТ Как известно [9], максимально достижимая размерность $df = 2,95$ для реальных твердых тел. Это позволяет оценить предельную степень усиления для рассматриваемых нанокомпозитов ПВХ/ММТ, которая равна 1,768. Это предельное значение E_n/E_m показано на рис. 1 горизонтальной штриховой линией. Из приведенных оценок следует, что максимальная экспериментальная величина $E_n/E_m = 1,50$ меньше предельной примерно на 15 %. Согласно уравнению (8) можно оценить соответствующее предельное значение $C\$/$, которое равно $\sim 7,90$. 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.