

УДК 541.64:546.26

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ 2D НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2019 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹. *

¹Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, 360004 Нальчик, Россия

*E-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2018 г.

После доработки 25.02.2019 г.

Принята к публикации 28.02.2019 г.

Показано, что характеристики поверхности 2D нанонаполнителя (нитрида бора) в полимерной матрице существенно изменяются при повышении его содержания в силу агрегации исходных наночастиц. У порога агрегативности нанонаполнителя наблюдается резкий спад указанных характеристик, приводящий к экстремальной зависимости модуля упругости нанокompозитов поливиниловый спирт/нитрид бора. Структура поверхности 2D нанонаполнителя определяет эффективность переноса механического напряжения на межфазной границе и механические свойства нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, нитрид бора, структура поверхности, перенос напряжения, модуль упругости.

DOI: 10.1134/S0207352819080080

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес вызывает применение новых двумерных (2D) нанонаполнителей для создания полимерных нанокompозитов, в которых они призваны заменить органо-глину [1–3]. В качестве 2D нанонаполнителей используют графен (аллотропная 2D форма углеродных нанотрубок) [1], оксид графена [2], нитрид бора [3] и другие материалы. Указанные материалы обладают рядом положительных свойств (высокие электропроводность, напряжение разрушения и модуль упругости, сильная анизотропия, непроницаемость для газов), что предполагает перспективность их использования в качестве наполнителей полимерных матриц. Однако такие ожидания оправдываются далеко не всегда. Эффективность наполнения ограничивается рядом факторов: содержанием 2D нанонаполнителя [3], типом матричного полимера [4]. Авторы [3] показали, что введение в поливиниловый спирт (ПВС) всего 0.3 мас. % нитрида бора (НБ) приводит к повышению модуля упругости E_n нанокompозита ПВС/НБ на 50%, но дальнейшее увеличение содержания нитрида бора существенно снижает эффективность наполнения, и модуль упругости E_n увеличивается только на 7–9%. Эффект экстремального повышения E_n при ультрамалых концентрациях нанонаполнителя полностью соответствует эффекту, наблюдаемому в

случае нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки [5, 6].

В настоящее время хорошо известно [7–9], что межфазные явления на границе раздела полимерная матрица–нанонаполнитель во многом определяют свойства нанокompозитов в целом. К таким явлениям следует отнести межфазную адгезию, перенос приложенного механического напряжения на границе раздела фаз, формирование межфазных областей [4]. В свою очередь, реализация указанных явлений зависит от структуры поверхности нанонаполнителя, определяемой уровнем агрегации его исходных наночастиц [9]. Целью настоящей работы было исследование влияния изменения структуры поверхности 2D нанонаполнителя на модуль упругости на примере нанокompозитов ПВС/НБ [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матричного полимера использован ПВС производства фирмы J.T. Baker со средней молекулярной массой $\bar{M}_w = 7.8 \times 10^4$ г/моль, характеризующийся модулем упругости $E_m = 2.0$ ГПа. ПВС растворяли в деионизированной воде с концентрацией 20 мг/мл. Гексагональный нитрид бора производства фирмы Saint Gobain высокой чистоты со средним размером кристаллитов менее 50 мкм добавляли к водному раствору ПВС с

концентрацией 20 мг/мл. Затем смесь обрабатывали ультразвуком мощностью 150 Вт в течение 12 ч, после чего дисперсии разделяли на фракции с использованием центрифуги модели Hettich Mi-sto 22R со скоростью 1000 об./мин в течение 45 мин, и отстоявшийся сверху слой отделяли от общего осадка. Для экстракции более крупных нанолистов из отстоя собирали легкую фракцию с использованием свежего раствора ПВС в воде и путем слабой обработки ультразвуком в ультразвуковой ванне Branson 1510E-MT в течение 3.5 ч. Этот раствор повторно центрифугировали со скоростью 500 об./мин в течение 22 мин для удаления неэкслоирированных (нерасслоившихся) кристаллитов нитрида бора. Чтобы минимизировать содержание небольших хлопьев нитрида бора, было выполнено дополнительное центрифугирование со скоростью 3000 об./мин продолжительностью 3 ч, а собранный осадок затем сушили в течение 3 ч при температуре 333 К и использовали в качестве наполнителя при изготовлении нанокompозитов ПВС/НБ [3].

Далее порошок смеси ПВС и нитрида бора растворяли в воде с общей концентрацией твердого компонента 1 мг/мл. Эту дисперсию смешивали с раствором ПВС известной концентрации (30 мг/мл) для получения ряда дисперсий нанокompозитов с известным содержанием нитрида бора в интервале 0–1.0 мас. %. После смешивания дисперсии ПВС–НБ обрабатывали ультразвуком в течение 4 ч. Для испытаний использовали пленки, полученные в процессе капельного полива в кюветы фирмы Teflon. Эти пленки имели толщину ~35 мкм, ширину 2.25 мм, и их подвергали испытаниям на одноосное растяжение на приборе Zwick Roell Tensile с ячейкой нагружения 100 Н при температуре 295 К и скорости растяжения 5 мм/мин. В испытаниях на растяжение для начального линейного участка кривой нагрузка–удлинение ($F-\Delta l$) определяли нагрузки, соответствующие деформации 0.1 и 0.3% и затем по ним рассчитывали модуль упругости нанокompозита E_n с использованием измеренных для каждого образца исходных значений базовой длины и площади поперечного сечения согласно хорошо известным методикам [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценить реальную степень анизотропии 2D нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита можно, используя аспектное отношение α , определяемое с помощью следующего уравнения [10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 2C_a \alpha \varphi_n, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно (отноше-

ние E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), C_a – фактор ориентации анизотропных частиц нанонаполнителя в полимерной матрице, равный 0.2 при их случайной ориентации, и φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, взято из [3].

Аспектное отношение α для 2D нанонаполнителей представляет собой отношение длины пластины $L_{пл}$ указанного нанонаполнителя к толщине t этой пластины (тактоида) и служит характеристикой их анизотропии. Оценки согласно уравнению (1) показали снижение аспектного отношения α по мере увеличения φ_n от 800 до 72 в интервале $\varphi_n = 0.0005-0.0030$ и резкое падение от 613 до 72 в области $\varphi_n = 0.0020-0.0025$. Можно предположить, что снижение α вызвано агрегацией исходных пластин нитрида бора. Для проверки этого предположения оценим толщину пластин (агрегатов или тактоидов пластин) t нитрида бора согласно уравнению [3]:

$$t = \frac{L_{пл}}{\alpha}, \quad (2)$$

где $L_{пл}$ – средняя длина исходной пластины 2D нанонаполнителя, равная 1300 нм в случае нитрида бора [3].

Расчет согласно уравнению (2) показал сильный рост t от 1.63 до 18.1 нм в интервале $\varphi_n = 0.0005-0.0030$ (рис. 1), что подтверждает предположение относительно агрегации пластин нитрида бора в “пачки” (тактоиды). Далее можно оценить величину φ_n ($\varphi_n^{арп}$), при которой начинается агрегация пластин нитрида бора (порог агрегативности), используя следующее уравнение [6]:

$$\varphi_n^{арп} = \frac{10kT}{t^2 \sigma_m}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура изготовления нанокompозитов, σ_m – поверхностная энергия.

Параметр σ_m имеет размерность поверхностного натяжения и фактически представляет собой характерную энергию теплового движения, отнесенную к поверхности структурной единицы. Самопроизвольное диспергирование становится возможным (микрорегерогенная система устойчива) в том случае, если параметр $\gamma kT/t^2 \varphi_n^{арп}$ превышает поверхностную энергию порядка 0.01–0.10 Дж/м² в системе (энергетический выигрыш от участия наночастицы в тепловой подвижности превышает затраты энергии при увеличении площади межфазной границы) [6].

Принимая $T = 300$ К [3], t как среднее значение ~12 нм и $\sigma_m = 0.10$ Дж/м², получим $\varphi_n^{арп} \approx 0.0024$, которая показана на рис. 1 вертикальной штриховой линией и хорошо согласуется с резким увели-

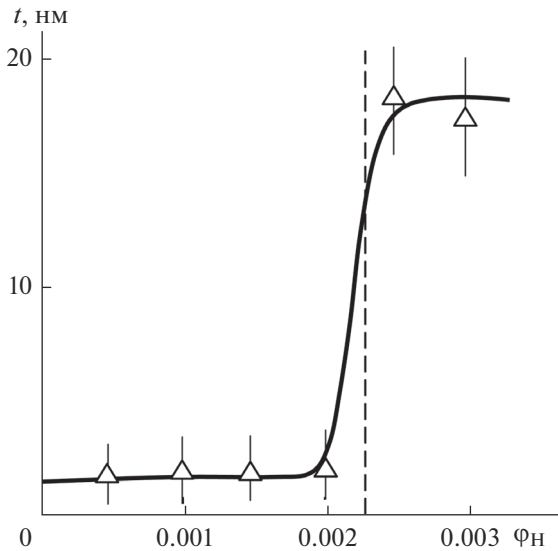


Рис. 1. Зависимость толщины пластин (агрегатов пластин) нитрида бора t от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВС/НБ. Вертикальная штриховая линия указывает величину порога агрегативности $\varphi_n^{\text{арр}}$.

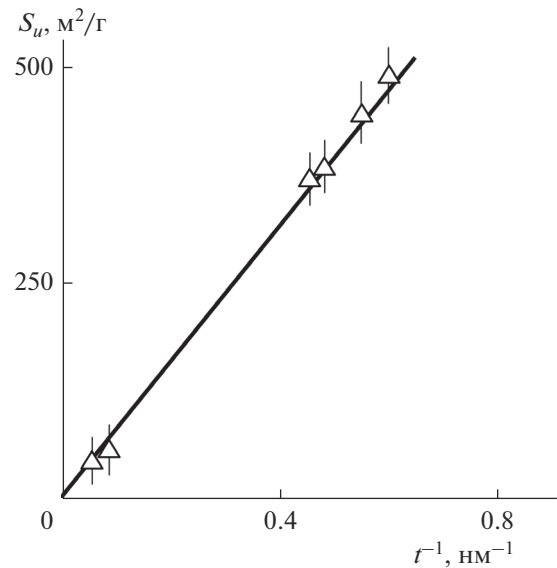


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности пластин (агрегатов пластин) нитрида бора S_u в полимерной матрице от обратной величины их толщины t для нанокомпозитов ПВС/НБ.

чением t , т.е. агрегацией (формированием тактоидов) пластин нитрида бора.

Удельную поверхность нанонаполнителя в полимерной матрице S_u можно определить с помощью следующего соотношения [11]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0.6425 S_u \varphi_n. \quad (4)$$

Величина S_u снижается по мере роста φ_n от 498 до 45 м²/г, и ее зависимость от φ_n по существу антибатна зависимости $t(\varphi_n)$ (рис. 1). На рис. 2 приведена зависимость удельной поверхности S_u от обратной величины толщины t тактоидов нитрида бора, которая оказалась линейной и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$S_u = 780 t^{-1}, \quad (5)$$

где размерность S_u [м²/г], а t – [нм].

Линейность приведенной на рис. 2 зависимости $S_u(t^{-1})$ предполагает следующий механизм снижения S_u по мере роста φ_n и последующего формирования тактоидов пластин нитрида бора: пластины, оказавшиеся внутри тактоида, не могут контактировать с полимерной матрицей вследствие экранирования их поверхностей соседними пластинами, и удельную поверхность S_u формируют поверхности только внешних пластин тактоидов, контактирующие с полимерной матрицей. Отметим, что сама пластина нитрида бора состоит из трех слоев и имеет толщину ~0.93 нм [3]. Следовательно, толщина одного

слоя ~0.31 нм и, согласно уравнению (5), его удельная поверхность $S_u \approx 2515$ м²/г, что очень близко к рекордной величине этого параметра $S_u = 2630$ м²/г, полученной теоретически для графена, толщина пластин которого составляет 0.337 нм [1].

Далее можно оценить основную структурную характеристику поверхности пластин (агрегатов пластин) нитрида бора – ее фрактальную размерность d_n . Величина d_n рассчитана с помощью следующего соотношения [12]:

$$S_u = 500 (t)^{d_n - d}, \quad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в рассматриваемом случае $d = 3$), размерность S_u [м²/г], а t – [нм].

Увеличение φ_n в случае нанокомпозитов ПВС/НБ приводит к снижению d_n от 2.99 до 2.17, т.е. от очень шероховатой до относительно гладкой поверхности пластин 2D нанонаполнителя, что показано графически на рис. 3. Из рис. 1 и 3 следует антибатность зависимостей $t(\varphi_n)$ и $d_n(\varphi_n)$, указывающая на то, что причиной снижения d_n одновременно являются уменьшение S_u и повышение t , что непосредственно следует из уравнения (6).

Как хорошо известно [4], перенос приложенного к образцу нанокомпозита механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю определяет свойства этих наноматери-

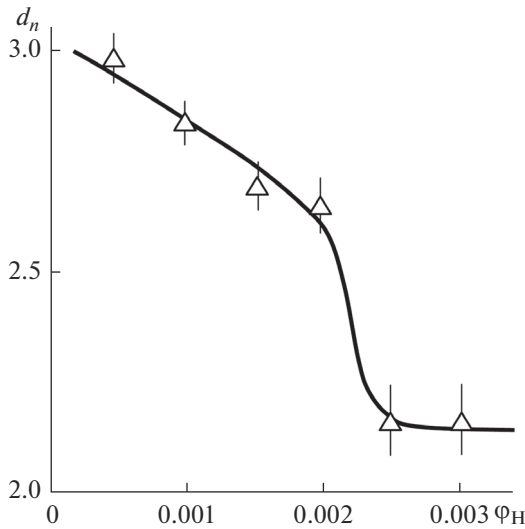


Рис. 3. Зависимость фрактальной размерности поверхности пластин (агрегатов пластин) нитрида бора d_n в полимерной матрице от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВС/НБ.

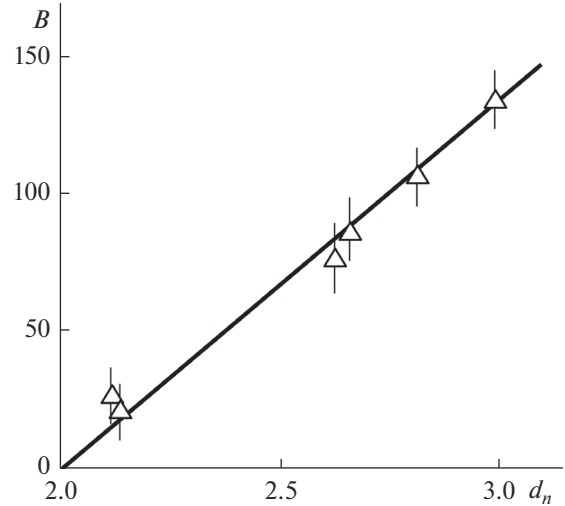


Рис. 4. Зависимость параметра B , характеризующего эффективность переноса механического напряжения, от фрактальной размерности поверхности пластин (агрегатов пластин) нитрида бора d_n для нанокомпозитов ПВС/НБ.

лов. Отсутствие такого переноса означает для полимерного нанокомпозита отсутствие усиления. Эффективность переноса механического напряжения можно оценить с помощью безразмерного параметра B , определяемого согласно уравнению [13]:

$$B = 2.7b_\alpha, \tag{7}$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии полимерная матрица–нанонаполнитель, который может быть рассчитан с помощью следующего перколяционного соотношения [12]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(cb_\alpha\varphi_n)^{1.7}, \tag{8}$$

где c – постоянный коэффициент, равный 1.91 для агрегированного (интеркалированного) 2D нанонаполнителя и 2.91 для неагрегированного (экслоирированного, или расслоившегося).

На рис. 4 приведена зависимость параметра B от фрактальной размерности поверхности пластин (агрегатов или тактоидов пластин) d_n 2D нанонаполнителя для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, наблюдается линейный рост B , т.е. усиление переноса механического напряжения по мере роста d_n , что выражается следующим эмпирическим уравнением:

$$B = 136(d_n - 2). \tag{9}$$

Анализ уравнений (7)–(9) показывает, что усиление нанокомпозитов может быть реализовано только в случае фрактальной ($d_n > 2.0$) поверхности нанонаполнителя. Абсолютно гладкая

поверхность ($d_n = 2.0$) дает условие $E_n = E_m$, а пористая поверхность ($d_n < 2.0$) приводит к снижению модуля упругости нанокомпозита по сравнению с соответствующим показателем для матричного полимера. Этот эффект наблюдался, например, для нанокомпозитов полибутиадиен/оксид графена [14].

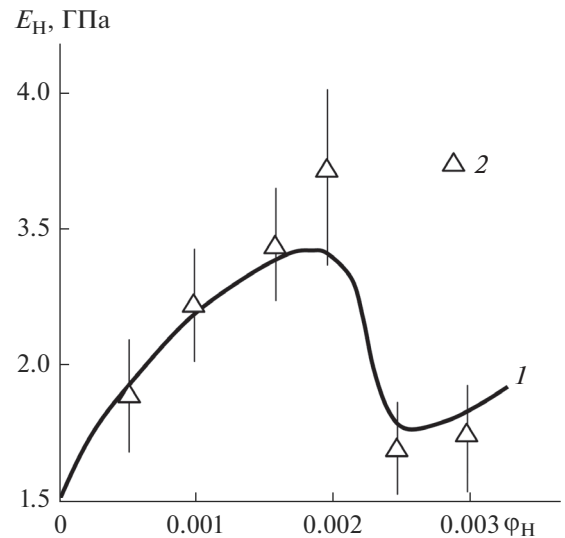


Рис. 5. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (10) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВС/НБ. Вертикальные отрезки обозначают коридор экспериментальной погрешности определения E_n .

Авторы [11] предложили следующее уравнение, позволяющее установить прямую зависимость степени усиления E_n/E_m от структуры поверхности нанонаполнителя, характеризуемой размерностью d_n :

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 400\phi_n \left[1 - (d - d_n)^{1/1.7} \right]. \quad (10)$$

На рис. 5 приведены для сравнения рассчитанная согласно уравнению (10) и экспериментальная зависимости модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПВС/НБ. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента, как качественное, так и количественное (среднее расхождение расчета и эксперимента составляет ~4.5%). Уравнение (10) демонстрирует, что модуль упругости нанокompозитов определяется только структурой поверхности 2D нанонаполнителя, характеризуемой размерностью d_n .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что агрегация пластин 2D нанонаполнителя в “пачки” (тактоиды) приводит к существенному изменению базовых характеристик его поверхности – удельной поверхности и фрактальной размерности. В свою очередь, снижение указанных показателей однозначно определяет эффективность переноса механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю и модуль упругости (или степень усиления) нанокompозитов. Указанное изменение структуры 2D нанонаполнителя и свойств нанокompозитов реализуется при достижении порога агрегативности нитрида бора в полимерной матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 16. P. 6515. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>
2. Xu Y., Hong W., Bai H. et al. // *Carbon*. 2009. V. 47. № 15. P. 3538.
3. Khan U., May P., O'Neill A. et al. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 2. P. 581.
4. Jan R., May P., Bell A.P. et al. // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 9. P. 4889.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *Физика и механика материалов*. 2015. Т. 22. № 2. С. 101.
6. Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. № 5. С. 961. <https://doi.org/10.1134/S1063783415050224>
7. Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. // *Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед.* 2011. № 7. С. 96.
8. Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. // *Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. № 5. С. 49. <https://doi.org/10.7868/S0207352815050145>
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед.* 2016. № 2. С. 96. <https://doi.org/10.7868/S0207352816020062>
10. Schaefer D.W., Justice R.S. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>
11. Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. *Структура и адгезионные явления в полимерных системах*. М.: Перо, 2016. 254 с.
12. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. *Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений*. М.: Наука, 2009. 278 с.
13. Микитаев А.К., Козлов Г.В. // *Физика и химия обработки материалов*. 2015. № 4. С. 65.
14. Zhang Y., Mark J.E., Zhu Y. et al. // *Polymer*. 2014. V. 55. № 14. P. 5389.

Effect of Surface Structure of 2D Nanofiller on Elastic Modulus of Polymer Nanocomposites

G. V. Kozlov, I. V. Dolbin

Surface characteristics of 2D nanofiller (boron nitride) in polymer matrix are shown to change significantly with increasing content due to the aggregation of initial nanoparticles. At the threshold of aggregability of the nanofiller, a sharp decrease in these characteristics is observed, resulting in extreme dependence of elastic modulus of poly(vinyl alcohol)/boron nitride nanocomposites. The surface structure of 2D nanofiller determines both efficiency of mechanical stress transfer at the interface and mechanical properties of nanocomposites.

Keywords: nanocomposite, boron nitride, surface structure, stress transfer, elastic modulus.