

МЕХАНИЗМЫ УСИЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА СО СТЕКЛООБРАЗНОЙ И ЭЛАСТОМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

А.К. Микитаев, Г.В. Козлов

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,

ул. Чернышевского 173, г. Нальчик, КБР, 360004, Россия

e-mail: i_dolbin@mail.ru

Аннотация. Показано, что наноструктурированные композиты полимер/органоглина можно разделить на три типа: микрокомпозиты, промежуточные и истинные нанокомпозиты. Принадлежность композита к какому-либо типу определяется структурой наполнителя. Переход от одного типа композита к другому приводит к сильным изменениям модуля упругости. Степень усиления наноструктурированных композитов можно описать одним перколяционным соотношением, но с разными критическими индексами.

1. Введение

В настоящее время известно [1, 2], что наноструктурированные композиты с одним и тем же наполнителем (органоглиной [1] или углеродными нанотрубками [2]) и его одинаковым содержанием имеют более высокую степень усиления E_c/E_m , где E_c и E_m – модуль упругости композита и матричного полимера, соответственно, в случае эластомерной полимерной матрицы по сравнению со стеклообразной. Авторы [3] объяснили этот эффект большей относительной долей межфазных областей для композитов с эластомерной матрицей, что обусловлено изменением ее молекулярных характеристик, а именно, характеристического отношения C_∞ , при переходе стеклования.

В настоящей работе для этой же цели будет использована перколяционная модель [4], которая ранее применялась для описания степени усиления наноструктурированных композитов с ультрамалым содержанием наполнителя [5, 6], основное уравнение которой имеет вид:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^t, \quad (1)$$

где φ_n – объемное содержание наполнителя, t – перколяционный индекс, принятый в работе [4] равным 1,7.

Авторы [5, 6] показали, что перколяционный индекс в уравнении (1) может принимать классические значения этого параметра, что связано с изменением вида армирующей структурной компоненты композита. Так, при $\beta=0,4$ такой компонентой являются межфазные области, при $\nu=0,8$ – совместно наполнитель и межфазные области и при $t=1,6$ – только наполнитель. Важно отметить, что указанные перколяционные индексы определяются структурой композита, характеризуемой ее

теоретическим кривым: наноструктурированный композит ПУ/ММТ – кривой 1, рассчитанной согласно уравнению (1) с использованием перколяционного индекса $\beta=0,40$, композит ЭП/ММТ с эластомерной матрицей – кривой 2, полученной с применением индекса $\nu=0,80$, и композит ЭП/ММТ со стеклообразной матрицей – кривой 3, полученной с использованием индекса $t=1,60$. Отметим, что уравнение (1) с индексом t было первоначально получено именно для полимерных микрокомпозитов, т.е. композитов с наполнителем микронного размера [4]. Это означает, что три рассмотренных типа наноструктурированных полимерных композитов усиливаются разными структурными компонентами: ПУ/ММТ усиливается только межфазными областями, ЭП/ММТ с эластомерной матрицей – наполнителем и межфазными областями, а ЭП/ММТ со стеклообразной матрицей – только наполнителем. Иначе говоря, истинным нанокомпозитом является только ПУ/ММТ, композит ЭП/ММТ с эластомерной матрицей является промежуточным нанокомпозитом, а ЭП/ММТ со стеклообразной матрицей – микрокомпозитом. Следовательно, ни исходные размеры наполнителя (в случае органоглины они находятся в нанометровом диапазоне [3]), ни его содержание не могут служить гарантией получения нанокомпозита.

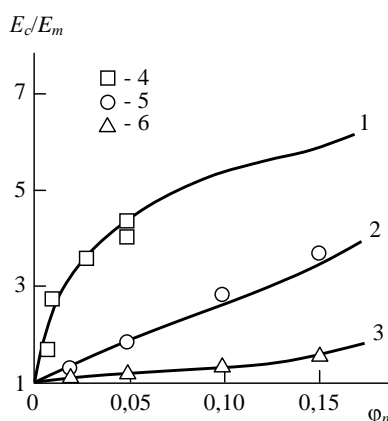


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (1) при $\beta=0,4$ (1), $\nu=0,8$ (2), $t=1,6$ (3) и полученных экспериментально для композитов ПУ/ММТ (4), ЭП/ММТ с эластомерной (5) и стеклообразной (6) матрицей зависимостей степени усиления E_c/E_m от объемного содержания наполнителя ϕ_n .

Рассмотрим физические основы указанных переходов. Концепция наноматериалов основана на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в них. В соответствии с этим наноматериалом можно считать такой материал, в котором доля поверхностей раздела в его общем объеме составляет примерно 50 % и более. Указанный критерий аналитически выражается соотношением [10]:

$$\frac{3l_{if}}{L} \approx 0,5, \quad (4)$$

где l_{if} – толщина межфазного слоя, L – размер тактоида органоглины, который можно определить следующим образом [11]:

$$L = d_{001}N_{pl}, \quad (5)$$

где d_{001} – межслоевой интервал (расстояние между отдельными пластинами органоглины в тактоиде), N_{pl} – число пластин органоглины в тактоиде.

Величина d_{001} рассчитывается согласно следующему уравнению [11]:

$$d_{001} = 1,27b_{\alpha}, \quad (6)$$

расстоянии между пластинами (в рентгеноструктурном анализе это расстояние принято называть межслоевым интервалом d_{001}) порядка 8-10 нм [11]. Таким образом, для интеркалированной структуры органоглины выполняется условие $N_{pl} \geq 2$, а для эсфолированной - $N_{pl} = 1$.

Из графика рис. 2 следует, что условие реализации истинного наноматериала (нанокompозита) ($3l_{if}/L \approx 0,5$) достигается при $N_{pl} \approx 1$, т.е. для наноструктурированных композитов полимер/органоглина с эсфолированной структурой органоглины. В рассматриваемом случае такими композитами являются ПУ/ММТ. Наноструктурированные композиты ЭП/ММТ не являются истинными наноматериалами (нанокompозитами) независимо от фазового состояния их полимерной матрицы.

Данные рис. 2 демонстрируют, что при переходе к истинным нанокompозитам при $N_{pl} = 1$ происходит скачкообразное изменение параметра ($3l_{if}/L$) от 0,5 до примерно 2,0 и более. Этот эффект можно трактовать в двух аспектах. Во-первых, с точки зрения синергетики твердого тела достижение критической точки (точки бифуркации) $N_{pl} = 1$, поскольку условие $N_{pl} < 1$ физически нереально, определяет переход с потерей устойчивости менее упорядоченного состояния структуры органоглины (тактоидов) к более упорядоченному (отдельные пластины) [12]. Как указал Арнольд [13], понятие бифуркации – это математический образ «перехода количественных изменений (в рассматриваемом случае – уменьшение управляющего параметра N_{pl}) в качественные (исчезновение тактоидов органоглины)». Во-вторых, со структурной точки зрения реализация условия $N_{pl} = 1$ означает прекращение взаимодействий между частицами наполнителя, что налагает запрет на любой вид агрегации этих частиц. Резюмируя вышесказанное, еще раз отметим, что введение в полимерную матрицу наполнителя, частицы которого имеют размеры нанометрового диапазона (например, органоглины) не обязательно означает образование нанокompозита. Определяющую роль в этом процессе играет структура органоглины.

Далее рассмотрим принципиальное различие между микрокомпозитами и промежуточными нанокompозитами. На рис. 3 приведены зависимости относительной доли межфазных областей ϕ_{if} от объемного содержания органоглины ϕ_n для рассматриваемых наноструктурированных полимерных композитов.

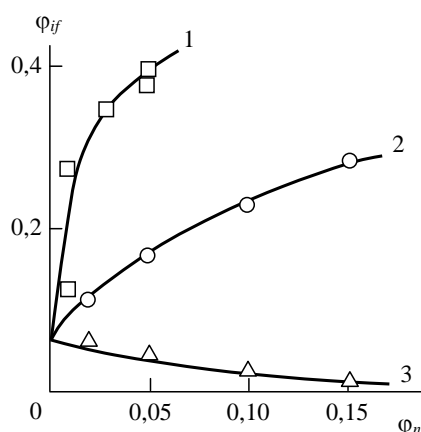


Рис. 3. Зависимости относительной доли межфазных областей ϕ_{if} от объемного содержания наполнителя ϕ_n для композитов полимер/органоглина. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Как можно видеть, для микрокомпозитов наблюдается снижение ϕ_{if} по мере роста ϕ_n , тогда как и для истинных, и для промежуточных нанокompозитов получена

- [4] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов, *Синергетика композитных материалов* (НПО ОРИУС, Липецк, 1994).
- [5] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Физика твердого тела* **57** (2015) 961.
- [6] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Физика и механика материалов* **22** (2015) 101.
- [7] В.К. Kim, J.W. Seo, H.M. Jeong // *European Polymer Journal* **39** (2003) 85.
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // *Успехи физических наук* **117** (1975) 401.
- [9] Г.В. Козлов, Г.М. Магомедов, Х.Ш. Яхьяева // *Нано- и микросистемная техника* **8** (2014) 43.
- [10] Р.А. Андриевский // *Российский химический журнал* **46** (2002) 50.
- [11] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay* (LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., Saarbrücken, 2013).
- [12] Kh.Kh. Sapaev, I.V. Musov, G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev // *Inorganic Materials: Applied Research* **6** (2015) 49.
- [13] В.И. Арнольд, *Теория катастроф* (Наука, М., 1990).
- [14] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Ю.Н. Карнет, *Физико-механические свойства наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального и мультифрактального описаний* (OneBook, М., 2013).

THE MECHANISMS OF REINFORCEMENT OF NANOSTRUCTURED COMPOSITES POLYMER/ORGANOCLAY WITH GLASSY AND ELASTOMERIC MATRIX

A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov

FSBEI HE “Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University”, Russia

e-mail: i_dolbin@mail.ru

Abstract. It has been shown that nanostructured composites polymer/organoclay can be divided on three types: microcomposites, intermediate and true nanocomposites. Belonging of composite to any type is defined by organoclay structure. The transition from one type of composite to other one results in strong changes of elastic modulus. The reinforcement degree of nanostructured composites can be described by the same percolation relationship, but having different critical indices.

References

- [1] J.-S. Chen, M.D. Poliks, C.K. Ober, Y. Zhang, U. Wiesner, E. Giannelis // *Polymer* **43** (2002) 4895.
- [2] W. Jeong, M.R. Kessler // *Chemistry of Materials* **20** (2008) 7060.
- [3] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications* (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008).
- [4] A.N. Bobryshev, V.N. Kozomazov, L.O. Babin, V.I. Solomatov, *Synergetics of Composite Materials*. (NPO OРИUS, Lipetsk, 1994). (In Russian).
- [5] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov // *Physics of the Solid State* **57(5)** (2015) 974.
- [6] A.K. Mikitaev, G.V. Kozlov // *Material Physics and Mechanics* **22** (2015) 101.

- [7] B.K. Kim, J.W. Seo, H.M. Jeong // *European Polymer Journal* **39** (2003) 85.
- [8] B.I. Shklovsky, A.L. Efros // *Soviet Physics Uspekhi* **18** (1975) 845.
- [9] G.V. Kozlov, G.M. Magomedov, Kh.Sh. Yakh'yaeva // *Nano- and Microsystemed Technics* **8** (2014) 43. (In Russian).
- [10] R.A. Andrievsky // *Russian Chemical Journal* **46** (2002) 50. (In Russian).
- [11] G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay*. (LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., Saarbrücken, 2013).
- [12] Kh.Kh. Sapaev, I.V. Musov, G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev // *Inorganic Materials: Applied Research* **6** (2015) 49.
- [13] V.I. Arnol'd, *The Theory of Catastrophes* (Nauka, Moscow, 1990). (In Russian).
- [14] G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovsky, Yu.N. Karnet, *Physical and Mechanical Properties of Nanostructured Polymer Composites within the Frameworks of Fractal and Multifractal Descriptions* (OneBook, Moscow, 2013). (In Russian).