

УДК 541.64:539.2

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА: СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

© 2021 г. Г. В. Козлов¹, С. Б. Языев², И. В. Долбин¹, *

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

²Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступило в редакцию 27.04.2020 г.

После доработки 02.08.2020 г.

Принято к публикации 14.10.2020 г.

Исследована термостабильность нанокompозитов полимер/органоглина в рамках фрактального анализа. Показано, что это свойство контролируется структурой нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита, что является общим постулатом и для других свойств полимерных нанокompозитов. Эффективность нанонаполнителя в повышении температуры деструкции определяется его способностью генерировать высокомолекулярные межфазные области.

DOI: 10.31857/S004036442102006X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно большое количество кинетических уравнений для описания термостабильности полимерных материалов на основе данных термогравиметрического анализа (ТГА) [1]. Однако все эти модели не учитывают структуру полимерного расплава и характер протекающих в ходе термической деструкции диффузионных процессов. В [2] авторы использовали методы фрактального анализа для описания термостабильности нанокompозитов полимер/органоглина и показали, что термостабильность определяется тремя факторами: химическим строением полимерной матрицы, характеризующим ее температурой стеклования; структурой полимерного расплава, характеризующей ее фрактальной размерностью, и зависимой от структуры интенсивностью диффузии оксиданта [2]. Это означает, что термостабильность полимерных материалов определяется двумя независимыми факторами: химическим строением и структурой материалов [3].

После появилась несколько отличающаяся схема описания и предсказания свойств применительно к полимерным нанокompозитам, которая предполагает, что данные свойства определяет структура нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита [4]. Эта схема имеет преимущества в том отношении, что структуру нанонаполнителя легче описывать с теоретической точки зрения и удобнее контролировать с практической. Данная схема успешно использована для описания механических [5] и теплофизических [6] свойств полимерных нанокompозитов. Поэтому целью настоящей работы является описание тер-

мостабильности нанокompозитов полиимид/органоглина в рамках трактовки [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

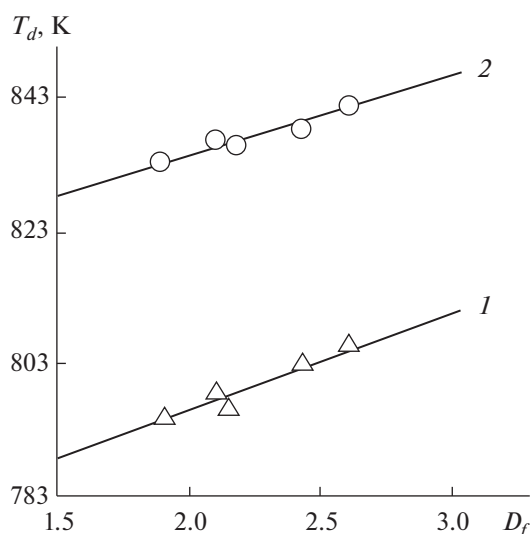
В качестве нанонаполнителя использован Na⁺-монтмориллонит (ММТ) со средним размером частиц 50 нм. Органически модифицированный ММТ был получен реакцией обмена ионов в воде с использованием 1-гексадециламина (ОМ-16С). Нанокompозиты на основе полиимида (ПИ), наполненные органоглиной ММТ, были приготовлены полимеризацией *in situ* (ПИ/ММТ-ОМ-16С), подробности проведения которой описаны в работе [7]. Содержание ММТ в рассматриваемых нанокompозитах составляло 1–5 мас. %.

Механические характеристики нанокompозитов получены с использованием универсального прибора Instron-4465 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Образцы в форме двухсторонней лопатки получены из пленок толщиной 0.1 мм и имеют базовую длину 75 мм и ширину 4 мм [7].

Термогравиметрические кривые матричного ПИ и нанокompозитов ПИ/ММТ-ОМ-16С получены на приборе Perkin-Elmer TGA 7 в атмосфере азота. Измерения выполнены в интервале температур 373–1073 К при скорости нагрева 20 К/мин [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее физически строго структуру нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита можно охарактеризовать ее фрактальной раз-



Зависимости температуры потери 5% (1) и 10% (2) массы образца T_d от размерности структуры нанонаполнителя D_f для нанокомпозитов ПИ/ММТ-ОМ-16С.

мерностью D_f , которая определяется с помощью следующего уравнения [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2\varphi_n, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n и E_m принято называть степенью усиления нанокompозита); φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, определяемое с помощью хорошо известной формулы [1]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n},$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, принятая для органоглины равной 1500 кг/м^3 [9].

На рисунке показаны зависимости температуры начала термодеструкции T_d от фрактальной размерности агрегатов (тактоидов) пластин органоглины D_f для нанокompозитов ПИ/ММТ-ОМ-16С. Наблюдается линейное повышение температуры T_d по мере увеличения размерности D_f при наличии двух специфических особенностей этих прямых. Во-первых, зависимости $T_d(D_f)$ экстраполируются к величине T_d для матричного полимера T_d^m при $D_f = 1.5$. Во-вторых, обе линейные зависимости $T_{5\%}(D_f)$ и $T_{10\%}(D_f)$ параллельны и смещены друг относительно друга на величину разности температур $\Delta T = T_{10\%}^m - T_{5\%}^m$. Общую зависимость $T_d(D_f)$ можно аналитически описать следующим уравнением:

$$T_d = T_d^m + 15(D_f - 1.5). \quad (2)$$

Рассмотрим физические основы наблюдаемого эффекта. В настоящее время считается общим положением, что введение нанонаполнителя повышает термостабильность полимера, увеличивая температуру начала его термодеструкции T_d [1]. Так, авторы [7] предположили, что монтмориллонит сам по себе обладает высокой термостабильностью и его слоевая структура дает сильный барьерный эффект, тормозя испарение небольших молекул, генерируемых в процессе термодеструкции, что ограничивает (замедляет) непрерывный распад полимерной матрицы. Однако данные рисунка и уравнение (2) предполагают, что самого по себе присутствия нанонаполнителя недостаточно для повышения термостабильности матричного полимера, а для достижения такого эффекта требуется его определенная структура, характеризующая условием $D_f > 1.5$. Как известно [10], в случае нанокompозитов существует следующая корреляция:

$$D_f = 1.5 + 2.1\varphi_{if}, \quad (3)$$

где φ_{if} – относительная доля межфазных областей в нанокompозите.

Обращает на себя внимание тот факт, что, согласно уравнениям (2) и (3), прекращение действия нанонаполнителя в повышении термостабильности (при $T_d = T_d^m$) соответствует условию $\varphi_{if} = 0$, а увеличение φ_{if} приводит к росту D_f и, следовательно, T_d . Это означает, что эффективность нанонаполнителя в повышении термостабильности матричного полимера (увеличении температуры T_d) определяется его способностью генерировать плотноупакованные межфазные области, которые и создают упомянутый выше барьерный эффект. Сочетание уравнений (2) и (3) позволяет получить простую формулу:

$$T_d = T_d^m + 31.5\varphi_{if}.$$

Надо отметить, что механические свойства нанокompозитов также определяются способностью нанонаполнителя генерировать межфазные области [11]. Однако из сравнения уравнений (1) и (2) следует, что влияние размерности нанонаполнителя D_f на механические свойства сильнее (квадратичная зависимость от D_f в уравнении (1)), чем на термостабильность (зависимость в первой степени от D_f в уравнении (2)). Вероятно, это различие обусловлено разным фазовым состоянием полимерной матрицы – если величина E_n/E_m определяется для твердофазных нанокompозитов, то T_d – для их расплава.

Рассмотрим физический смысл размерности $D_f = 1.5$ как критического (граничного) фактора в уравнении (2). Фрактальные объекты с размер-

Сравнение полученных методом ТГА T_d и рассчитанных согласно уравнению (2) T_d^T значений температур потери 5% $T_{5\%}$ и 10% $T_{10\%}$ массы образца

T_d^m , К	W_n , мас. %	D_f	T_d , К	T_d^T , К
$T_{5\%}^m = 788$	0.5	2.18	797	798
	1.0	2.13	799	797
	2.0	2.46	803	802
	3.0	2.62	806	805
$T_{10\%}^m = 829$	0.5	2.18	836	839
	1.0	2.13	839	838
	2.0	2.46	841	843
	3.0	2.62	843	846

ностью $D_f < 1.5$ являются “проницаемыми” или “прозрачными” [12]. Это означает, что они могут свободно проходить друг через друга, не образуя контактов между собой и с макромолекулярными клубками полимерной матрицы, что определяет невозможность формирования межфазных областей.

В таблице приведено сравнение полученных экспериментально (методом ТГА) T_d и рассчитанных согласно уравнению (2) T_d^T величин температуры начала термодеструкции для нанокomпозитов ПИ/ММТ-ОМ-16С. Предложенная методика дает хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 0.21%, что сравнимо с погрешностью эксперимента при машинной обработке данных, равной $\pm 0.1\%$), а при условии известных величин D_f допускает прогнозирование температуры T_d . Кроме того, применение методов фрактального анализа позволяет оценить максимально возможное значение ΔT_d : при максимальной размерности $D_f = 3$, равной евклидовой размерности объемлющего пространства, $\Delta T_d = 22.5$ К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что термостабильность полимерных нанокomпозитов определяется размером нанопополнителя в полимерной матрице,

как и ряд других свойств этих наноматериалов. Эффективность нанопополнителя в этом качестве контролируется его способностью генерировать плотноупакованные межфазные области. Эти постулаты справедливы для температур потери любой процентной массы образца. Теоретические оценки показали хорошее соответствие с полученными методом ТГА экспериментальными результатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокomпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
2. Долбин И.В., Бура А.И., Козлов Г.В. Структура и термостойкость полимерных материалов: фрактальная модель // ТВТ. 2007. Т. 45. № 3. С. 355.
3. Долбин И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели. М.: Академия естествознания, 2007. 328 с.
4. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. Carbon Nanofibre Reinforcement of Soft Materials // Soft Matter. 2008. V. 4. № 10. P. 2071.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В. Усиление нанокomпозитов полимер/2D-нанопополнитель: базовые постулаты // ФТТ. 2019. Т. 61. № 8. С. 1488.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Вязкость расплава нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Аналогия с полимерным раствором // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 472.
7. Liang Z.M., Yin J., Xu H.-J. Polyimide/Montmorillonite Nanocomposites Based on Thermally Stable, Rigid-rod Aromatic Amine Modifiers // Polymer. 2003. V. 44. № 4. P. 1391.
8. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанопополнителя в матрице полимерных нанокomпозитов // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 1. С. 112.
9. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories // Polymer. 2003. V. 44. № 16. P. 4993.
10. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ. GmbH and Co., 2013. 318 p.
11. Козлов Г.В., Долбин И.В., Никитин Л.Н. Структура оксида графена в полимерной матрице и ее влияние на степень усиления нанокomпозита // Докл. РАН. 2019. Т. 486. № 4. С. 426.
12. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts. Toronto—New Jersey: Apple Acad. Press, 2014. 316 p.