

Введение Полимерные нанокомпозиты представляют собой сложные динамические системы, в которых существует взаимосвязь всех структурных уровней: молекулярного, надсегментального и морфологического. Введение нанонаполнителя (в рассматриваемом случае – органоглины) приводит к изменению баланса указанных выше структурных уровней и, соответственно, к изменению свойств нанокомпозитов [1]. Поэтому целью настоящей работы является исследование взаимосвязи характеристик упомянутых выше уровней на примере нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/Na+-монтмориллонит (ПЭВП/ММТ). Экспериментальная часть

Использованы данные работы [2] для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ, в которых содержание ММТ варьировалось в пределах 0-5 мас. % и совмещающего агента (малеинового ангидрида) – в пределах 0-10 мас. %. Такая вариация приводит к изменению модуля упругости E примерно в 3 раза [2]. Результаты и обсуждение

Как известно [3], при кристаллизации из расплава кристаллические области аморфно-кристаллических полимеров порождают натяжение участков цепей в аморфной фазе (аморфных цепей), которое характеризуется параметром b и оказывает сильное влияние на свойства указанных полимеров. Величину b можно определить из уравнения [4]:

$$b = \frac{E_n}{E_{кр}} \cdot K \quad (1)$$

где E_n – модуль упругости нанокомпозита, $E_{кр}$ – аксиальный модуль упругости кристаллической компоненты, равный 225 ГПа [4], K – степень кристалличности, равная 0,72. Наиболее общей молекулярной характеристикой полимерных материалов является характеристическое отношение C_f , которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи и определяется следующим образом [4]:

$$C_f = \frac{d}{d_f} \quad (2)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), d_f – фрактальная размерность структуры полимерного материала, методика расчета которой приведена в [1, 4]. На рис. 1 показана зависимость $C_f(b^{1/2})$ (такая форма этой зависимости выбрана для ее линеаризации), которая демонстрирует рост C_f по мере увеличения b и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$C_f(b^{1/2}) = 2,0 + 0,5 \cdot b^{1/2} \quad (3)$$

Рис. 1 - Зависимость характеристического отношения C_f от степени натяжения аморфных цепей b для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ

Нетрудно видеть, что при отсутствии натяжения аморфных цепей ($b=0$) величина C_f достигает своего минимального значения, равного 2,0, что соответствует минимальной размерности $d_f=2,0$ или, согласно эмпирическому уравнению [1] (4) нулевой степени кристалличности. Надмолекулярную (точнее, надсегментальную) структуру полимера можно характеризовать уровнем локального порядка, описываемого с помощью относительной доли областей этого порядка (нанокластеров) $j_{кл}$, которая определяется из уравнения [4]:

$$j_{кл} = \frac{S}{S_0} \quad (5)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы, равная $14,4 \text{ \AA}^2$ для ПЭВП [1]. На рис. 2 приведена зависимость $j_{кл}$ по молекулярной кратности вытяжки $l_{мол}$ для композитов сверхвысокомолекулярный полиэтилен/боксит (СВМПЭ/боксит)

(сплошная линия). Рис. 2 - Зависимости относительной доли нанокластеров $j_{кл}$ от молекулярной кратности вытяжки $l_{мол}$ (1) или b/b_{min} (2) для компоноров СВМПЭ/боксит (1) и нанокомпозитов ПЭВП/ММТ (2). Для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ аналог параметра $l_{мол}$ можно получить как отношение b/b_{min} , где b_{min} – минимальное натяжение аморфных цепей для ПЭВП с величиной $E=0,3$ ГПа [1]. Как следует из данных рис. 2, зависимость $j_{кл}(b/b_{min})$ для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ хорошо согласуется с аналогичной зависимостью $j_{кл}(l_{мол})$ для экструдированных (ориентированных) компоноров. Иначе говоря, уровень локального порядка, характеризуемый параметром $j_{кл}$, снижается по мере натяжения цепей независимо от его происхождения. Как известно [1], модуль упругости дисперсно-наполненных нанокомпозитов увеличивается по мере уменьшения размеров частиц нанонаполнителя. При рассмотрении полимеров как естественных нанокомпозитов роль нанонаполнителя играют нанокластеры и уменьшение их размеров также приводит к увеличению E_n [1].

Оценить размер нанокластера можно количеством статистических сегментов пкл, входящих в него. Величина пкл определяется следующим образом [4]: , (6) где M_z и $M_{кл}$ – молекулярная масса участка цепи между узлами традиционных макромолекулярных зацеплений и нанокластерами, соответственно. Для ПЭВП $M_z=1790$ г/моль [1], а величина $M_{кл}$ определяется из уравнения [4]: , (7) где ρ – плотность полимера (для ПЭВП $\rho=960$ кг/м³ [2]), N_A – число Авогадро, а величина пкл определяется следующим образом [4]: , (8) где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПЭВП [4]. На рис. 3 приведена зависимость пкл(b) для исследуемых нанокомпозитов, из которой следует снижение пкл по мере роста b . Указанное снижение пкл приводит к увеличению E_n от 0,46 до 1,40 ГПа, т.е. примерно в 3 раза [2].

Рис. 3 - Зависимость числа сегментов в одном нанокластере пкл от степени натяжения аморфных цепей b для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ. И в заключение рассмотрим степень видоизменения кристаллической структуры рассматриваемых нанокомпозитов в процессе деформирования, которая характеризуется долей кристаллитов скр, подвергающихся механическому разупорядочению. На рис. 4 приведена зависимость скр от решеточного параметра Грюнайзена g_L для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ и ПЭВП в ударных испытаниях. Рис. 4 - Зависимости относительной доли кристаллической фазы скр, подвергавшейся механическому разупорядочению, от решеточного параметра Грюнайзена g_L для ПЭВП (1) и нанокомпозитов ПЭВП/ММТ (2). Значения g_L и скр определены согласно методикам [1] и [4], соответственно. Как можно видеть, для обоих полимерных материалов зависимости скр(g_L) линейны, но при скр=0 экстраполируются к разным значениям g_L : для ПЭВП к $g_L=2,0$ и для ПЭВП/ММТ – к $g_L=3,30$. Это означает, что условие скр=0 реализуется при разных значениях размерности структуры df : 2,50 и 2,67, соответственно. Как известно [4], указанные значения df соответствуют началу квазихрупкого и вязкого разрушения, соответственно. Иначе говоря, для исходного ПЭВП механическое

разупорядочение может быть реализовано при квазихрупком разрушении, а для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ – только при вязком. Поскольку механическое разупорядочение является энергозатратным процессом, то из выполненного выше анализа следует, что введение органоглины охрупчивает матричный ПЭВП. Увеличение скр по мере роста g_L объясняется следующим образом. Как известно [1], параметр Грюнайзена межмолекулярных связей g_L характеризует степень ослабления указанных связей при воздействии на полимер, поэтому увеличение g_L облегчает механическое разупорядочение кристаллической фазы, т.е. повышает скр. Выводы Таким образом, результаты настоящей работы показали тесную взаимосвязь между молекулярным ($C\%$), надсегментальным ($j_{кл}$, $п_{кл}$, g_L , df) и морфологическим (b , $скр$) уровнями структуры нанокомпозитов ПЭВП/ММТ