

УДК 541.64:539.2

РАСЧЕТ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕПЛООВОГО ИСКАЖЕНИЯ 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 01.02.2022 г.

После доработки 27.07.2022 г.

Принято к публикации 13.10.2022 г.

Выполнен анализ температуры теплового искажения, определяющей верхнюю температурную границу теплостойкости полимерных материалов, на примере нанокompозитов полиамид-6/органоглина. Показано, что повышение данной температуры определяется суммарным содержанием плотноупакованных областей нанокompозита-нанонаполнителя и межфазных областей. Определено существенное влияние степени анизотропии нанонаполнителя в полимерной матрице на теплостойкость нанокompозитов. Предложенная теоретическая модель позволяет прогнозировать температуру теплового искажения рассматриваемых нанокompозитов как функцию содержания нанонаполнителя и степени его анизотропии с достаточно высокой точностью.

DOI: 10.31857/S0040364422050076

ВВЕДЕНИЕ

Температурой теплового искажения T_d полимерных материалов, характеризующей их теплостойкость, обычно называется такая температура, при которой полимерный образец начинает менять форму и размеры при очень низких нагрузках. Температура T_d является граничной для температурного интервала применения таких материалов и этот параметр желательнее иметь как можно большим [1, 2]. Очень эффективным способом решения данной задачи служит введение в полимеры нанонаполнителей. Так, введение в полиамид-6 7.2 мас. % органоглины увеличивает T_d с 333 до 433 К, т.е. на 100 К [1]. Этот эффект авторы [1, 2] объяснили теми же причинами, которые приводят к увеличению модуля упругости нанокompозитов. Кроме того, в работе [1] сделан прогноз повышения температуры T_d в рамках механических моделей, основанный на довольно сложной схеме с пятью подгонными функциями. Такой подход не дает представления о структурных факторах, контролирующих данный эффект повышения T_d . Поэтому целью настоящей работы являются структурный анализ причин повышения теплостойкости и в рамках такого подхода прогнозирование этого эффекта на примере нанокompозитов полиамид-6/органоглина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) марки ВКВ30. В качестве нанонаполнителя применялся Na^+ -монтморилло-

нит, органически модифицированный четвертичным хлоридом аммония реакцией обмена катионов (ММТ). Содержание ММТ в рассматриваемых нанокompозитах варьировалось в пределах 1.6–7.2 мас. %. Нанокompозиты ПА-6/ММТ получены смешиванием компонентов в расплаве на литейной машине модели Arburg Allrounder 305-210-700 при следующих параметрах: температуры цилиндра и пресс-формы – 543 и 353 К, 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 термoанализа на приборе Mark II Rheometric Scientific Analyzer. Образцы для испытаний имели следующие размеры: длина – 25 мм, ширина – 10 мм и толщина – 1.1 мм. Испытания проводились в интервале температур 213–473 К со скоростью нагрева 2 К/мин при частоте 1 Гц. Использовано максимальное напряжение 1.82 МПа. Температура теплового искажения нанокompозитов определялась при данном напряжении как температура, при которой десятичный логарифм модуля накопления, выраженный в Па, достигал величины 8.9 [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [3], введение нанонаполнителя в матричный полимер приводит к структурным изменениям, которые в рамках теории перколяции можно рассматривать как образования двухфаз-

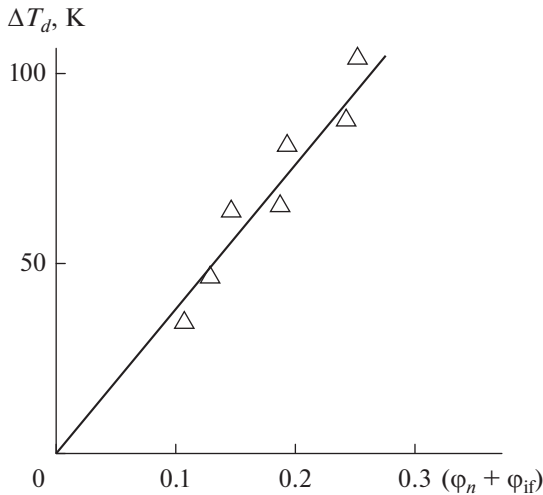


Рис. 1. Зависимость приращения температуры тепловой дисторсии по сравнению с матричным полимером ΔT_d от суммарного параметра $(\varphi_n + \varphi_{if})$ для нанокompозитов ПА-6/ММТ.

ного материала, включающего следующие фазы: менее жесткую полимерную матрицу и более жесткую компоненту, которая состоит из собственно нанонаполнителя и межфазных областей. Экспериментальные результаты продемонстрировали, что при фиксированном содержании нанонаполнителя (в рассматриваемом случае – органоглины) наблюдается рост температуры тепловой дисторсии ΔT_d по мере увеличения степени анизотропии нанонаполнителя, характеризуемой аспектным отношением α его агрегатов, т.е. отношением длины к толщине. Такое соотношение имеет четко определенный структурный смысл. Авторы [4] показали, что увеличение аспектного отношения α приводит к повышению относительной доли межфазных областей φ_{if} в случае нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Аналогичного эффекта следует ожидать и в случае рассматриваемых нанокompозитов.

В рамках перколяционной модели усиления полимерных нанокompозитов получено следующее соотношение [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1.7}, \quad (1)$$

где E_n , E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита); φ_n , φ_{if} – относительные объемные содержания нанонаполнителя и межфазных областей.

Эффективность нанонаполнителя в повышении температуры теплового искажения (дисторсии) матричного полимера ΔT_d можно охарактеризовать следующей разностью:

$$\Delta T_d = T_d^n - T_d^p, \quad (2)$$

где T_d^n , T_d^p – температуры дисторсии нанокompозита и матричного полимера.

По аналогии с работами [1, 2] полагается, что увеличение температуры T_d^n относительно T_d^p обусловлено теми же причинами, что и повышение модуля упругости E_n , т.е. увеличением параметра $(\varphi_n + \varphi_{if})$ согласно уравнению (1). На рис. 1 приведена зависимость ΔT_d от $(\varphi_n + \varphi_{if})$, которая оказалась линейной и демонстрирует рост ΔT_d по мере увеличения $(\varphi_n + \varphi_{if})$, что аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\Delta T_d = 380(\varphi_n + \varphi_{if}). \quad (3)$$

Повышение ΔT_d по мере увеличения $(\varphi_n + \varphi_{if})$ отражает общую тенденцию роста температуры того или иного перехода с увеличением доли плотноупакованного компонента в структуре полимерных материалов. Так, авторы [5] показали, что в случае композитов полигидроксиэфир/графит температура стеклования T_g увеличивается по мере повышения относительной доли плотноупакованных областей локального порядка (нанокластеров) φ_{cl} согласно уравнению

$$\Delta T_g = 190\varphi_{cl}, \quad (4)$$

где ΔT_g – разность температур стеклования композита и матричного полимера.

Сравнение уравнений (3) и (4) показывает полную идентичность физических концепций, положенных в их основу.

Предложенная модель дает простое и физически ясное предсказание температуры дисторсии T_d полимерных нанокompозитов. В работе [6] предложено следующее уравнение для определения степени усиления E_n/E_m нанокompозитов полимер/органоглина:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha\varphi_n. \quad (5)$$

Сравнение уравнений (1) и (5) позволяет получить формулу для определения параметра $(\varphi_n + \varphi_{if})$:

$$(\varphi_n + \varphi_{if}) = \left(\frac{\alpha\varphi_n}{11} \right)^{1/1.7}. \quad (6)$$

Сочетание уравнений (3) и (6) дает возможность прогнозировать величину ΔT_d и, следовательно, T_d согласно уравнению (2) для произвольных значений α и φ_n . На рис. 2 показано сравнение полученных авторами [1] зависимостей $T_d(\alpha)$ при трех фиксированных значениях φ_n и аналогичных зависимостей, рассчитанных согласно уравнениям (2), (3) и (6). Как можно видеть, предложенная в настоящей работе методика предсказания температуры тепловой дисторсии T_d , несмотря на

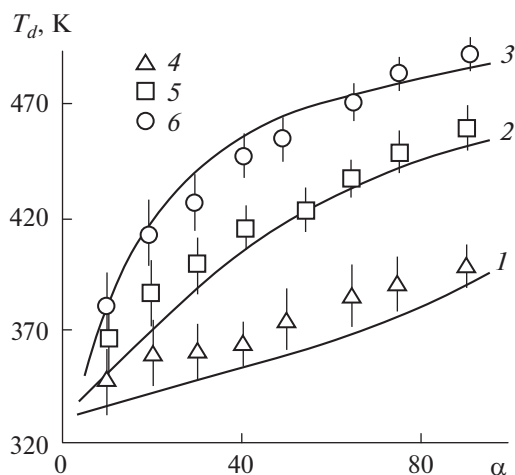


Рис. 2. Сравнение полученных в работе [1] (1–3) и рассчитанных согласно уравнениям (2), (3) и (6) (4–6) зависимостей температуры тепловой дисторсии T_d нанокompозитов ПА-6/ММТ от аспектного отношения α при трех значениях ϕ_n : 1, 4 – 0.0065; 2, 5 – 0.0191; 3, 6 – 0.0303.

свою простоту, хорошо согласуется с полученными значениями в рамках микромеханических моделей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показали, что повышение температуры тепловой дисторсии (тепло-

стойкости) нанокompозитов полимер/органоглина по сравнению с матричным полимером соответствует общей тенденции повышения температуры термических переходов по мере роста содержания плотноупакованных областей структуры. Для рассматриваемых нанокompозитов определяющим фактором является суммарная доля собственно нанонаполнителя и межфазных областей. Предложенная модель позволяет получить простой и физически ясный метод предсказания температуры тепловой дисторсии как функции аспектного отношения и содержания нанонаполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fornes T.D., Paul D.R.* Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories // *Polymer*. 2003. V. 44. № 13. P. 4993.
2. *Paul D.R., Robeson L.M.* Polymer Nanotechnology: Nanocomposites // *Polymer*. 2008. V. 49. № 9. P. 3187.
3. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
4. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокompозитов // *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60. № 6. С. 72.
5. *Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н.* Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрансатом, 2008. 363 с.
6. *Schaefer D.W., Justice R.S.* How Nano Are Nanocomposites // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.