

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 ультрамальным 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 $v=0,8$ – совместно наполнитель и межфазные области и при $t=1,6$ – только наполнитель. Важно отметить, что указанные перколяционные индексы определяются структурой композита, характеризуемой ее

фрактальной размерностью d_f , как отношение n/d_f , где $n=1, 2, 4$ – порядковый номер армирующего подмножества, соответствующий указанному выше виду армирующей компоненты.

Целью настоящей работы является объяснение разной степени усиления наноструктурированных композитов полимер/органоглина с эластомерной и стеклообразной матрицей применением рассмотренной выше перколяционной модели.

2. Эксперимент

В качестве матричного полимера использован эпоксидный мономер 3,4-эпоксициклогексаметил-3,4-эпоксициклогексан карбоксилат, отвержденный отвердителем гексагидро-4-метилфталевым ангидридом при мольном отношении эпоксидных групп и отвердителя 1,0 (ЭП). Эти реагенты были поставлены фирмой Aldrich Chemicals. В качестве наполнителя использован Na^+ -монтмориллонит промышленного производства марки Cloisite 30B (ММТ), поставленный фирмой Southern Clay. Содержание ММТ в наноструктурированных композитах ЭП/ММТ составляло 2, 5, 10 и 15 масс.% [1]. После смешивания компонентов композиты ЭП/ММТ получены ступенчатым отверждением при температурах 343–413 К в течение 8 часов, 453 К в течение 8 часов и 493 К в течение 12 часов.

Измерения механических характеристик композитов ЭП/ММТ при температурах ниже и выше температуры стеклования T_g выполнены методом динамического механического анализа на приборе Rheometric Scientific APES способом параллельной пластины в атмосфере азота. Амплитуда деформации составляла 0,2 % и скорость нагрева образцов 5 К/мин [1].

Кроме того, были использованы данные для наноструктурированных композитов полиуретан/ Na^+ -монтмориллонит (ПУ/ММТ) [7]. В качестве матричного эластомера использованы ПУ на основе политетраметиленгликоля и полибутиленадипата, а в качестве наполнителя Na^+ -монтмориллонит промышленного производства марки Cloisite 25A. Содержание органоглины в композитах ПУ/ММТ составляло 1, 3 и 5 масс.% [7].

Механические испытания на одноосное растяжение композитов ПУ/ММТ выполнены на приборе Tinius Olsen Series 1000 при температуре 313 К и скорости ползуна 500 мм/мин. Образцы имели длину 25 мм, ширину 5 мм и толщину 1 мм [7].

3. Результаты и обсуждение

Объемное содержание наполнителя ϕ_n определяется согласно уравнению [3]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (2)$$

где W_n – массовое содержание наполнителя, ρ_n – его плотность, которая в случае наночастиц оценивается следующим образом [3]:

$$\rho_n = 188(L_{av})^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (3)$$

где L_{av} – средний размер пластины органоглины, равный ~70 нм.

На рис. 1 приведены теоретические зависимости степени усиления E_c/E_m от объемного содержания органоглины ϕ_n (кривые 1-3), рассчитанные согласно уравнению (1) с использованием трех классических перколяционных индексов $\beta=0,40$, $v=0,80$ и $t=1,60$ [8], соответственно. На этом же рисунке точками показаны экспериментальные данные для трех рассматриваемых в настоящей работе композитов. Как можно видеть, каждый из указанных типов композитов соответствует разным

теоретическим кривым: наноструктурированный композит ПУ/ММТ – кривой 1, рассчитанной согласно уравнению (1) с использованием переколяционного индекса $\beta=0,40$, композит ЭП/ММТ с эластомерной матрицей – кривой 2, полученной с применением индекса $v=0,80$, 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 ЭА/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.

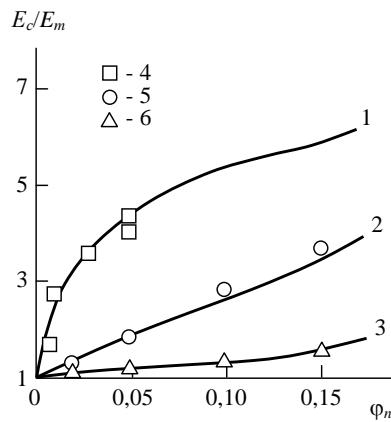


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (1) при $\beta=0,4$ (1), $v=0,8$ (2), $t=1,6$ (3) и полученных экспериментально для композитов ПУ/ММТ (4), ЭП/ММТ с эластомерной (5) и стеклообразной (6) матрицей зависимостей степени усиления E_c/E_m от объемного содержания наполнителя ϕ_n .

Рассмотрим физические основы указанных переходов. Концепция наноматериалов основана на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в них. В соответствии с этим принципом 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]:

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

где b_α - безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерном композите.

Параметр b_α в случае композитов полимер/органоглина можно определить с помощью уравнения [3]:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 11(1,92b_\alpha\varphi_n)^{1,7}. \quad (7)$$

Далее можно рассчитать величину N_{pl} , используя следующую формулу [11]:

$$N_{pl} = 24 - 5,7b_\alpha. \quad (8)$$

Параметр l_{if} можно определить согласно следующей методике. Сначала определяется относительная доля межфазных областей φ_{if} с помощью соотношения [3]:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1,7}, \quad (9)$$

а затем толщина межфазного слоя l_{if} с помощью следующей формулы [11]:

$$\varphi_{if} = \frac{2l_{if}\varphi_n}{d_{pl}}, \quad (10)$$

где d_{pl} – толщина отдельной пластины органоглины, приблизительно равная 1 нм [11].

На рис. 2 приведена зависимость параметра $(3l_{if}/L)$ от числа пластин в тактоиде органоглины N_{pl} для рассматриваемых композитов полимер/органоглина в логарифмических координатах.

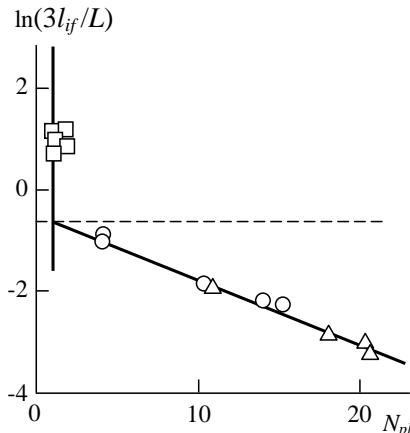


Рис. 2. Зависимость параметра $(3l_{if}/L)$ от числа пластин органоглины в тактоиде N_{pl} в логарифмических координатах. Обозначения те же, что и на рис. 1. Горизонтальная штриховая линия указывает критическое значение $(3l_{if}/L)=0,5$.

Как можно видеть, для композитов ЭП/ММТ наблюдается увеличение указанного параметра по мере снижения величины N_{pl} и при $N_{pl} \approx 1$ параметр $(3l_{if}/L)$ достигает своей критической величины 0,5. Следует указать, что в полимерной матрице органоглина может формировать два типа структуры. Пачки пластин органоглины, не разделяющиеся после введения в полимер, называются тактоидами. Термин «интеркаляция» описывает случай, когда небольшие количества полимера проникают в галереи между пластинами органоглины, что вызывает разделение этих пластин (их толщина становится равной $\sim 2\text{-}3$ нм). Эсфолиация (расслоение) происходит при

расстояний 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 эсфолиированной - $N_{pl}=1$.

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

Данные рис. 2 демонстрируют, что при переходе к истинным нанокомпозитам 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 нанокомпозита. Определяющую роль в этом процессе играет структура органоглины.

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

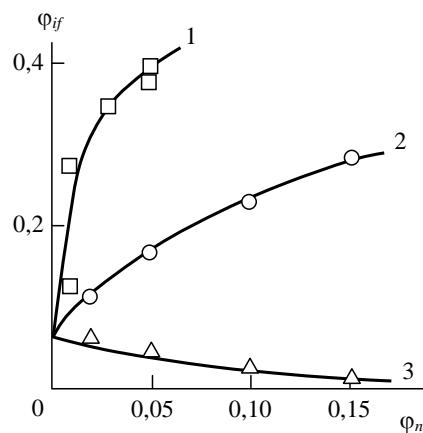


Рис. 3. Зависимости относительной доли межфазных областей φ_{if} от объемного содержания наполнителя φ_n для композитов полимер/органоглина. Обозначения те же, что и на рис. 1.

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

противоположная тенденция, а именно, рост φ_{if} по мере повышения φ_n . Сравнение данных рис. 1 и 3 показывает, что именно этот фактор определяет более высокие значения E_c/E_m для промежуточных нанокомпозитов согласно соотношению (9) и позволяет рассматривать этот тип материалов как нанокомпозиты.

Отметим еще один важный аспект графиков рис. 3. При $\varphi_n=0$ величина φ_{if} стремится к конечному значению $\varphi_{if} \approx 0,065$, что кажется физически некорректным. Однако, в настоящее время хорошо известен факт аномально высоких значений степени усиления наноструктурированных полимерных композитов при ультрамалых содержаниях наполнителя [5, 6]. Поскольку в масштабе рис. 3 значения φ_n порядка 10^{-4} - 10^{-5} нельзя отличить от нуля, то это наблюдение следует рассматривать как подтверждение концепции, что при $\varphi_n \rightarrow 0$ аномально высокие значения E_c/E_m определяются армирующим действием межфазных областей [5, 6].

И в заключение следует указать очень важный практический аспект, вытекающий из предложенной выше теоретической модели. Одной из наиболее важных и применяемых на практике характеристикой эффективности наполнения полимеров является степень усиления E_c/E_m полученных таким образом композитов. Данные рис. 1 наглядно демонстрируют различие этого параметра для рассмотренных типов композитов при введении в полимер одного и того же наполнителя с одинаковым содержанием. Так, в случае микрокомпозитов ($t=1,6$) при $\varphi_n=0,05$ модуль упругости наполненного полимера увеличится только на 9 %, для промежуточных нанокомпозитов ($v=0,8$) – на 100 % и для истинных нанокомпозитов – на 430 %. Иначе говоря, контроль структуры наполнителя при прочих равных условиях позволяет увеличить модуль упругости композита в 4 раза (при условии $E_m=1$ ГПа).

4. Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что зависимость степени усиления рассматриваемых наноструктурированных композитов полимер/органоглина от содержания наполнителя описывается одним переколяционным соотношением, но с использованием разных критических индексов. Применение того или иного индекса определяется видом армирующей компоненты структуры композита, вследствие чего наноструктурированные композиты можно разделить на три типа: истинные нанокомпозиты (наноматериалы), промежуточные нанокомпозиты и микрокомпозиты. Рост степени усиления для композитов эпоксиполимер/органоглина при изменении фазового состояния полимерной матрицы от стеклообразного к эластомерному определяется изменением типа композита. Это означает, что введение в полимер частиц наполнителя, которые по размерному признаку можно считать наночастицами, не гарантирует получение наноматериала (нанокомпозита). Поэтому одним из возможных терминов для определения таких материалов является «наноструктурированный полимерный композит» [14]. Промежуточные и истинные нанокомпозиты имеют общую структурную особенность, отличающую их от микрокомпозитов – увеличение относительной доли межфазных областей по мере роста содержания наполнителя. Изменение типа композита при прочих условиях приводит к большой (в несколько раз) вариации модуля упругости этих материалов.

Литература

- [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] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, *Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений* (Наука, М., 2009).

- [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. Яхъяева // *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] А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов, *Synergetics of Composite Materials*. (NPO ORIUS, Lipetsk, 1994). (In Russian).
- [5] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *Physics of the Solid State* **57(5)** (2015) 974.
- [6] А.К. Микитаев, Г.В. Козлов // *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).