

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И УРОВНЯ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН/ОРГАНОГЛИНА

© 2010 Б. Ж. Джангуразов, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев

ООО «ТД ПолиХимГрупп», Москва, Россия

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия

Поступила в редакцию: 22.03.2010 г.

Аннотация. Показано изменение молекулярных характеристик полимерной матрицы по сравнению с матричным полимером в нанокompозитах полимер/органоглина. Статистическая гибкость полимерной цепи в этом случае является функцией уровня межфазной адгезии и содержания органоглины. Продемонстрирована решающая роль межфазной адгезии для усиления рассматриваемых нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, органоглина, межфазная адгезия, характеристическое отношение, усиление.

ВВЕДЕНИЕ

Существующие в настоящее время концепции усиления нанокompозитов полимер/органоглина (например, [1]) не учитывают влияния гибкости цепи полимерной матрицы. Тем не менее, влияние последнего фактора должно существовать для полимерных нанокompозитов, поскольку гибкость цепи является важнейшей характеристикой таких специфических твердых тел как полимеры. Исходя из этих общих соображений, авторы [2] получили следующую эмпирическую зависимость степени усиления E_n/E_m от длины статистического сегмента цепи полимерной матрицы l_{cm} :

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,32W_n^{1/2}l_{cm}b, \quad (1)$$

где E_n и E_m — модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно, W_n — массовое содержание нанонаполнителя в масс. %, b — параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии нанонаполнитель — полимерная матрица.

В свою очередь, величина l_{cm} определяется следующим образом [3]:

$$l_{cm} = C_\infty l_0, \quad (2)$$

где C_∞ — характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [4], l_0 — длина скелетной связи основной цепи.

Предполагается [2], что усиление межфазных взаимодействий (увеличение b) облегчает укладку

полимерных цепей на поверхности пластин органоглины, увеличивает долю межфазных областей и повышает степень усиления нанокompозитов. В настоящей работе будет рассмотрен более общий вариант взаимосвязи молекулярных характеристик полимерной матрицы (C_∞) и уровня межфазной адгезии (b) на примере нанокompозитов полиэтилен/органоглина [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матричного полимера использован линейный полиэтилен низкой плотности, привитый 0,9 масс. % малеинового ангидрида (ЛПЭНП-М), имеющий показатель текучести расплава (ПТР) 1,5 г/10 мин марки Fusabond MB 226D производства фирмы DuPont Canada, Канада. В качестве нанонаполнителя использованы два сорта Na^+ -монтмориллонита: первый из них представлял промышленный образец марки Cloisite 20A, производства фирмы Southern Clay Product, США (ММТ-1), а второй был экспериментальным образцом с применением в качестве совмещающего агента триметилгидрированного аммония (ММТ-2). Содержание органики в указанных нанонаполнителях составляло 39,6 и 29,6 масс. %, соответственно [5].

Нанокompозиты получены смешиванием компонентов в расплаве на экструдере Нааке при температуре 473 К и скорости вращения шнека 280 об./мин. Образцы для испытаний получены

инжекционным литьем на машине Arburg Allrounder 305-210-700 при температуре 463 К и давлении 35 МПа. Перед испытаниями образцы выдерживали в вакуумном десикаторе в течение 24 часов. Использованы нанокомпозиты ЛПЭНП-М/ММТ-1 и ЛПЭНП-М/ММТ-2 с содержанием органоглины $W_n = 1, 3, 5$ и 7 масс. % [5].

Испытания на растяжение выполнены при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на испытательной машине Instron модели 1137. Погрешность определения модуля упругости нанокомпозитов составляла 7 % [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величину параметра b можно оценить с помощью следующего уравнения [2]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2,91\varphi_n b)^{1,7}, \quad (3)$$

где φ_n — объемное содержание нанонаполнителя, определяемое для органоглин следующим образом. Как известно [6], между объемным φ_n и массовым W_n содержанием нанонаполнителя существует следующая взаимосвязь:

$$\varphi_n = W_n / \rho_n, \quad (4)$$

где ρ_n — плотность нанонаполнителя, определяемая согласно уравнению [6]:

$$\rho_n = \frac{6}{S_u D_q}, \quad (5)$$

где S_u — удельная поверхность нанонаполнителя, равная $\sim 74 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ для Na^+ -монтмориллонита [7], D_q — размер его частиц. Поскольку частица Na^+ -монтмориллонита анизотропна и имеет длину $\sim 100 \text{ нм}$, ширину $\sim 35 \text{ нм}$ и толщину $\sim 1 \text{ нм}$ [8], то в качестве D_q было выбрано среднеарифметическое значение этих размеров. Тогда величина $\rho_n = 1790 \text{ кг/м}^3$.

В свою очередь, величину C_∞ можно рассчитать согласно уравнениям (1) и (2). Более высокая степень общности предлагаемого в настоящей работе подхода определяется тем, что уравнение (1) является эмпирическим и корректным только для нанокомпозитов полимер/органоглина, тогда как уравнение (3) получено на основе перколяционного соотношения, общего для всех полимерных нанокомпозитов, но с определением члена в скобках применительно к рассматриваемым нанокомпозитам. На рис. 1 приведена зависимость характеристического отношения C_∞ от параметра b для двух исследуемых серий нанокомпозитов. Как можно видеть, снижение уровня межфазной адге-

зии, характеризуемого параметром b , приводит к росту C_∞ , т. е., увеличению l_{cm} , поскольку величина l_0 постоянна и для полиэтиленов равна $0,152 \text{ нм}$ [9]. На первый взгляд такой результат кажется неожиданным. Снижение b обусловлено увеличением содержания органоглины, этот эффект является общим для нанокомпозитов полимер/органоглина и определяется агрегацией пластин силиката [2]. На практике этот эффект отражается в замедлении роста E_n/E_m или его прекращении по мере увеличения W_n в интервале 5—10 масс. %. Согласно существующим в настоящее время представлениям [10], усиление межфазной адгезии должно способствовать «растяжению» макромолекулярного клубка полимера на поверхности пластин монтмориллонита и, следовательно, увеличению C_∞ . Объяснить наблюдаемое расхождение можно очевидным фактом, что указанное выше «растяжение» макромолекулярного клубка определяется не только степенью межфазного взаимодействия или параметром b , но и площадью поверхности частиц нанонаполнителя, на которой это «растяжение» реализуется. Поскольку указанная площадь пропорциональна содержанию нанонаполнителя W_n , то на рис. 2 приведена зависимость C_∞ от комплексного показателя bW_n , которая, как и ожидалось, показывает увеличение C_∞ (и, следовательно, l_{cm}) по мере роста bW_n . Иначе говоря, увеличение обоих факторов (b и W_n , где W_n характеризует повышение числа контактов наполнитель-полимер) способствует росту C_∞ и повышению степени усиления нанокомпозитов (см. уравнения (1) и (2)).

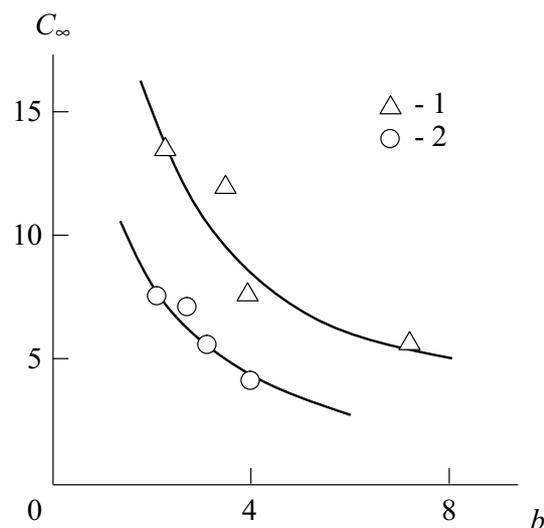


Рис. 1. Зависимости характеристического отношения C_∞ от параметра b для нанокомпозитов ЛПЭНП-М/ММТ-1 (1) и ЛПЭНП-М/ММТ-2 (2)

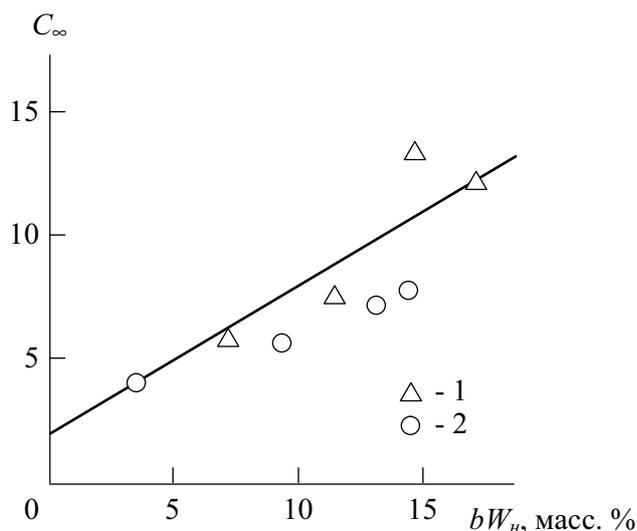


Рис. 2. Зависимость характеристического отношения C_∞ от комплексного показателя bW_n для нанокompозитов ЛПЭНП-М/ММТ-1 (1) и ЛПЭНП-М/ММТ-2 (2)

Аналитически соотношение между C_∞ и bW_n , показанное на рис. 2, можно выразить следующим образом:

$$C_\infty = 2 + 0,6bW_n. \quad (6)$$

Характерной особенностью зависимости $C_\infty(bW_n)$ является ее экстраполяция к $C_\infty = 2$ при $bW_n = 0$. Поскольку условие $W_n = 0$ для нанокompозитов не имеет физического смысла, то указанная экстраполяция означает, что при отсутствии межфазной адгезии или $b = 0$ макромолекулярный клубок имеет только тетраэдрические валентные углы, т.е., формируется предельно компактный макромолекулярный клубок, не способный к «растяжению» на поверхности пластин силиката.

Поскольку увеличение bW_n приводит к росту C_∞ , то в этом случае следует ожидать повышения относительной доли межфазных областей φ_{mf} , которую можно определить с помощью уравнения [2]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}. \quad (7)$$

На рис. 3 приведена зависимость φ_{mf} от комплексного показателя bW_n для исследуемых нанокompозитов, которая достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, проходящей через начало координат и аналитически описывается следующим образом:

$$\varphi_{mf} = 1,75 \times 10^{-2} bW_n. \quad (8)$$

Сочетание уравнений (7) и (8) наглядно демонстрирует роль уровня межфазной адгезии в про-

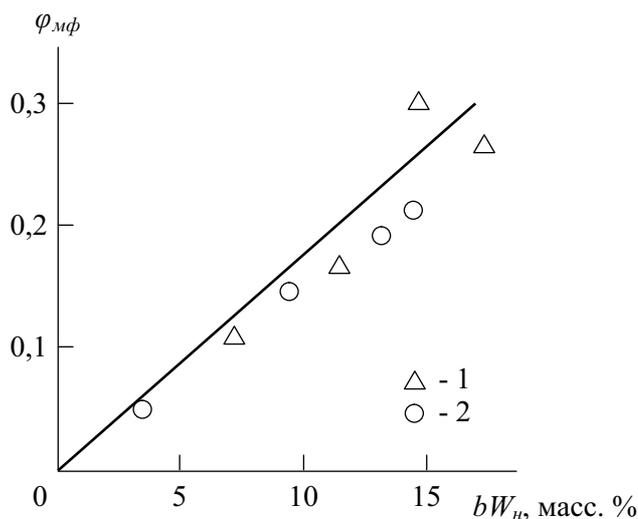


Рис. 3. Зависимость относительной доли межфазных областей φ_{mf} от комплексного показателя bW_n для нанокompозитов ЛПЭНП-М/ММТ-1 (1) и ЛПЭНП-М/ММТ-2 (2).

цессе усиления нанокompозитов полимер/органоглина. Так, для нанокompозитов ЛПЭНП-М/ММТ-1 увеличение W_n от 1 до 7 масс. % приводит к снижению b от 7,2 до 2,1. Если бы величина b не снижалась по мере роста W_n и при $W_n = 7$ масс. % была бы равна 7,2, то величина E_n достигла бы величины 2167 МПа, тогда как экспериментальное значение E_n в этом случае равно только 569 МПа. Как следует из уравнения (7) максимально возможное значение $E_n/E_m = 12$. При сохранении величины $b = 7,2$ это значение могло бы быть достигнуто при W_n всего 7,6 масс. %.

ВЫВОДЫ

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что характеристическое отношение C_∞ , которое является важным молекулярным показателем полимерной матрицы, в равной степени зависит от уровня межфазной адгезии и содержания органоглины. Минимальное значение $C_\infty = 2$ достигается при отсутствии межфазных взаимодействий независимо от содержания органоглины. Показана определяющая роль уровня межфазной адгезии в процессе усиления нанокompозитов полимер/органоглина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., et al. // Polymer. 2004. V. 45. № 2. P. 487—506.
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. *Wi S.* // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 723—741.
4. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
5. *Hotta S., Paul R.D.* // Polymer. 2004. V. 45. № 22. P. 7639—7654.
6. *Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О. и др.* Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
7. *Pernyeszi T., Dekany I.* // Colloid Polymer Sci. 2003. V. 281. № 1. P. 73—78.
8. *Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., et al.* // Polymer. 2001. V. 42. № 24. P. 9513—9522.
9. *Aharoni S.M.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1722—1728.
10. *Пфейфер П.* Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3 . / В кн. Фракталы в физике. Ред. Пьетроне-ро Л., Тозатти Э. М.: Мир, 1988. С. 72—81.

Джангуразов Борис Жуашевич — старший научный сотрудник ООО «ТД ПолиХимГрупп»; тел.: (495) 5041739, e-mail: mikitaev@mail.ru

Dzhangurazov Boris Z. — senior scientific worker of ООО «TD PolyChemGroup»; tel.: (495) 5041739, e-mail: mikitaev@mail.ru

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

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

Микитаев Абдулах Казбулатович — профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова; тел.: (495) 9789737, E-mail: mikitaev@mail.ru

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