

К. С. Дибирова, Г. В. Козлов, Г. М. Магомедов,
Г. Е. Заиков, Р. Я. Дебердеев

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ТЕКУЧЕСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ/ОРГАНОГЛИНА

Ключевые слова: наноккомпозит, органоглина, фрактальный анализ, процесс текучести, модуль упругости.

Показано, что процесс текучести наноккомпозитов полимер/органоглина включает механическое разупорядочение части кристаллической фазы. Этот процесс оказывает сильное влияние на величину модуля упругости, но не влияет на предел текучести, который является самой стабильной механической характеристикой.

Key words: nanocomposite, organoclay, fractal analysis, yield process, elasticity modulus.

It has been shown that the yield process of nanocomposites polymer/organoclay includes mechanical disordering of crystalline phase part. This process influences strongly on the elasticity modulus value, but does not influenced on yield stress, which is the most stable mechanical characteristic.

Введение

В настоящее время существует точка зрения [1], согласно которой между двумя важнейшими характеристиками полимерных материалов (модулем упругости E и пределом текучести σ_T) должно наблюдаться прямопропорциональное соотношение. Однако, для аморфно-кристаллических полимеров и наноккомпозитов на их основе эта закономерность не выполняется – при достаточно большой вариации E величина σ_T остается практически постоянной [2]. Поэтому в настоящей работе будет теоретически исследовано соотношение между модулем упругости и пределом текучести для наноккомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина и рассмотрены практические возможности регулирования этих параметров.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) двух марок: Lupolen 5031 Q 449 и Eltex A 4009 MFN 1325, имеющие плотность 952 и 960 кг/м³ и индекс текучести расплава 6,5 и 0,9 г/10 мин., соответственно [2]. В качестве нанонаполнителя использована органоглина (ММТ) промышленного производства марок Cloisite 15A и Cloisite 20A, поставляемая фирмой Southern Clay Products, Inc. (США). Малеиновый ангидрид (МА) с содержанием 10 масс. % применялся как совмещающий агент. Наноккомпозиты ПЭВП/МА/ММТ получены смешением в расплаве на экструдере марки Thermo Haake Reomix, производства ФРГ, при температуре 453 К в течение 17 мин. [2]. Испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Instron 4502 при температуре испытаний 293 К и скорости деформации 2×10^{-3} с⁻¹ [2].

Результаты и обсуждение

Как хорошо известно [3], процесс текучести аморфно-кристаллических полимеров включает частичную рекристаллизацию (частичное механическое

разупорядочение) кристаллической фазы и этот эффект может быть количественно описан в рамках фрактальной концепции пластичности [4]. Согласно указанной концепции, значение коэффициента Пуассона ν_T в точке текучести можно оценить следующим образом [4]:

$$\nu_T = \nu\chi + 0,5(1 - \chi), \quad (1)$$

где ν - коэффициент Пуассона в области упругих деформаций, χ - относительная доля упруго деформируемого полимерного материала.

Величину ν можно оценить по результатам механических испытаний с помощью следующего уравнения [3]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (2)$$

Вклад кристаллических областей ПЭВП в процесс деформации можно оценить относительной долей кристаллитов $\chi_{кр}$, подвергающейся механическому разупорядочению [3]:

$$\chi_{кр} = \chi - \alpha_{ам} - \phi_n, \quad (3)$$

где $\alpha_{ам}$ и ϕ_n – относительные доли аморфной фазы и нанонаполнителя (органоглины), соответственно. Величина $\alpha_{ам}$ определена как $(1-K)$, где K – степень кристалличности, определенная по плотности образцов ($K=0,68$ и $0,72$ для ПЭВП марок Lupolen и Eltex, соответственно). Величина ϕ_n для нанонаполнителя может быть рассчитана из уравнения [5]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (4)$$

где W_n – массовое содержание органоглины, ρ_n – ее плотность, оцениваемая согласно формуле [5]:

$$\rho_n = 188(D_c)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (5)$$

где D_c – диаметр частицы, данный в нм. Для органоглины в качестве D_c принимается среднее арифметическое трех основных параметров ее пластины (длины, ширины и толщины), равных 100, 35 и 1 нм, соответственно [5].

Авторы [3] предложили рассматривать участки макромолекул, входящие в плотноупакованные (кристаллические) области как линейные дефекты структуры (аналог дислокаций в кристалли-

ческой решетке). В рамках этой концепции величина предела текучести σ_T дается уравнением:

$$\sigma_T = \frac{Gb(\rho_d)^{1/2}}{2\pi}, \quad (6)$$

где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргера, ρ_d – плотность линейных дефектов.

Величину G можно определить из следующего фрактального уравнения [6]:

$$G = \frac{E}{d_f}, \quad (7)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры, которая рассчитывается согласно уравнению [6]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (8)$$

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

Вектор Бюргера b оценивается согласно эмпирической формуле [3]:

$$b = \left(\frac{60,5}{C_\infty} \right)^{1/2}, \text{ \AA}, \quad (9)$$

где C_∞ – характеристическое отношение, связанное с размерностью d_f следующим образом [3]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (10)$$

И, наконец, для определения величины ρ_d возможны два варианта [3]:

$$\rho_d = \frac{K}{S}, \quad (11)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы, равная 14,4 \AA^2 для ПЭВП [3], и

$$\rho_d = \frac{K - \chi_{кр}}{S}. \quad (12)$$

Нетрудно видеть, что первый вариант (уравнение (11)) предполагает участие в процессе текучести всей кристаллической фазы, а второй (уравнение (12)) – только той части указанной фазы, которая не подвергается механическому разупорядочению.

В таблице 1 приведено сравнение экспериментальных σ_T и рассчитанных согласно предложенной выше методике σ_T^T значений предела текучести для рассматриваемых ПЭВП и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе.

Как можно видеть расчет с использованием уравнения (12) дает хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение σ_T и σ_T^T составляет $\Delta \approx 5,8$ %). Это дает основание предположить, что расчет ρ_d согласно уравнению (11) даст более высокие значения σ_T^T в силу очевидного условия $K > K$. Однако не следует забывать, что параметр $\chi_{кр}$ оказывает влияние на величину E согласно уравнению [3]:

$$E^T = (16 + 54,9\chi_{кр})\sigma_T, \quad (13)$$

из которого следует, что условие $\chi_{кр}=0$ приводит к снижению теоретического значения модуля упругости E^T и, как следствие, к снижению σ_T^T согласно уравнениям (6) и (7), оценки согласно которым показали, что в этом случае (т.е., при $\chi_{кр}=0$ и расчете модуля упругости согласно уравнению (13)) величина

σ_T^T варьируется в достаточно узких пределах 25,9–28,8 МПа, т.е., очень близка к экспериментальным значениям этого параметра. Следовательно, и оба теоретических метода оценки предела текучести, и экспериментальное определение этого параметра продемонстрировали, что значения σ_T (или σ_T^T) варьируются в достаточно узких пределах и, а именно, 25,9–31,1 МПа. Иначе говоря, интервал вариации σ_T и σ_T^T составляет ~ 17 % от средней величины при экспериментальной точности определения этого параметра ± 2 % [2]. Таким образом, предел текучести является наиболее стабильной механической характеристикой, мало меняющейся при изменении механизма деформации ПЭВП и нанокомпозитов полимер/органоглина на его основе.

Таблица 1 - Структурные и механические характеристики ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/органоглина

Матричный полимер	Органоглина	Состав образца ПЭВП/МА/ММТ	$\chi_{кр}$	σ_T , МПа	σ_T^T , МПа	Δ , %
ПЭВП марки Lupolen	-	100/0/0	0,33	27,7	29,3	5,8
	-	90/10/0	0,31	27,2	27,0	0,7
	Cloisite 15A	98/0/2	0,30	27,7	30,4	9,7
		95/0/5	0,30	26,0	29,4	13,5
		88/10/2	0,44	27,8	27,8	-
	Cloisite 20A	98/0/2	0,26	28,2	31,1	10,3
95/0/5		0,31	26,7	29,9	12,0	
88/10/2		0,43	28,1	28,1	-	
ПЭВП марки Eltex	-	100/0/0	0,50	30,5	28,4	6,9
	-	90/10/0	0,45	30,6	30,8	0,7
	Cloisite 15A	88/10/2	0,51	29,7	28,8	3,0
		85/10/5	0,54	28,7	27,3	4,9
	Cloisite 20A	88/10/2	0,57	30,3	26,8	11,6
		85/10/5	0,50	29,6	29,2	1,4

Тем не менее, доля кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающейся механическому разупорядочению, оказывает сильное влияние на величину модуля упругости E исследуемых материалов, что следует из уравнения (13), особенно с учетом упомянутого выше условия $\sigma_T \approx \text{const}$. Так, увеличение $\chi_{кр}$ от 0 до 0,57 (см. таблицу 1) приводит к росту E^T от 456 до 1348 МПа, т.е., примерно в 3 раза.

Выводы

Следовательно, практической рекомендацией по результатам настоящей работы является следующий вывод. Увеличение $\chi_{кр}$ представляет собой положительный эффект, который оставляет предел

текучести практически постоянным, но существенно увеличивает модуль упругости. Кроме того, повышение $\chi_{кр}$ положительно сказывается на деформируемости исследуемых материалов: для ПЭВП марки Lupolen и нанокompозитов на его основе среднее значение $\chi_{кр}=0,336$ и средняя деформация до разрушения $\varepsilon_p=320\%$, а для ПЭВП марки Eltex и нанокompозитов на его основе $\chi_{кр}=0,515$ и $\varepsilon_p=914\%$. Особое внимание следует обратить на тот факт, что механические свойства нанокompозитов полимер/органоглина контролируется структурным состоянием полимерной матрицы, а роль нанонаполнителя сводится к его видоизменению и фиксации.

Литература

1. *Brown N.* The relationship between yield point and modulus for glassy polymers. // *Mater. Sci. Engng.* – 1971. – Vol. 8. - № 1. – P. 69-73.
2. *Pegoretti A., Dorigato A., Penati A.* Tensile mechanical

response of polyethylene-clay nanocomposites. // *EXPRESS Polymer Lett.* – 2007. - Vol. 1. - № 3. – P. 123-131.

3. *Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К.* Структура состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
4. *Баланкин А.С., Бугримов А.Л.* Фрактальная теория пластичности полимеров. Фрактальная теория пластичности полимеров. // *Высокомолекулярные соединения А.* – 1992. – Т. 34. - № 3. – С. 129-132.
5. *Kozlov G.V., Mikitaev A.K.* Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH, 2013. – 318 p.
6. *Баланкин А.С.* Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.

© **К. С. Дибирова** – зав. лаб. каф. общей и экспериментальной физики Дагестанского госуд. пед. ун-та (ДГПУ); **Г. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); **Г. М. Магомедов** – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. общей и экспериментальной физики ДГПУ; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф., зав. отделом ИБХФ РАН; **Р. Я. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru