

УДК 541.64: 542.938: 547.245

ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ПОВЫШЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД/КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ

Афашагова З.Х., Козлов Г.В., Маламатов А.Х.

*Кабардино-Балкарский государственный университет,
Нальчик, Россия*

Исследован эффект повышения пластичности для дисперсно-наполненных нанокomпозитов поливинилхлорид/карбонат кальция. Показано, что экстремальное увеличение деформации до разрушения при содержании карбоната кальция до 5,0 масс. % включительно обусловлено изменением структуры полимерной матрицы, характеризуемой ее фрактальной размерностью. Снижение пластичности нанокomпозитов при 7,5 масс. % нанонаполнителя вызвано агрегацией его частиц.

Ключевые слова: нанокomпозит, поливинилхлорид, карбонат кальция, пластичность, фрактальный анализ.

Как хорошо известно [1], охрупчивание является одним из основных недостатков полимерных композитов. Как правило, повышение содержания наполнителя приводит к снижению пластичности композита, что выражается в уменьшении его предельной деформации до разрушения или ударной вязкости. Однако в случае нанокomпозитов эта общая тенденция нарушается. Так, для дисперсно-наполненных полимерных нанокomпозитов [2, 3] и нанокomпозитов, наполненных углеродными нанотрубками [4] был отмечен существенный рост пластичности по мере увеличения содержания нанонаполнителя. Поэтому целью настоящей работы является разработка фрактальной модели для количественного описания увеличения пластичности (деформации до разрушения) дисперсно-наполненных нанокomпозитов поливинил-хлорид/карбонат кальция, приготовленных полимеризацией *in situ* [2].

Нанокomпозиты поливинилхлорид/карбонат кальция (ПВХ/СаСО₃) были синтезированы суспензионной полимеризацией *in situ*. Размер частиц СаСО₃ составлял 44 нм, содержание – 2,5; 5,0 и 7,5 масс. %. Подробности изготовления

нанокomпозитов ПВХ/СаСО₃ приведены в работе [2].

Испытания на растяжение образцов нанокomпозитов ПВХ/СаСО₃ выполнены на приборе Instron (модель 4206) при скорости ползуна 5 мм/мин и температуре испытаний 293 К. Механические данные для каждого состава нанокomпозитов получены усреднением результатов пяти испытаний [2].

Испытания на растяжение исследуемых образцов нанокomпозитов ПВХ/СаСО₃ обнаружили экстремальное увеличение их пластичности, характеризующее деформацией до разрушения ϵ_p , по мере роста содержания нанонаполнителя ϕ_n (см. рис. 1). В рамках фрактального анализа предельная степень вытяжки λ_p полимерных материалов оценивается следующим уравнением [5]:

$$I_p = C_\infty D_u^{D_u - 1} \quad (1)$$

где C_∞ - характеристическое отношение, которое служит показателем гибкости полимерной цепи [6], D_u – фрактальная размерность участка цепи между точками ее фиксации (узлами химической сшивки, физическими зацеплениями, областями локального порядка и т.п.) [7].

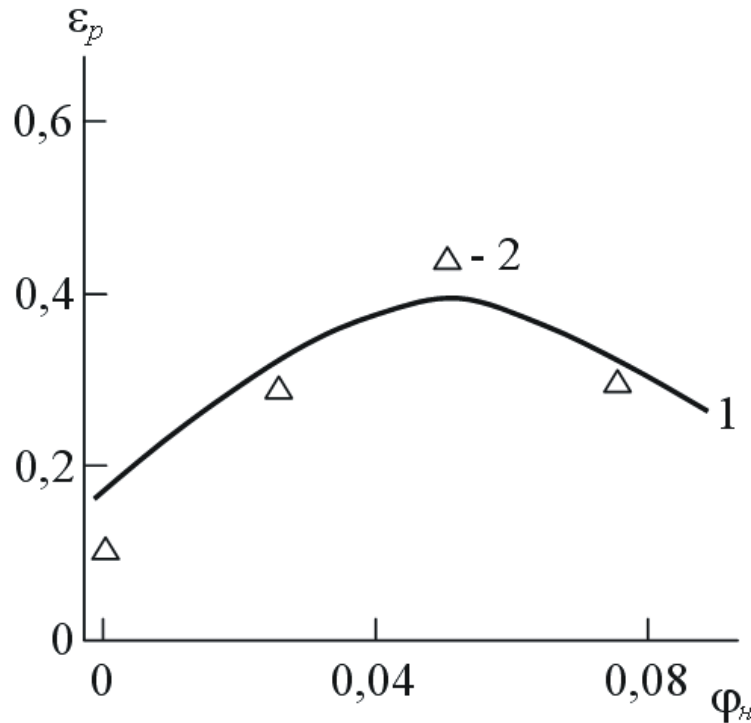


Рис. 1. Зависимости рассчитанной согласно уравнениям (1)-(8) (1) и определенной экспериментально (2) предельной деформации до разрушения ϵ_p от содержания нанонаполнителя j_n для нанокомпозитов ПВХ/ $CaCO_3$

Величины ϵ_p и λ_p связаны между собой простым соотношением:

$$\epsilon_p = \lambda_p - 1 \quad (2)$$

Оценить входящие в уравнение (1) параметры можно следующим образом. Сначала рассчитывалась фрактальная (хаусдорфова) размерность d_f структуры нанокомпозита согласно формуле [8]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu) \quad (3)$$

где d – евклидова размерность пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [9]:

$$\frac{\sigma_T}{E_n} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)} \quad (4)$$

где δ_T – предел текучести, E_n – модуль упругости нанокомпозита.

Далее можно рассчитать величину C_∞ согласно уравнению [7]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3} \quad (5)$$

Фрактальная размерность D_u оценена из уравнения [7]:

$$D_u = \frac{\ln n_{кл}}{\ln(4-d_f) - \ln(3-d_f)} \quad (6)$$

где $n_{кл}$ – число статистических сегментов на участок цепи между кластерами, определяемое согласно формуле [7]:

$$n_{кл} = \frac{1}{\Phi_{кл}} \quad (7)$$

где $\Phi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (кластеров), которую можно оценить с помощью уравнения [7]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\Phi_{кл}}{C_\infty S} \right)^{1/2} \quad (8)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы, равная для ПП $21,4 \text{ \AA}^2$ [10].

На рис. 1 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнениям (1)-(8) значений деформации до разрушения ε_p как функции содержания CaCO_3 λ_n для нанокомпозитов ПВХ/ CaCO_3 . Как можно видеть, получено превосходное качественное и достаточно хорошее количественное (среднее расхождение экспериментально полученных и теоретически рассчитанных величин ε_p составляет $\sim 16\%$) соответствие теории и эксперимента. Таким образом, уравнения (1)-(8) позволяют получить ясную физическую картину увеличения пластичности нанокомпозитов ПВХ/ CaCO_3 . Основой этого эффекта является увеличение модуля упругости нанокомпозитов E_n по мере роста j_n в интервале $0-0,05$ и последующее его снижение при $j_n=0,075$ вследствие агрегации частиц CaCO_3 , что приводит к экстремальной зависимости $d_f(\lambda_n)$

согласно уравнениям (3) и (4). Поскольку d_f является основной структурной характеристикой нанокомпозита, определяющей основные структурные параметры (см. уравнения (5), (6) и (8)), то в конечном итоге указанное поведение d_f определяет и изменение свойств нанокомпозита, а том числе и ε_p .

На рис. 2 приведена зависимость $\varepsilon_p(d_f)$, из которой следует, что при $d_f \approx 2,66$ величина $\varepsilon_p = 0$, т.е. реализуется идеально хрупкое разрушение нанокомпозитов ПВХ/ CaCO_3 . Это означает, что для указанных нанокомпозитов в интервале $d_f \leq 2,66$ разрушение реализуется преобладающим трещинообразованием на всех стадиях этого процесса [8]. Экстраполяция линейной зависимости $\varepsilon_p(d_f)$ к максимальному для реальных твердых тел значению $d_f=2,95$ дает максимальную предельную деформацию $\varepsilon_p^{max} = 1,28$ для исследуемых нанокомпозитов.

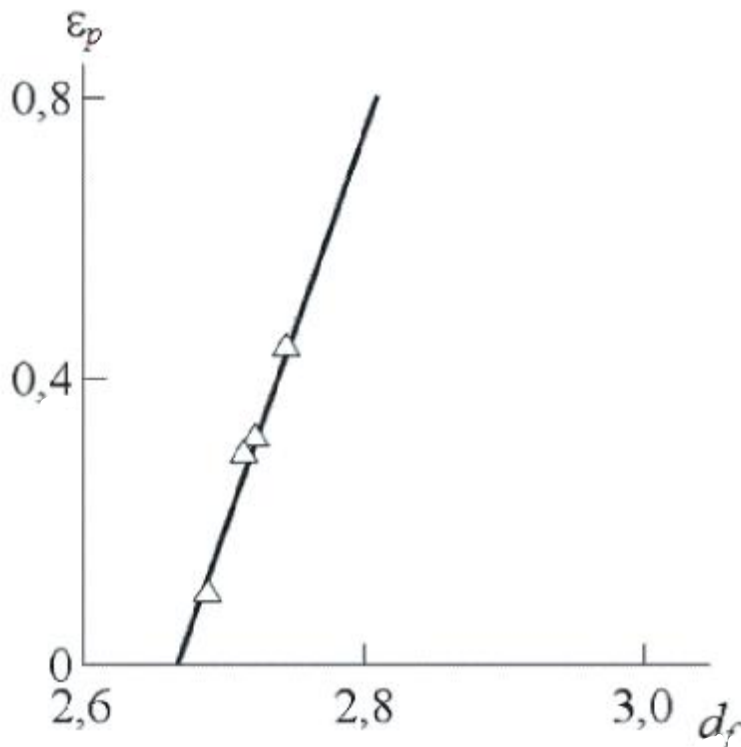


Рис. 2. Зависимость предельной деформации до разрушения ε_p от фрактальной размерности структуры d_f для нанокомпозитов ПВХ/ CaCO_3

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что изменение пластичности нанокompозитов ПВХ/ CaCO_3 (экстремальное увеличение по мере роста $\lambda_{н}$) обусловлено таким же изменением модуля упругости при примерно постоянном пределе текучести. Этот эффект может быть количественно описан в рамках фрактального анализа. Снижение модуля упругости вследствие агрегации частиц нанонаполнителя при повышении его содержания определяет снижение пластичности нанокompозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Филипс Д., Харрис Б. В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы. / Ред. Ричардсон М.О.В. М., Химия. 1980. – С. 50-146.
2. Xie X.-L., Liu Q.-X., Li R.K.-Y., Zhou X.-P., Zhang Q.-X., Yu Z.-Z., Mai Y.-W. // *Polymer*. – 2004. – V. 45. – № 20. – P. 6665-6673.
3. Tanniru M., Misra R.D.K. // *Mater. Sci. Engng.* – 2005. – V. 405A. – № 1. – P. 178-193.
4. Козлов Г.В., Буря А.И., Афашагова З.Х., Микитаев А.К. // *Нанотехника*. – 2008. – № 2(14). – С. 33-36.
5. Козлов Г.В., Сердюк В.Д., Долбин И.В. // *Материаловедение*. – 2000. – № 12. – С. 2-5.
6. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. С-Пб., Химия. 1992. – 384 с.
7. Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Structure of the Polymer Amorphous State*. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers. 2004. – 465 p.
8. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М., Изд-во Министерства Обороны СССР. 1991. – 404 с.
9. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск, Наука. 1994. – 261 с.
10. Aharoni S.M. // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18. – № 12. – P. 2624-2630.

THE FRACTAL MODEL OF PLASTICITY ENHANCEMENT FOR NANOCOMPOSITES POLY (VINYL CHLORIDE)/CALCIUM CARBONATE

Aphashagova Z.Kh., Kozlov G.V., Malamatov A.Kh.

*Kabardino-Balkarian State University,
Nal'chik, Russia*

The plasticity enhancement effect for particulate-filled nanocomposites poly (vinyl chloride)/calcium carbonate was studied. It has been shown, that extreme increasing of failure strain at calcium carbonate contents up to 5.0 mass. % inclusive is due to change of polymeric matrix structure, characterized by its fractal dimension. The nanocomposites plasticity reduction at 7.5 mass. % of nanofiller cause by their particles aggregation.

Key words: nanocomposite, poly (vinyl chloride), calcium carbonate, plasticity, fractal analysis.