

Х. Х. Сапаев, И. В. Мусов, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков,  
А. К. Микитаев

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЙ ПЛАСТИКАТ/ОРГАНОГЛИНА

*Ключевые слова:* наноккомпозит, органоглина, теплостойкость, структура, межфазная адгезия.

*Предложена структурная модель, описывающая теплостойкость наноккомпозитов полимер/органоглина. Показано, что температура размягчения по Вика указанных наноккомпозитов определяется структурой органоглины, ее объемным содержанием и уровнем межфазной адгезии. Определены предельные значения указанной температуры и условия их реализации.*

*Key words:* nanocomposite, organoclay, thermostability, structure, interfacial adhesion.

*The structural model, describing thermostability of nanocomposites polymer/organoclay, is proposed. It has been shown that softening temperature by Vica of the indicated nanocomposites is defined by organoclay structure, its volume content and interfacial adhesion level. The limiting values of the indicated temperature and their realization conditions are determined.*

### 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 наноккомпозитов, поэтому авторы [2] использовали модель, предложенную Дросте и ДиБенедетто [3] для описания этого эффекта. Целью настоящей работы является прямая структурная трактовка теплостойкости наноккомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина.

### Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки U40-13A, 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 наноккомпозитах варьировалось в пределах 1-10 масс. %.

Получение наноккомпозитов 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 наноккомпозит получен методом горячего вальцевания при температуре  $(433 \pm 10)$  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  $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Для оценки теплостойкости наноккомпозитов 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  $50 \pm 5$  К/час. Температура, при которой игла внедряется на глубину  $1 \pm 0,01$  мм, регистрировалась в качестве теплостойкости по Вика  $T_p$ .

### Результаты и обсуждение

Изучение экспериментальных зависимостей температуры размягчения  $T_p$  и модуля упругости  $E_n$  от содержания органоглины для рассматриваемых наноккомпозитов показало их симбатность с максимум при массовом содержании органоглины 7 масс. %. Такая симбатность предполагает определенную корреляцию между  $T_p$  и  $E_n$ . Действительно, приведенная на рис. 1 зависимость для наноккомпозитов ПВХ/ММТ показала линейный рост  $T_p$  по мере увеличения  $E_n$  и эта корреляция аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

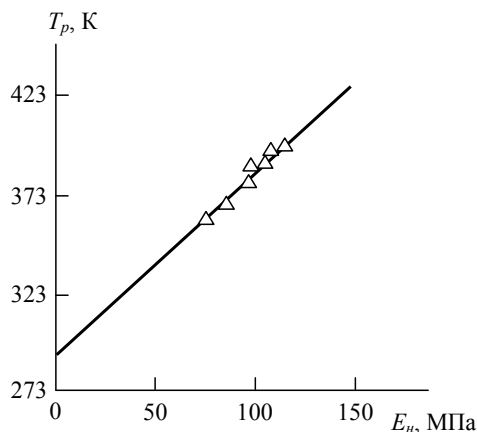
$$T_p = 0,95 E_n + 293, \quad \text{К}, \quad (1)$$

где величина  $E_n$  дается в МПа.

Значение  $E_n \approx 0$  достигается в том случае, когда температура размягчения равна температуре испытаний, т.е. когда полимерный материал становится каучукоподобным. Указанная корреляция  $T_p(E_n)$  предполагает, что температура размягчения контролируется теми же структурными факторами, что и модуль упругости нанокомпозита. Сначала рассмотрим зависимость  $T_p$  от наиболее общей характеристики структуры полимерных материалов – ее фрактальной размерности  $d_f$ , которую можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [4]:

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

где  $C_\infty$  – 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  $T_p$  от модуля упругости  $E_n$  для нанокомпозитов ПВХ/ММТ**

Величину  $C_\infty$  можно определить следующим образом [2]:

$$C_\infty = 2 + 0,6b_\alpha W_n, \quad (3)$$

где  $b_\alpha$  – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах,  $W_n$  – массовое содержание органоглины.

Величина  $b_\alpha$  для нанокомпозитов полимер/органоглина может быть оценена с помощью следующего соотношения [1]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^{1,7}, \quad (4)$$

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 эсфолированной [1],  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя, которое определяется согласно хорошо известной формуле [1]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (5)$$

где  $\rho_n$  – плотность нанонаполнителя, которая в

случае наночастиц рассчитывается следующим образом [1]:

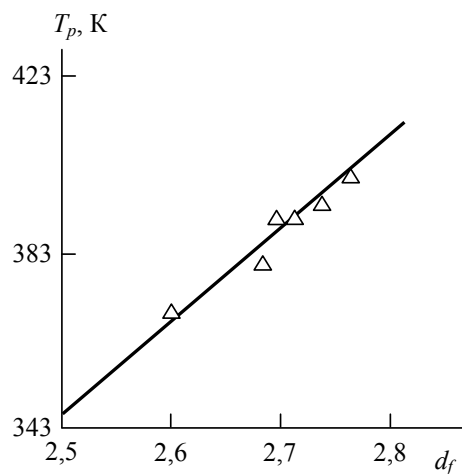
$$\rho_n = 188(D_n)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (6)$$

где  $D_n$  – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм.

В случае органоглины параметр  $D_n$  определяется как среднееарифметическое трех основных размеров ее пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно [1].

На рис. 2 приведена зависимость  $T_p(d_f)$  для рассматриваемых нанокомпозитов, которая оказалась линейной, показала увеличение  $T_p$  по мере роста  $d_f$  и аналитически может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$T_p = 243 + 206(d_f - 2), \text{ К}. \quad (7)$$



**Рис. 2 - Зависимость температуры размягчения по Вика  $T_p$  от фрактальной размерности структуры  $d_f$  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  $d_f$  для реальных твердых тел варьируется в пределах 2,0-2,95 [6]. Это позволяет определить предельные значения  $T_p$  для рассматриваемых нанокомпозитов. Так, минимальная величина  $T_p$  ( $T_p^{\min}$ ) достигается при  $d_f=2$  и равна 243 К. Эта величина  $T_p^{\min}$  не является случайной – она соответствует температуре  $\beta$ -перехода  $T_\beta$ , т.е. температуре размораживания крупномасштабной сегментальной подвижности, которая для ПВХ равна 230-250 К [7]. Отметим, что для нанокомпозитов с пористой полимерной матрицей ( $d_f < 2$ ) величина  $T_p^{\min}$  может быть ниже 243 К. Максимальная величина  $T_p$  ( $T_p^{\max}$ ) достигается при  $d_f=2,95$  и равна 439 К согласно уравнению (7). В свою очередь, температура  $T_p^{\max}$  соответствует температуре так называемого перехода «жидкость 1 – жидкость 2»  $T_{12}$ , 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]:

$$T_{II} = (1,20 \pm 0,05)T_c, \quad (8)$$

где  $T_c$  – температура стеклования, равная для ПВХ 350 К [7].

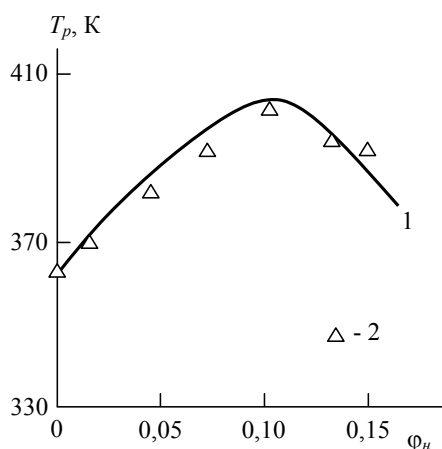
Из уравнения (8) следует, что для рассматриваемых нанокмполитов  $T_{II}=403-438$  К. Поэтому переработка нанокмполитов ПВХ/ММТ выполняется именно при этой температуре (см. экспериментальный раздел).

Далее рассмотрим более подробно те структурные характеристики, которые определяют величину  $T_p$ . Сочетание уравнений (1) и (4) позволяет получить следующее соотношение:

$$T_p = 293 + 0,95E_m \left[ 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^{1,7} \right]. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что при  $E_m = \text{const}$  величина  $T_p$  определяется тремя структурными характеристиками: типом структуры органоглины (эсфолированная или интеркалированная), характеризуемым коэффициентом  $c$ , объемным содержанием органоглины  $\varphi_n$  и уровнем межфазной адгезии  $b_\alpha$  между полимерной матрицей и нанонаполнителем. Например, при постоянных значениях  $\varphi_n$  и  $b_\alpha$  изменение структуры органоглины с интеркалированной на эсфолированную увеличивает значение  $T_p$  на 11-31 К в зависимости от содержания органоглины. Отметим, что приведенная оценка дает заниженное приращение  $T_p$ , поскольку указанное изменение структуры органоглины существенно повышает уровень межфазной адгезии [2].

На рис. 3 приведено сравнение зависимостей  $T_p(\varphi_n)$ , рассчитанной согласно уравнению (9) и полученной экспериментально, для рассматриваемых нанокмполитов. 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  $T_p$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокмполитов ПВХ/ММТ

Отметим, что уравнение (9) использует параметр  $E_m$  и поэтому дает корректную величину  $T_p$  только для нанокмполитов ПВХ/ММТ. Для нанокмполитов полиэтилен высокой плотности/монтмориллонит (ПЭВП/ММТ) и полипропилен/монтмориллонит (ПП/ММТ) величины  $T_p$  примерно равны полученным для ПВХ/ММТ, но величина  $E_m$  для них примерно в 13 раз выше, чем для пластика ПВХ [2, 8, 9]. Очевидно, что по этой причине уравнение (9) для нанокмполитов ПЭВП/ММТ и ПП/ММТ неприменимо. Унифицировать эту формулу можно использованием в ней степени усиления  $E_n/E_m$  в следующей форме:

$$T_p = 293 + 68 \left( \frac{E_n}{E_m} \right), \quad \text{К.} \quad (10)$$

В этом случае расчет величины  $T_p$  согласно уравнению (10) дает соответствие экспериментальным данным для нанокмполитов ПВХ/ММТ, ПЭВП/ММТ и ПП/ММТ с точностью  $\pm 1,5$  %.

Особое внимание следует обратить на роль межфазной адгезии для повышения теплостойкости нанокмполитов полимер/органоглина. Так, согласно уравнению (9) максимальное значение  $T_p^{\text{max}} = 439$  К может быть достигнуто при увеличении параметра  $b_\alpha$  в пределах 10,3-0,83 вместо полученных значений 2,50-0,39 при прочих равных условиях.

## Выводы

Предложена структурная модель, описывающая теплостойкость нанокмполитов ПВХ/ММТ. Показано, что температура размягчения по Вика нанокмполитов полимер/органоглина определяется структурой органоглины, ее объемным содержанием и уровнем межфазной адгезии. Определены предельные значения указанной температуры и условия их реализации.

## Литература

1. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокмполиты: многообразие структурных форм и приложений – М.: Наука, 2009. – 278 с.
2. Джангуразов, Б.Ж. Козлов, Г.В. Микитаев, А.К. Структура и свойства нанокмполитов полимер/органоглина – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 316 с.
3. Droste, D.H. DiBenedetto, A.T. The glass transition temperature of filled polymers and its effect on their physical properties. // J. Appl. Polymer Sci. – 1969. – V. 13. – № 10. – P. 2149-2168.
4. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
5. Будтов, В.П. Физическая химия растворов полимеров – СПб.: Химия, 1982. – 392 с.
6. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.
7. Берштейн, В.А. Егоров, В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

8. Долбин, И.В. Козлов, Г.В. Русанова, С.Н. Заиков, Г.Е. Огнестойкость нанокompозитов на основе полимер/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 6. – С. 98-100.
9. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Магомедов, Г.М. Заиков,

Г.Е. Теоретический анализ процесса текучести нанокompозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 147-150.

---

© **Х. Х. Сапаев** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); **И. В. Мусов** – асп. каф. органической химии и ВМС КБГУ; **Г. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru; **А. К. Микитаев** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. органической химии и ВМС КБГУ.