

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОЙ МАТРИЦЫ НА СТЕПЕНЬ
УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА© 2021 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹, *¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, 360004 Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Исследовано влияние жесткости полимерной матрицы на степень усиления нанокompозитов для нанокompозитов полимер/органоглина. Показано, что модуль упругости и структура нанонаполнителя в полимерной матрице являются функцией только модуля упругости матричного полимера и могут быть как выше, так и ниже номинальной величины этого параметра. В случае эластомерной матрицы структура нанонаполнителя имеет постоянную фрактальную размерность. Предложенная методика может быть использована для прогнозирования степени усиления нанокompозитов с любым типом нанонаполнителя.

Ключевые слова: нанокompозит, органоглина, модуль упругости, структура, фрактальная концепция, правило смесей

DOI: 10.31857/S0132665121040120

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно влияние жесткости полимерной матрицы, характеризующей ее модулем упругости E_M , на степень усиления нанокompозитов. В наиболее простой форме этот фактор учитывается правилом смесей [1]:

$$E_H = E_M (1 - \varphi_H) + E_{\text{нан}} \varphi_H, \quad (1)$$

где E_H и $E_{\text{нан}}$ — модули упругости нанокompозита и нанонаполнителя, соответственно, φ_H — объемное содержание нанонаполнителя.

Разделив обе части соотношения (1) на величину E_M при условии малых φ_H ($\varphi_H \ll 1$), получим следующую аппроксимацию:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + \frac{E_{\text{нан}}}{E_M} \varphi_H, \quad (2)$$

где отношение E_H/E_M принято называть степенью усиления нанокompозита [2].

Из уравнения (2) следует, что при условии постоянных величин $E_{\text{нан}}$ и φ_H повышение E_M приводит к снижению степени усиления E_H/E_M нанокompозита.

Этот аспект имеет важное практическое следствие. Как известно [2], при прочих равных условиях нанокompозиты с эластомерной матрицей имеют более высокие значения степени усиления по сравнению с имеющими стеклообразную матрицу и это обстоятельство авторы [2] объяснили более высоким относительным модулем упругости $E_{\text{нан}}/E_M$ для первого из указанных типов нанокompозитов.

Исследования влияния кривизны углеродных нанотрубок на модуль упругости нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозитов выявили аномально низкие значения величины $E_{\text{нан}}$ без учета жесткости окружающей нанотрубки полимерной матрицы [3].

В работах [4, 5] исследована степень усиления двух серий нанокompозитов полимер/органоглина – полиимид/ Na^+ -монтмориллонит (ПИ/ММТ) и поликарбонат/ Na^+ -монтмориллонит (ПК/ММТ), которые примерно в одинаковом интервале содержания нанонаполнителя имели сильно различающиеся значения степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}} - 1.62-3.40$ и $1.20-1.54$ соответственно. Важно отметить и существенно различные величины $E_{\text{м}}$ для указанных матричных полимеров: $E_{\text{м}} = 3.9$ ГПа для ПИ [4] и $E_{\text{м}} = 1.4$ ГПа для ПК [5].

Цель настоящей работы – исследование влияния жесткости матричного полимера (ПИ и ПК) на степень усиления указанных нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве нанонаполнителя использован Na^+ -монтмориллонит (ММТ) со средним размером частиц 50 мкм. Органически модифицированный ММТ получен реакцией обмена ионов в воде с использованием 1-гексадециламина (ОМ-16С). Нанокompозиты на основе полиимида (ПИ), наполненные органоглиной, (ПИ/ММТ-ОМ-16С), получены *in situ* полимеризацией [4]. Содержание ММТ в рассматриваемых нанокompозитах составляло 1–3 мас. %.

Механические характеристики нанокompозитов получены с использованием универсального прибора Instron-4465 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 1.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Образцы в форме двухсторонней лопатки приготовлены из пленок толщиной 0.1 мм и имели базовую длину 75 мм и ширину 4 мм [4].

Для второй серии нанокompозитов полимер/органоглина в качестве матричного полимера использован поликарбонат на основе бисфенола А (ПК) промышленного производства марки Iupilon S3000, имеющий средневесовую массу 2.37×10^4 . В качестве нанонаполнителя использован Na^+ -монтмориллонит (ММТ), обработанный реакцией обмена катионов с применением бис(2-гидрокси-этил)метиламмония. Нанокompозиты ПК/ММТ содержали 1.6–4.7 мас. % органоглины [5].

Указанные нанокompозиты получены смешиванием в расплаве на двухшнековом экструдере Нааке при температуре 533 К и скорости вращения шнека 280 об./мин [5].

Образцы для испытаний на растяжение получены инъекционным литьем при температуре 553 К и давлении 75 МПа. Механические испытания выполнены на приборе Instron модели 1137 при температуре 293 К и скорости деформации $3.3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Погрешность измерения модуля упругости составляла 4% [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [6] были предложены два соотношения, определяющих взаимосвязь модулей упругости нанонаполнителя $E_{\text{нан}}$ и матричного полимера $E_{\text{м}}$ для любого типа нанонаполнителей. В случае стеклообразных полимеров это соотношение имеет вид

$$E_{\text{нан}} = 22E_{\text{м}}^2, \quad (3)$$

а в случае эластомерных

$$E_{\text{нан}} = 49.2E_{\text{м}}. \quad (4)$$

Отметим два важных аспекта указанных соотношений. Во-первых, они демонстрируют, что номинальная величина модуля упругости нанонаполнителя не влияет на

эффективную (реальную) величину этого параметра, которая определяется только жесткостью окружающей нанонаполнитель полимерной матрицы. Во-вторых, функциональная форма зависимостей $E_{\text{нан}}(E_{\text{м}})$ различна для стеклообразных и эластомерных матричных полимеров. В случае рассматриваемых стеклообразных матричных полимеров согласно уравнению (3) величина $E_{\text{нан}}$ для ПИ равна 335 ГПа, а для ПК – 43 ГПа, т.е. показатели для одного и того же нанонаполнителя (органоглины) отличаются почти на порядок. Далее для оценки степени усиления рассматриваемых нанокомпозитов можно использовать правило смесей в его простейшем виде, а именно уравнение (1). Величина $\varphi_{\text{н}}$ была определена согласно формуле

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{W_{\text{н}}}{\rho_{\text{н}}}, \quad (5)$$

где $W_{\text{н}}$ – массовое содержание нанонаполнителя, $\rho_{\text{н}}$ – его плотность, принятая для органоглины равной 1600 кг/м³ [6].

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных указанным способом и полученных экспериментально зависимостей степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ от объемного содержания органоглины $\varphi_{\text{н}}$ для нанокомпозитов ПИ/ММТ и ПК/ММТ. Из рисунка видно, что данные, полученные экспериментально и путем теоретических расчетов, имеют высокую степень соответствия теоретических расчетов и экспериментальных фактов – их среднее расхождение составляет ~12%, что позволяет сделать три следующих вывода. Во-первых, наблюдаемое экспериментально большое различие степени усиления для нанокмозитов ПИ/ММТ и ПК/ММТ обусловлено исключительно различием жесткости матричного полимера (примерно в трехкратном размере). Во-вторых, повышение величины $E_{\text{м}}$ приводит к росту степени усиления, а не к ее снижению, как предполагает уравнение (2). Это расхождение обусловлено принятым в указанном уравнении условием $E_{\text{нан}} = \text{const}$, что, как следует из приведенных выше оценок, некорректно. В третьих, сочетание уравнений (1) и (3) может быть использовано для прогнозирования как степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$, так и модуля упругости нанокмозита $E_{\text{н}}$ для произвольных матричных полимеров и степени наполнения. Важно отметить, что предложенная выше методика корректна для любого типа нанонаполнителя (дисперсного, углеродных нанотрубок, органоглины, графена и т.п. или, другими словами, для 0D-, 1D- и 2D-нанонаполнителей) [6]. Кроме того, полученная для нанокмозитов ПИ/ММТ величина $E_{\text{нан}}$ существенно выше номинального значения модуля упругости монтмориллонита $E_{\text{ММТ}}$ ($E_{\text{ММТ}} \approx 200$ ГПа [7]), а для ПК/ММТ – существенно ниже.

Существует еще один способ продемонстрировать влияние модуля упругости матричного полимера на степень усиления нанокмозита, а именно, фрактальная модель усиления нанокмозитов [8]. Эта модель базируется на концепции работы [9] и предполагает, что свойства нанокмозитов определяет структура нанонаполнителя (точнее, агрегатов исходных частиц нанонаполнителя) в полимерной матрице, которую наиболее точно можно охарактеризовать ее фрактальной размерностью D_f . Авторы [10] предложили уравнение для определения модуля упругости нанонаполнителя $E_{\text{нан}}$:

$$E_{\text{нан}} = 17D_f^2 E_{\text{м}}. \quad (6)$$

Сочетание уравнений (3) и (6) позволяет получить формулу для оценки размерности D_f

$$D_f = (1.29E_{\text{м}})^{1/2}. \quad (7)$$

Уравнение (7) предполагает зависимость структуры нанонаполнителя от жесткости матричного полимера – чем больше $E_{\text{м}}$, тем выше D_f и, следовательно, больше степень усиления нанокмозита согласно основному уравнению фрактальной концепции

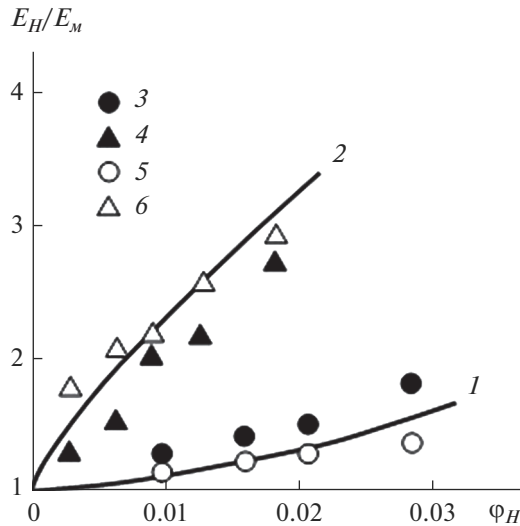


Рис. 1. Сравнение полученных экспериментально (1, 2), рассчитанных согласно уравнению (1) (3, 4) и уравнению (8) (5, 6) зависимостей степени усиления E_H/E_M от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_H для нанокомпозитов ПК/ММТ (1, 3, 5) и ПИ/ММТ (2, 4, 6).

усиления этих наноматериалов [8]. Поскольку для нанокомпозитов всегда выполняется условие $\phi_H < 1.0$, то

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(\phi_H)^{1/D_f}. \quad (8)$$

На рисунке приведены в сравнении полученные экспериментально и рассчитанные согласно фрактальной концепции усиления (уравнения (7) и (8)) зависимости степени усиления E_H/E_M от объемного содержания органоглины ϕ_H для рассматриваемых нанокомпозитов. Как и ранее, получена высокая степень соответствия теоретических расчетов и экспериментальных данных при среднем расхождении $\sim 12\%$, что вполне достаточно для целей предварительного прогнозирования этого параметра.

Необходимо отметить, что в случае полимерных нанокомпозитов с эластомерной матрицей сочетание уравнений (4) и (6) определяет условие при использовании любого наполнителя

$$D_f = \text{const} = 1.7. \quad (9)$$

Данное приближение существенно облегчает прогнозирование степени усиления нанокомпозитов с эластомерной матрицей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы показано, что модуль упругости органоглины (нанонаполнителя) в полимерной матрице нанокомпозита определяется исключительно ее жесткостью и может быть как больше, так и меньше номинальной величины этого параметра для нанонаполнителя. Аналогично, структура нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита, характеризуемая ее фрактальной размерностью, определяется исключительно модулем упругости матричного полимера в случае стеклообразной матрицы и имеет постоянную фрактальную размерность в случае эласто-

мерной матрицы. Оба метода (правило смесей и фрактальная концепция усиления) показали высокую степень соответствия с экспериментальными результатами (их среднее расхождение находится в пределах 12%) и могут быть использованы для прогнозирования степени усиления нанокомпозитов с любым типом нанонаполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Omidi M., Rokni H., Milani A.S., Seethaler R.J., Arasten R.* Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures // *Carbon*. 2010. V. 48. № 11. P. 3218–3228.
2. *Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W.* Graphene/polymer nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 16. P. 6515–6530.
3. *Fisher F.T., Bradshaw R.D., Brinson L.C.* Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites. I. Modulus prediction using effective nanotube properties // *Composites Sci. Techn.* 2003. V. 63. № 11. P. 1689–1703.
4. *Liang Z.M., Yin J., Xu H.-J.* Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers // *Polymer*. 2003. V. 44. № 4. P. 1391–1399.
5. *Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R.* Polycarbonate nanocomposites. I. Effect of organoclay structure on morphology and properties // *Polymer*. 2003. V. 44. № 18. P. 5323–5339.
6. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* Применение правила смесей для описания модуля упругости полимерных нанокомпозитов // *Нано- и микросистемная техника*. 2018. Т. 20. № 8. С. 466–474.
7. *Fornes T.D., Paul D.R.* Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // *Polymer*. 2003. V. 44. № 16. P. 4993–5013.
8. *Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В.* Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель // *Материаловедение*. 2019. № 7. С. 19–22.
9. *Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B.* Carbon nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Matter*. 2008. V. 4. № 10. P. 2071–2078.
10. *Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М.* Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокомпозитов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2019. Т. 62. № 1. С. 112–116.