

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АГРЕГАЦИИ 2D-НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

© 2023 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹, *, Гус. М. Магомедов²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик, КБР, 360004 Россия

²Дагестанский государственный педагогический университет,
ул. Ярагского, 57, Махачкала, РД, 367003 Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

В рамках микромеханических моделей исследован процесс агрегации 2D-нанонаполнителей (органоглины и оксида графена). Степень агрегации указанных нанонаполнителей, выраженная числом отдельных пластин в одном агрегате (тактоиде) определяется отношением номинальных модулей упругости нанонаполнителя и матричного полимера. Обнаружено, что увеличение первого из указанных модулей приводит к росту степени агрегации, а повышение второго — к ее снижению. Это означает, что получить эсфолиированные (отдельные) пластины графена в полимерной матрице практически невозможно. Оба исследуемых нанокompозита полимер/2D-нанонаполнитель армируются отдельными агрегатами нанонаполнителя, что является оптимальным вариантом их усиления.

Ключевые слова: нанокompозит, органоглина, оксид графена, агрегация, тактоид, модуль упругости, степень усиления

DOI: 10.31857/S0132665122600388, **EDN:** SGKIGH

ВВЕДЕНИЕ

Процессы агрегации нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах являются основными процессами, которые оказывают сильное отрицательное влияние на конечные свойства этих наноматериалов [1]. Базовым видом агрегации для 2D-нанонаполнителей (органоглины, графена, нитрида бора и т.п.) является формирование “пачек” (тактоидов), состоящих из коллинеарно упакованных отдельных пластин указанных нанонаполнителей [2, 3]. Эффекты агрегации снижают конечные свойства нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель в силу двух общих факторов. Во-первых, образование тактоидов снижает аспектное отношение 2D-нанонаполнителя (т.е., отношение длина/толщина), поскольку этот процесс приводит к увеличению толщины тактоида пропорционально числу пластин в нем по сравнению с отдельной пластиной 2D-нанонаполнителя при приблизительно одинаковой их длине. Во-вторых, модуль упругости тактоида меньше соответствующего показателя для отдельной пластины 2D-нанонаполнителя и особенно сильно этот эффект проявляется при относительно небольшом числе пластин в одном тактоиде [2, 4]. Однако влияние процесса агрегации на конечные свойства нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель не исследовано должным образом. Основные работы выполнены в рамках микромехани-

ческих моделей [2] и не дают полного представления о структурных показателях тактоидов 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита и факторах, на них влияющих. Поэтому целью настоящей работы является количественное описание процесса формирования тактоидов (процесса агрегации) 2D-нанонаполнителя и его влияния на свойства этих наноматериалов в рамках моделей [4, 5] на примере нанокомпозитов полиамид-6/органоглина [2] и поливиниловый спирт/оксид графена [6].

ЭКСПЕРИМЕНТ

В случае нанокомпозитов полиамид-6/органоглина (ПА-6/ММТ) в качестве матричного полимера использован полиамид-6 марки Capron B135WP, имеющий среднечисловую молекулярную массу 2.93×10^4 и показатель текучести расплава 1.2 г/10 мин, производства фирмы Honeywell (США). В качестве нанонаполнителя применялся Na^+ -монтмориллонит (ММТ), модифицированный реакцией обмена катионов с четвертичным хлоридом аммония. Содержание ММТ варьировалось в пределах 1.6–7.2 мас. %. Нанокомпозиты ПА-6/ММТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Нааке при температуре 533 К. Образцы для испытаний получены также экструзией при указанной температуре. Испытания на одноосное растяжение выполнены согласно ASTM D638 на приборе Instron модели 1137 с компьютеризированной системой обработки данных при температуре 293 К и скорости ползуна 5.1 мм/мин [2].

Пластины оксида графена (ОГ) получены из порошка природного графита по методу Хаммера. В качестве матричного полимера использован поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой повторяющегося звена 2400–2500 г/моль марки 122 со степенью гидролиза 98–99% производства фирмы “Beijing Chem” (Китай). Пленки нанокомпозитов ПВС/ОГ с содержанием ОГ 1–5 мас. % получены вакуумной фильтрацией дисперсии ПВС и ОГ в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с размером пор 0.2 мкм. Механические испытания выполнены на машине для растяжения модели WDW 3020 Autograph производства фирмы “Changchun Xinke Co.” (Китай) при температуре 293 К и скорости ползуна 5 мм/мин [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [4] получили следующее уравнение для определения реального (эффективного) модуля упругости нанонаполнителя $E_{\text{нан}}$ в полимерной матрице нанокомпозита применительно к 2D-нанонаполнителям:

$$E_{\text{нан}} = \frac{E_{2D} E_{\text{м}}}{N_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

где E_{2D} — номинальный модуль упругости 2D-нанонаполнителя, равный 178 ГПа для монтмориллонита [2] и примерно 1000 ГПа для графена (оксида графена) [7], $E_{\text{м}}$ — модуль упругости матричного полимера, $N_{\text{пл}}$ — число отдельных пластин 2D-нанонаполнителя в одном тактоиде.

Аналогичное уравнение было получено в работе [5] для стеклообразных полимерных матриц:

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

Сочетание уравнений (1) и (2) позволяет получить следующее соотношение:

$$N_{\text{пл}} = \frac{E_{2D}}{22E_{\text{м}}}. \quad (3)$$

Очевидно, что параметр $N_{\text{пл}}$ характеризует уровень агрегации 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита. В этом случае уравнение (3) определяет пара-

метры, контролирующие указанный уровень. В настоящее время предполагается [7], что двумя основными преимуществами графена по сравнению с органоглиной являются более высокий номинальный модуль упругости и гораздо более высокая длина пластины для первого (для графена длина пластины $L_{\text{гр}}$ может достигать 1500 нм [8], тогда как рассматриваемый ММТ имеет длину пластины $L_{\text{ММТ}}$, примерно равную 105 нм [2]). Однако эти преимущества графена не являются абсолютными или однозначными. Так, из уравнения (3) следует, что высокие значения E_{2D} порядка 1000 ГПа приводят к повышению уровня агрегации пластин 2D-нанонаполнителя или росту $N_{\text{пл}}$. Кроме того, известно [9], что при достижении порога перколяции нанонаполнителя ϕ_c наблюдается дискретное снижение механических характеристик полимерных нанокомпозитов, например, их модуля упругости E_n . При этом в случае сильно анизотропных нанонаполнителей (графен, углеродные нанотрубки) значение ϕ_c очень мало и составляет величину порядка 0.01 [10]. Известно также [11], что величина ϕ_c обратно пропорциональна степени анизотропии 2D-нанонаполнителя α . Это означает, что чем выше степень анизотропии нанонаполнителя, тем меньше ϕ_c и указанное снижение механических характеристик нанокомпозитов реализуется при гораздо меньших содержаниях нанонаполнителя [12].

Относительно уравнения (3) следует отметить одно интересное обстоятельство. Авторы [13] изготовили нанокомпозиты поливинилхлорид/нитрид бора (ПВХ/НБ) и получили довольно небольшую степень усиления для них. Однако вытяжка этих нанокомпозитов до деформации $\sim 300\%$ позволила существенно улучшить этот показатель. В работе [13] было сделано предположение, что этот эффект обусловлен эсфолиацией или дисагрегацией тактоидов нитрида бора в процессе одноосной вытяжки нанокомпозитов. Из уравнения (3) следует, что такой эффект, т.е. уменьшение $N_{\text{пл}}$, при очевидном условии $E_{2D} = \text{const}$ может быть следствием увеличения E_m в процессе одноосной вытяжки, что является типичным для этого процесса эффектом [13].

Оценки согласно уравнению (3) дали значения $N_{\text{пл}} = 2.94$ для нанокомпозитов ПА-6/ММТ и $N_{\text{пл}} = 21.6$ – для ПВС/ОГ. Уровень анизотропии тактоидов ММТ и ОГ α можно оценить согласно наиболее простому соотношению [13]:

$$\alpha = \frac{L_{2D}}{t_{\text{такт}}}, \quad (4)$$

где L_{2D} – длина отдельной пластины 2D-нанонаполнителя, равная ~ 105 нм для ММТ [2] и ~ 1300 нм для ОГ [6], $t_{\text{такт}}$ – толщина тактоида 2D-нанонаполнителя, в первом приближении оцениваемая следующим образом [2]:

$$t_{\text{такт}} = N_{\text{пл}} t_{\text{пл}}, \quad (5)$$

где $t_{\text{пл}}$ – толщина отдельной пластины 2D-нанонаполнителя, равная для ММТ и ОГ ~ 1 нм.

В рамках этих условий величина α для нанокомпозитов ПА-6/ММТ равна 35.7, а для ПВС/ОГ – 60.2. Далее можно рассчитать степень усиления E_n/E_m (где E_n – модуль упругости нанокомпозита) согласно известной аппроксимационной формуле [10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha \phi_n, \quad (6)$$

где ϕ_n – объемное содержание нанонаполнителя, которое определяется следующим образом [14]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (7)$$

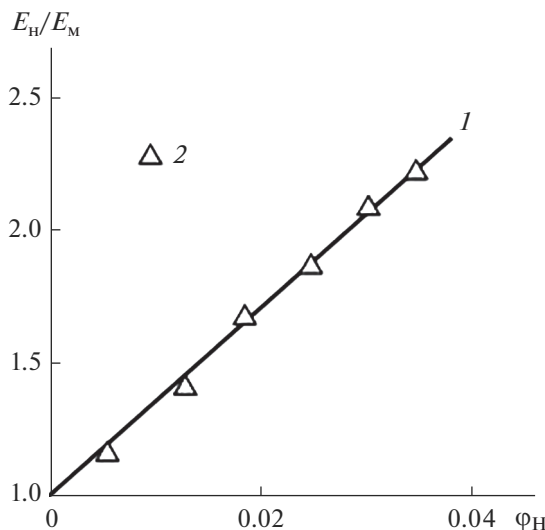


Рис. 1. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (6) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПА-6/ММТ.

где W_n — массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n — его плотность. Для ММТ $\rho_n = 2850 \text{ кг/м}^3$ [2], для ОГ — $\rho_n = 1600 \text{ кг/м}^3$ [6].

На рис. 1 и 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (6) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПА-6/ММТ и ПВХ/ОГ соответственно. Как следует из приведенного сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента — их среднее расхождение составляет около 3%. Примечательна линейность зависимостей $E_n/E_m(\phi_n)$ для рассматриваемых нанокompозитов, т.е. величина α (или $N_{пл}$) не зависит от содержания нанонаполнителя, что полностью соответствует физическому смыслу уравнения (3).

Следует отметить одну структурную особенность рассматриваемых нанокompозитов. В работе [15] получено следующее соотношение, позволяющее определить фрактальную размерность агрегатов нанонаполнителя D_f в полимерной матрице нанокompозита:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2\phi_n. \quad (8)$$

Для нанокompозитов ПА-6/ММТ величина D_f варьируется в пределах 1.39–1.68 при среднем значении этой размерности 1.52 и для нанокompозитов ПВХ/ОГ $D_f = 1.88$ –1.93 при среднем значении этого параметра 1.90. Такие значения D_f указывают, что армирование рассматриваемых нанокompозитов осуществляется отдельными агрегатами нанонаполнителя и это является оптимальным вариантом усиления [16].

И в заключение отметим, что более высокая степень усиления E_n/E_m для нанокompозитов ПВХ/ОГ по сравнению с ПА-6/ММТ обусловлена более высокой величиной L_{2D} для ОГ, определяющую большую величину α . Эффективность нанонаполнителя можно оценить отношением $dE_n/d\phi_n$, т.е. приращением модуля упругости нанокompозита E_n на единицу объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n . Для нанокompози-

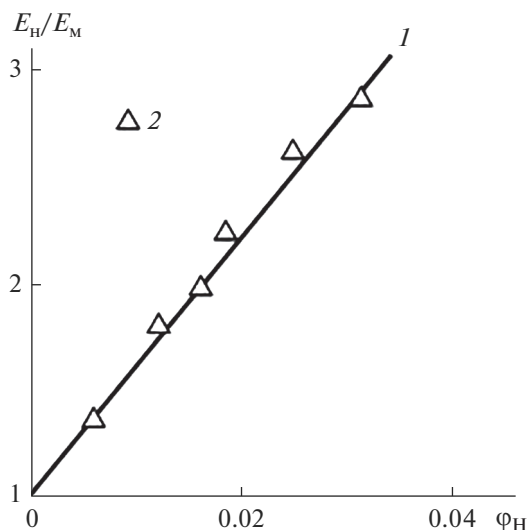


Рис. 2. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (6) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВС/ОГ.

тов ПВС/ОГ это отношение равно 128 ГПа, для ПА-6/ММТ — 97.4 ГПа. Следует отметить, что это значение $dE_n/d\phi_n$ невелико по абсолютной величине — так, для нанокомпозитов поливиниловый спирт/нитрид бора это отношение достигает 670 ГПа [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что степень агрегации 2D-нанонаполнителей, выраженная числом их отдельных пластин в тактоте, определяется отношением номинальных модулей упругости нанонаполнителя и матричного полимера — увеличение первого из указанных модулей повышает степень агрегации, а повышение второго — снижает ее. Полная эсфолиация 2D-нанонаполнителя реализуется при условии $E_m = 0.045E_{2D}$. Более высокая степень усиления для нанокомпозитов ПВС/ОГ определяется большей длиной исходных пластин оксида графена по сравнению с монтмориллонитом. Оба рассматриваемых нанокомпозита усиливаются отдельными агрегатами 2D-нанонаполнителя, что является оптимальным вариантом усиления полимерных нанокомпозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review // Sci. Advanced Mater. 2011. V. 3. № 1. P. 1–25.
2. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories // Polymer. 2003. V. 44. № 22. P. 4993–5013.
3. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013. 318 p.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Эффективность графена в качестве армирующего элемента структуры полимерных нанокомпозитов // Нано- и микросистемная техника. 2019. Т. 21. № 4. С. 217–222.
5. 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.

6. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. Strong and Ductile Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure // *Carbon*. 2009. V. 47. № 15. P. 3538–3543.
7. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/Polymer Nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 16. P. 6515–6530.
8. Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J.N. Development of Stiff, Strong, yet Tough Composites by the Addition of Solvent Exfoliated Graphene to Polyurethane // *Carbon*. 2010. V. 48. № 14. P. 4035–4041.
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Перколяционная модель усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // *Физика и механика материалов*. 2015. Т. 22. № 2. С. 101–106.
10. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501–8517.
11. Vermant J., Ceccia S., Dolgovskij M.K., Maffettone P.L., Macosko C.W. Quantifying Dispersion of Layered Nanocomposites via Melt Rheology // *J. Rheol.* 2007. V. 51. № 3. P. 429–450.
12. Козлов Г.В., Кувшинова С.А., Долбин И.В., Койфман О.И. Сравнительный анализ усиления полимеров 2D-нанонаполнителями: органоглиной и нитридом бора // *Доклады АН*. 2018. Т. 479. № 2. С. 145–148.
13. Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N. Enhancing the Mechanical Properties of BN Nanosheet-Polymer Composites by Uniaxial Drawing // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 9. P. 4889–4895.
14. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
15. 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.
16. Ризванова П.Г., Магомедов Г.М., Козлов Г.В., Долбин И.В. Локальная и пространственная структура нанонаполнителя в полимерной матрице и ее влияние на свойства нанокомпозитов // *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 3. С. 40–45.