

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И УРОВНЯ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ НА СТЕПЕНЬ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА

© 2011 Б. Ж. Джангуразов, Г. В. Козлов, Е. Н. Овчаренко, А. К. Микитаев

ООО «ТД ПолиХимГрупп», Москва, Россия

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14.03.2011 г.

Аннотация. Выполнен анализ факторов, влияющих на степень усиления нанокomпозитов полимер/органоглина. Этот анализ позволяет ранжировать указанные факторы по степени их важности и дает возможность теоретического предсказания максимальной степени усиления.

Ключевые слова: нанокomпозит, органоглина, диспергирование, межфазная адгезия, характеристическое отношение, усиление.

ВВЕДЕНИЕ

Слоевые силикаты, в частности, Na^+ -монтмориллонит (природная глина) являются перспективными природными материалами для использования в качестве нанонаполнителей при получении полимерных нанокomпозитов [1, 2]. Как правило, введение небольших количеств органоглины (до 10 масс %) в полимерную матрицу приводит к существенному повышению модуля упругости получаемых таким образом нанокomпозитов. Хотя в настоящее время существуют теоретические модели для описания изменения модуля упругости нанокomпозитов, наполненных органоглиной, основанные на понятии так называемой «эффективной частицы» [3], но эти модели не учитывают ряда факторов, наиболее важных при теоретическом описании многофазных полимерных систем и в первую очередь уровня межфазной адгезии. Последний из указанных факторов приобретает особое значение в силу обнаружения эффекта наноадгезии, который предполагает наличие гораздо более высокого уровня межфазной адгезии в полимерных нанокomпозитах по сравнению с традиционными композитами, наполненными частицами (волокнами) микронных размеров [4]. Поэтому целью настоящей работы является теоретическое исследование повышения модуля упругости нанокomпозитов полимер/органоглина как функции степени диспергирования органоглины и уровня межфаз-

ной адгезии нанонаполнитель-полимерная матрица.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), имеющий показатель текучести расплава ~ 1 г/10 мин и плотность 960 кг/м^3 . В качестве нанонаполнителя использован слоевой силикат монтмориллонит марки Cloisite 15A (ММТ). ПЭВП, привитый малеиновым ангидридом (ПЭВП-МА), применялся как связующий агент для усиления взаимодействия полимер-органоглина. Условные обозначения исследуемых нанокomпозитов, содержание ММТ и ПЭВП-МА приведены в табл. 1 [5].

Все составы нанокomпозитов были получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Haake TW100 с профилем температур 380, 390, 400 и 410 К для зон 1—4. Затем нанокomпозиты гранулировались и из гранул получали пленки толщиной 0,5 мм для изготовления образцов для механических испытаний [5].

Испытания на одноосное растяжение выполнены на приборе Rheometric Scientific Instrument (RSA III) при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [5].

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Siemens D500 в интервале углов сканирования $2\theta=2\text{—}70^\circ$. Для исследования сте-

Таблица 1. Структурные и механические характеристики нанокompозитов ПЭВП/ММТ

Условное обозначение образца	Тип структуры органоглины	Содержание ММТ, масс %	Содержание ПЭВП-МА, масс %	E_n , ГПа	b
A	—	—	—	0,58	—
B	—	—	1,0	0,46	—
C	интеркалированная	1,0	—	0,50	-0,85
D	интеркалированная	2,5	—	0,65	0,72
E	интеркалированная	5,0	—	0,80	1,41
F	эсфолированная	1,0	1,0	1,40	12,80
G	интеркалированная	2,5	2,5	1,10	6,07
H	интеркалированная	5,0	5,0	0,89	2,40
I	интеркалированная	2,5	5,0	1,30	7,11

пени диспергирования органоглины использованы образцы толщиной 1 мм [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от многих минеральных наполнителей, используемых при производстве пластмасс (тальк, слюда и т.п.), органоглины, в частности, монтмориллонит, способны расслаиваться и диспергироваться в отдельные пластины толщиной примерно 1 нм [1]. Пачки пластин монтмориллонита, не разделяющиеся после введения в полимер, часто называют тактоидами. Термин «интеркаляция» описывает случай, когда небольшие количества полимера проникают в галереи между пластинами силиката, что вызывает разделение этих пластин на величину $\sim 2-3$ нм. Эсфолиация или расслоение происходит при расстоянии между пластинами (в рентгеноструктурном анализе это расстояние принято называть межслоевым интервалом d_{001}) порядка 8—10 нм. Хорошо расслоенный и диспергированный нанокompозит включает отдельные пластины органоглины, однородно распределенные в полимерной матрице [1]. Соответственно авторы [2] предложили два уравнения для теоретической оценки степени усиления нанокompозитов полимер/органоглина E_n/E_m :

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 (1,955 \varphi_n b)^{1,7} \quad (1)$$

для интеркалированной органоглины и

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 (2,910 \varphi_n b)^{1,7} \quad (2)$$

для эсфолированной, где φ_n — объемное содержание органоглины, b — параметр, описывающий уровень межфазной адгезии и определяемый из уравнения [2]:

$$\alpha_n = \alpha_n^{cm} - b(\alpha_n^{cm} - \alpha_n^T), \quad (3)$$

где α_n , α_n^{cm} и α_n^T — коэффициенты теплового расширения нанокompозита, полученные экспериментально и рассчитанные согласно правилу смесей и уравнению Тернера, соответственно. В настоящей работе в качестве первого приближения объемное содержание нанонаполнителя принято равным массовому.

Как показали данные рентгеноструктурного анализа [5], для всех исследуемых нанокompозитов, за исключением образца F, наблюдались четко выраженные пики в области углов сканирования $2\theta=2-3^\circ$. Это означает, что все образцы, за исключением образца F, обладают интеркалированной структурой органоглины с межслоевым интервалом порядка 4—5 нм, тогда как образец F обладает эсфолированной структурой органоглины. Далее уравнение (2) было использовано для оценки параметра в случае образца F и уравнение (1) — для оценки этого же параметра в случае остальных образцов нанокompозитов. Полученные указанным образом значения b приведены в табл. 1. Как и

следовало ожидать, наименьшие значения b получены для образцов, не имеющих совмещающего агента (ПЭВП, привитого малеиновым ангидридом, ПЭВП-МА) и наибольшие — для образцов с указанным агентом. Отметим, что наибольшая величина b получена для образца F, содержащего всего 1 масс % ММТ и ПЭВП-МА, но обладающего эсфолированной структурой органоглины. Увеличение содержания ММТ до 5 масс % приводит к существенному снижению уровня межфазной адгезии — уменьшению b от 12,8 до 2,40. Увеличение содержания ПЭВП-МА до 5 масс % также не дает положительного эффекта (образец Н). Таким образом, следует предположить, что положительный эффект достигается не просто увеличением содержания совмещающего агента, а правильным выбором соотношения концентраций органоглина-совмещающий агент. При этом для образца F с эсфолированной структурой органоглины это соотношение близко к 1 : 1, а для образца I, имеющего сравнимые характеристики, но интеркалированную структуру органоглины, это отношение уже близко к 1 : 2 (см. табл. 1).

Отметим, что абсолютная величина b дает достаточно четкую качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, отрицательные значения b указывают на отсутствие межфазной адгезии полимер-органоглина, $b = 1$ означает совершенную (по Кернеру) адгезию и $b > 1$ предполагает наличие эффекта наноадгезии [2, 4]. Данные табл. 1 показали явное снижение уровня межфазной адгезии по мере роста содержания органоглины, что обусловлено сильным влиянием агрегации пластин монтмориллонита [1].

На рис. 1 приведена зависимость степени усиления E_n/E_m от уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b , в форме $E_n/E_m(b^{1/2})$. Такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линеаризации. Аналитически эту зависимость можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,6b^{1/2}. \quad (4)$$

Зависимость E_n/E_m от b дает четкое представление о влиянии уровня межфазной адгезии на степень усиления нанокompозитов полимер/органоглина. Так, для $b < 0$ (образец С) $E_n/E_m < 1$, т.е. при отсутствии межфазной адгезии модуль упругости нанокompозита ниже модуля матричного полимера [6]. Достижение совершенной адгезии ($b = 1$) позволяет получить величину $E_n/E_m \approx 1,56$,

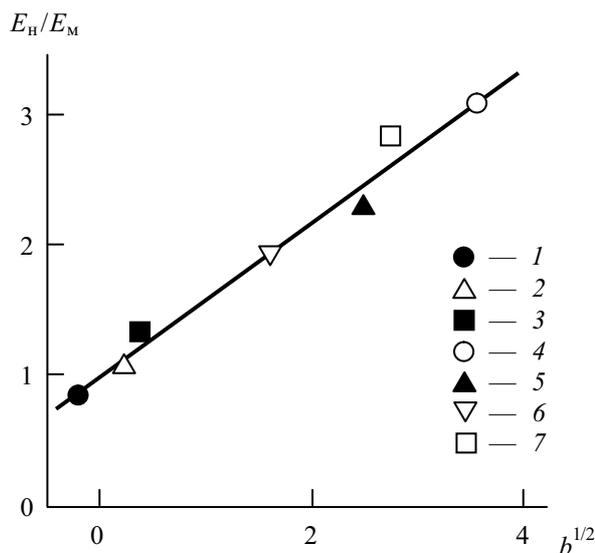


Рис. 1. Зависимость степени усиления E_n/E_m от параметра b для образцов нанокompозитов ПЭВП/ММТ С (1), D (2), E (3), F (4), G (5), H (6) и I (7)

что близко к данным для образцов E и H, а реализация эффекта наноадгезии ($b = 6,07—12,8$) позволяет получить величины E_n/E_m в интервале 2,40—3,05.

Сравним предложенную трактовку с моделью, данной в работе [7]. Авторы [7] рассмотрели три основных случая зависимости степени усиления E_k/E_m (где E_k и E_m — модули упругости композита и матричного полимера, соответственно) от объемного содержания наполнителя φ_n . Они показали, что существуют следующие основные типы зависимостей $E_k/E_m(\varphi_n)$:

идеальная (совершенная) адгезия между наполнителем и полимерной матрицей, описываемая уравнением Кернера, которая может быть аппроксимирована следующим соотношением:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 11,6\varphi_n - 44,4\varphi_n^2 + 96,3\varphi_n^3; \quad (5)$$

нулевая адгезионная прочность при большом коэффициенте трения между наполнителем и полимерной матрицей, которая описывается уравнением:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + \varphi_n; \quad (6)$$

полное отсутствие взаимодействия (адгезии) и идеальное проскальзывание между наполнителем и полимерной матрицей, когда модуль упругости композита практически определяется поперечным сечением полимера и связан со степенью наполнения уравнением:

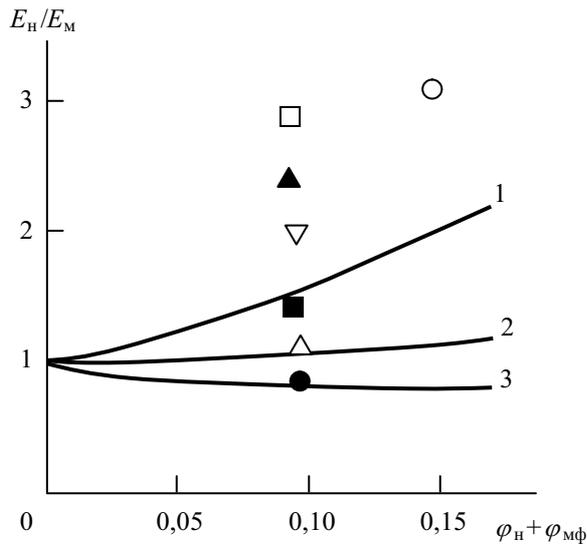


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (точки) и рассчитанных согласно уравнениям (5) (1), (6) (2) и (7) (3) зависимостей степени усиления E_n/E_m от суммы содержания нанонаполнителя и межфазных областей ($\varphi_n + \varphi_{mf}$) для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ. Обозначения экспериментальных точек те же, что и на рис. 1.

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 - \varphi_n^{2/3} \quad (7)$$

На рис. 2 сплошными кривыми показан расчет степени усиления E_n/E_m как функции суммарной доли нанонаполнителя и межфазных областей ($\varphi_n + \varphi_{mf}$), поскольку именно эти элементы структуры нанокомпозита являются армирующими компонентами [1, 2]. Указанная сумма определена следующим образом [2]:

$$\varphi_n + \varphi_{mf} = 1,955 \varphi_n b \quad (8)$$

для интеркалированной органоглины и

$$\varphi_n + \varphi_{mf} = 2,910 \varphi_n b \quad (9)$$

для эсфолированной.

Как можно видеть, экспериментальные данные для образца С ($b = -0,85$) совпадают с расчетом по уравнению (7) (отсутствие межфазной адгезии), для образца D ($b = 0,72$) — с расчетом по уравнению (6) (сильное трение между полимерной матрицей и нанонаполнителем), для образцов Е и Н ($b = 1,41$ и $2,40$, соответственно) — с расчетом по уравнению (5) (совершенная адгезия), а для образцов F, G и I ($b = 12,8, 6,07$ и $7,11$, соответственно, что означает реализацию эффекта наноадгезии) экспериментальные данные расположены существенно выше кривой 1, рассчитанной по уравнению (5), что и следовало ожидать. Таким образом, предложенная в настоящей работе трактовка полностью согласуется с моделью [7].

Теперь, используя полученные результаты, можно выделить основные факторы, влияющие на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. Наиболее важным фактором следует считать степень диспергирования органоглины. Из данных табл. 1 следует, что 1 масс % эсфолированной органоглины дает степень усиления в ~1,5 раза выше, чем 5 масс % интеркалированной. Отметим, что этот фактор является специфическим для органоглин. Вторым по важности и общим для всех композитов (нанокомпозитов) является уровень межфазной адгезии, характеризуемый параметром b . Следует ожидать, что указанные выше факторы взаимосвязаны между собой. Далее следует выбор правильного соотношения органоглина-совмещающий агент (сравните данные для образцов Н и I в табл. 1). Увеличение содержания нанонаполнителя дает скорее отрицательный эффект, чем положительный (увеличение содержания органоглины от 1 до 5 масс % приводит к снижению E_n от 1,40 до 0,89 ГПа (см. табл. 1).

Однако увеличение содержания органоглины может дать решающий положительный эффект, если достаточно большие ее количества (порядка 5—10 масс. %) будут иметь эсфолированную структуру. Так, для нанокомпозитов на основе ПЭВП при введении 5 масс % эсфолированной органоглины и, как следствие, реализации эффекта наноадгезии ($b = 10$) может быть получена степень усиления $E_n/E_m = 20,8$ и модуль упругости $E_n = 9,6$ ГПа, что показал расчет согласно уравнению (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная трактовка позволяет проанализировать факторы, влияющие на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. Ее результаты качественно и количественно согласуются с моделью Тугова и Шаулова. Применение предложенной трактовки позволило выявить основные факторы, влияющие на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина, расположить их по степени важности и прогнозировать теоретически достижимую степень усиления. Этот прогноз продемонстрировал, что возможности нанокомпозитов полимер/органоглина реализованы далеко не полностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маламатов А. Х., Козлов Г. В., Микитаев М. А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. 240 с.

2. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.

3. Sheng N., Boyce M. C., Parks D. M., et al. // Polymer. 2004. V. 45. № 2. P. 487.

4. Козлов Г. В., Буря А. И., Яновский Ю. Г. и др. // Нанотехника. 2008. № 1. С. 81.

5. Ranade A., Nayak K., Fairbrother D., et al. // Polymer. 2005. V. 46. № 21. P. 7323.

6. Кнунянц Н. Н., Ляпунова М. А., Маневич Л. И. и др. // Механика композитных материалов. 1986. № 2. С. 231.

7. Тузов И. И., Шаулов А. Ю. // Высокомолек. соедин. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 527.

Джангуразов Борис Жуашевич — к.э.н., с.н.с. ООО «ТД ПолиХимГрупп»; тел.: (495) 5041739, e-mail: mikitaev@mail.ru

Dzhangurazov Boris Zh. — PhD (Economic sciences), senior scientific employee, ООО «TD PolyChemGroup»; tel.: (495) 5041739, e-mail: mikitaev@mail.ru

Козлов Георгий Владимирович — с.н.с., УНИИД Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова; тел.: (8662) 424144, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Kozlov Georgii V. — senior scientific employee, UNIID of the Berbekov Kabardino-Balkarian State University; tel.: (8662) 424144, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Овчаренко Елена Николаевна — к.х.н., с.н.с., Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; тел.: (495) 9397365, e-mail: ollen@chph.ras.ru

Ovcharenko Elena N. — PhD (chemistry science), senior scientific employee, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS; tel.: (495) 9397365, e-mail: ollen@chph.ras.ru

Микитаев Абдулах Казбулатович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова; тел.: (495) 9789737, e-mail: mikitaev@mail.ru

Mikitaev Abdulakh K. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of a faculty of High-molecular Compounds of the Berbekov Kabardino-Balkarian State University; tel.: (495) 9789737, e-mail: mikitaev@mail.ru