

УДК 541.64: 539.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАМИД-6/ОРГАНОГЛИНА

© 2022 г. Г. В. Козлов, И. В. Долбин*

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

*E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступило в редакцию 05.02.2021 г.

После доработки 16.02.2022 г.

Принято к публикации 28.02.2022 г.

Предложена структурная модель для определения температуры тепловой дисторсии, ограничивающей сверху температурную область применения материалов, для нанокompозитов полиамид-6/органоглина. Показано, что тип наноструктурированного композита (истинный или промежуточный нанокompозит, микрокомпозит) оказывает на его теплостойкость даже большее влияние, чем содержание наполнителя в рамках одного и того же типа. Обнаружено, что структура нанонаполнителя в полимерной матрице при его фиксированном содержании является единственным фактором, определяющим теплостойкость. Предложенная модель позволяет прогнозировать теплостойкость нанокompозитов.

DOI: 10.31857/S0040364422010203

ВВЕДЕНИЕ

Температурой теплового искажения (дисторсии) T_d полимерных материалов, характеризующей их теплостойкость, обычно называют такую температуру, при которой полимерный образец начинает изменять форму и размеры при очень низких нагрузках. Температура T_d служит верхней границей температурного интервала применимости таких материалов, и этот параметр желательно иметь как можно более высоким [1, 2]. Очень эффективным способом решения данной задачи является введение в полимеры нанонаполнителей. Так, введение 7.2 мас. % органоглины в полиамид-6 увеличивает T_d от 333 до 433 К, т.е. примерно на 100 К [1].

В настоящее время хорошо известно [3–5], что свойства полимерных нанокompозитов при фиксированном содержании нанонаполнителя определяются его структурным состоянием, формируемым в полимерной матрице. Наиболее удобно и физически строго структурное состояние характеризуется фрактальной размерностью D_f агрегатов нанонаполнителя [4]. Целью настоящей работы является исследование зависимости теплостойкости нанокompозитов от структурного состояния нанонаполнителя в полимерной матрице и возможности ее прогнозирования в рамках указанной модели на примере нанокompозитов полиамид-6/органоглина [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) марки ВК V30. Na⁺-монтмориллонит (ММТ), полученный реакцией катионного обмена между натрием, содержащимся в органоглине, и бис(гидроксиэтил)-(метил)-рапс четвертичным хлоридом аммония, применялся как нанонаполнитель. Органомодификаторами в соединении четвертичного аммония, используемом для получения органомодифицированной органоглины, являются семена рапса, представляющие собой натуральный продукт, состоящий преимущественно из ненасыщенных алкильных цепей C₂₂ (45%). Содержание ММТ в рассматриваемых нанокompозитах варьировалось в пределах 1.6–7.2 мас. %. Нанокompозиты ПА-6/ММТ получены смешиванием компонент в расплаве на литейной машине модели Arburg Allrounder 305-210-700 в следующих режимах: температуры рабочего цилиндра и пресс-формы равны 543 и 353 К соответственно, давление – 70 МПа. После получения образцов они помещались в вакуумный десикатор минимум на 24 ч перед испытаниями [1].

Термомеханические характеристики нанокompозитов ПА-6/ММТ исследованы с использованием метода динамического механического термического анализа (ДМТА) на приборе Mark II Rheometric Scientific Analyzer. Образцы для испытаний имели следующие размеры: длина – 25 мм, ширина – 10 мм, толщина – 1.1 мм. Данные образцы испытывались в интервале температур 213–473 К со скоростью нагрева 2 К/мин при частоте 1 Гц. Ис-

пользовано максимальное напряжение 1.82 МПа. Температура тепловой дилатации нанокompозитов определялась при указанном напряжении как температура, при которой десятичный логарифм модуля накопления, выраженного в Па, достигал величины 8.9 [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [1, 2] предположили, что повышение теплостойкости полимерных нанокompозитов по сравнению с исходным матричным полимером обусловлено теми же факторами, что и повышение их механических характеристик, в частности степеней усиления. В рамках теории перколяции последнюю характеристику можно описать следующим уравнением [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1/D_f}, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита); φ_n – объемное содержание нанонаполнителя (для рассматриваемых нанокompозитов ПА-6/ММТ величины φ_n приняты согласно данным [1]); D_f – фрактальная размерность агрегатов (тактоидов) органоглины в полимерной матрице.

Величину D_f можно оценить следующим образом. Авторы [7] показали, что реальный (эффективный) модуль упругости нанонаполнителя E_{nan} в полимерной матрице определяется так

$$E_{nan} = 22E_m^2. \quad (2)$$

Другой вариант оценки величины E_{nan} предложен в работе [8]:

$$E_{nan} = 17D_f^2 E_m. \quad (3)$$

Сочетание уравнений (2) и (3) позволяет получить формулу для определения размерности D_f следующего вида:

$$D_f = (1.294E_m)^{1/2}, \quad (4)$$

которая при величине $E_m = 2.75$ ГПа для рассматриваемых нанокompозитов [1] дает значение $D_f = 1.886$.

Эффективность нанонаполнителя в повышении теплостойкости нанокompозита по сравнению с матричным полимером, характеризуемой температурой тепловой дилатации, ΔT_d можно определить следующей разностью:

$$\Delta T_d = T_d^n - T_d^m, \quad (5)$$

где T_d^n и T_d^m – температуры тепловой дилатации нанокompозита и матричного полимера.

Как и следовало ожидать, увеличение комплексного параметра $(\varphi_n)^{1/D_f}$, приводящее к росту степени усиления E_n/E_m , согласно уравнению (1), определяет повышение и теплостойкости нанокompозитов

ПА-6/ММТ, что аналитически выражается следующим уравнением:

$$\Delta T_d = 720(\varphi_n)^{1/D_f}. \quad (6)$$

Существует и более общая форма уравнения (1), показывающая, что в случае перколяционных кластеров их критические индексы β , ν и t для первого, второго и четвертого подмножеств ($n = 1, 2, 4$) связаны с фрактальной размерностью кластера d_f следующими соотношениями [9]:

$$\beta = \frac{1}{d_f}, \quad \nu = \frac{2}{d_f}, \quad t = \frac{4}{d_f}. \quad (7)$$

Перечисленные подмножества были конкретизированы в работе [10] применительно к полимерным нанокompозитам следующим образом: первым подмножеством ($n = 1$) является каркас перколяционного кластера или сетка физических зацеплений полимерной матрицы; вторым ($n = 2$) рыхлоупакованная матрица, в которую погружена сетка зацеплений; третьим ($n = 4$) каркас частиц наполнителя, что специфично для полимерных композитов (микрокомпозитов). Такая конкретизация позволяет разделить полимерные композиты на три основных класса: истинные нанокompозиты, которые усиливаются в основном межфазными областями ($n = 1$), промежуточные нанокompозиты, которые усиливаются совокупностью межфазных областей и собственно нанонаполнителя ($n = 2$), и микрокомпозиты, усиливающиеся в основном наполнителем ($n = 4$). В такой трактовке справедливо следующее соотношение [10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^a, \quad (8)$$

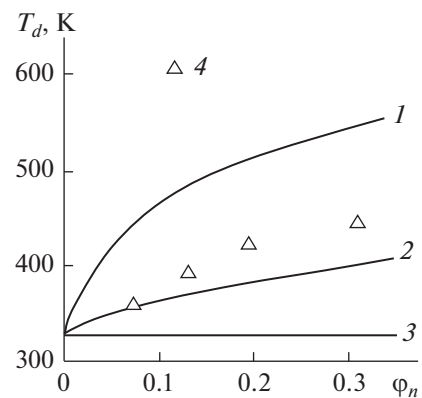


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (5)–(8) (1–3) и полученной экспериментально (4) зависимостей температуры тепловой дилатации T_d от объемного содержания нанонаполнителя φ_n в предположении истинных (1), промежуточных (2) нанокompозитов и микрокомпозитов (3) на примере нанокompозитов ПА-6/ММТ.

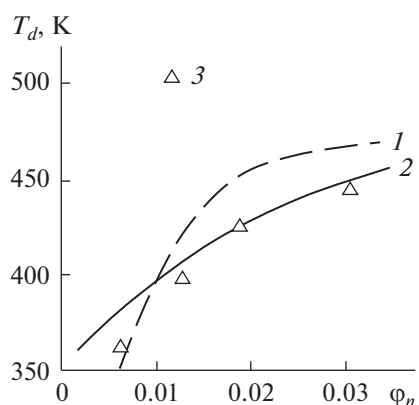


Рис. 2. Сравнение зависимостей $T_d(\varphi_n)$, прогнозируемых в рамках микромеханической (1), перколяционной (2) моделей, и экспериментальных данных (3).

где в соответствии с вышеприведенной градацией полимерных композитов перколяционный индекс a определяется согласно уравнениям (7).

На рис. 1 приведены три теоретические зависимости $T_d(\varphi_n)$, рассчитанные согласно уравнениям (5)–(8) при $d_f = 2.80$ [11] для нанокompозитов ПА-6/ММТ. Наибольший рост теплостойкости ожидается для истинных нанокompозитов и очень слабый — для микрокомпозитов, а для промежуточных нанокompозитов предполагается умеренное повышение теплостойкости. Экспериментальные данные для нанокompозитов ПА-6/ММТ со средней погрешностью 8% согласуются с результатами теоретических расчетов для промежуточных нанокompозитов. Чтобы оценить влияние типа композитов на их теплостойкость, можно выполнить следующие оценки согласно уравнению (8) — для получения величины $\Delta T_d = 210$ К, достигаемой для истинных нанокompозитов при $\varphi_n = 0.0303$. В случае промежуточных нанокompозитов требуется содержание $\varphi_n = 0.267$, а для микрокомпозитов $\varphi_n = 0.422$.

Авторы [1, 2] выполнили прогноз величины T_d для нанокompозитов ПА-6/ММТ в рамках микромеханических моделей (рис. 2). Предложенная в настоящей работе трактовка также позволяет предсказать зависимость $T_d(\varphi_n)$ согласно уравнениям (5), (6) при $D_f = 1.886$, которая также приведена на рис. 2.

Из сравнения результатов двух моделей и экспериментальных данных видно, что предложенная в настоящей работе модель, несмотря на свою простоту, дает более точный прогноз зависимости

$T_d(\varphi_n)$, чем основанная на микромеханической модели трактовка [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показали, что тип полимерных композитов (истинные или промежуточные нанокompозиты, микрокомпозиты) оказывает даже более сильное влияние на теплостойкость этих материалов, чем содержание наполнителя в пределах одного типа. Структура нанонаполнителя в полимерной матрице является единственным фактором, определяющим теплостойкость при фиксированном содержании наполнителя. Предложенная структурная модель позволяет прогнозировать теплостойкость полимерных композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling Properties of Nylon 6/clay Nanocomposites Using Composite Theories // Polymer. 2003. V. 44. № 17. P. 4993.
2. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites // Polymer. 2008. V. 49. № 15. P. 3187.
3. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E.B. Carbon Nanofibre Reinforcement of Soft Materials // Soft Matter. 2008. V. 4. № 10. P. 2071.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В., Никитин Л.Н. Структура оксида графена в полимерной матрице и ее влияние на степень усиления нанокompозита // Докл. РАН. 2019. Т. 486. № 4. С. 426.
5. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Структурная модель вязкости расплавов полимерных нанокompозитов: углеродные нанотрубки как макромолекулярные клубки // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 306.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокompозитах // Материаловедение. 2018. № 8. С. 23.
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. Применение правила смесей для описания модуля упругости полимерных нанокompозитов // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20. № 8. С. 466.
8. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокompозитов // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 1. С. 112.
9. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
10. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // ФТТ. 2015. Т. 57. № 5. С. 961.
11. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.