

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 669.017

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ФАЗ В ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

© 2020 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин¹. *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова”, Нальчик, Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2017 г.

После доработки 09.04.2020 г.

Принята к публикации 16.04.2020 г.

Показано, что физические и/или химические взаимодействия полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя определяются двумя факторами: степенью адсорбции полимера нанонаполнителем и структурой его поверхности. Введение связующего агента усиливает указанные взаимодействия и повышает уровень межфазной адгезии. При условии известных структурных факторов и физических и/или химических взаимодействий возможно предсказание уровня межфазной адгезии.

Ключевые слова: полимерная матрица, нанонаполнитель, взаимодействия, адсорбция, поверхность, структура, межфазная адгезия

DOI: 10.31857/S0044185620050174

ВВЕДЕНИЕ

Как хорошо известно [1], уровень межфазных взаимодействий (межфазной адгезии) играет определяющую роль в формировании свойств полимерных нанокомпозиций. В свою очередь, указанный уровень определяется двумя факторами: структурным и физико-химическим. Первый из указанных факторов характеризует число мест адгезионного контакта между поверхностью нанонаполнителя и полимерной матрицей, второй — прочность адгезионных связей в местах такого контакта. Для повышения роли второго фактора в полимерных нанокомпозициях часто используются разного рода связующие агенты. Целью настоящей работы является определение роли физико-химического фактора в формировании уровня межфазной адгезии на примере двух дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозиций.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства марки “Каплен” 01 030 со средневесовой молекулярной массой $(2-3) \times 10^5$ и индексом полидисперсности 4.5. В качестве нанонаполнителя применялись: наноразмерный карбонат кальция (CaCO_3) в виде компаунда марки Nano-Cal P-1014 (производство Китай) с размером частиц 80 нм и массовым содержанием 1–7 мас. % и глобулярный нанокремнезём (ГНУ), производства группы

компаний “Объединенные системы”, г. Москва, Российская Федерация, с размером частиц 5–6 нм, удельной поверхностью $1400 \text{ м}^2/\text{г}$ и массовым содержанием 0.25–3.0 мас. %.

Нанокомпозиции ПП/ CaCO_3 и ПП/ГНУ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об./мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 483 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine ST-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Число мест поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя N_s , доступных для формирования адгезионных контактов с полимерной матрицей (неэкранированных), в рамках фрактального анализа определяется следующим соотношением [1]:

$$N_u \sim R_{\text{агр}}^{d_u}, \quad (1)$$

где $R_{\text{агр}}$ – радиус агрегата частиц нанонаполнителя, d_u – фрактальная размерность незранированной поверхности указанного агрегата.

Диаметр агрегатов исходных частиц нанонаполнителя $D_{\text{агр}}$ ($D_{\text{агр}} = 2R_{\text{агр}}$) можно определить с помощью уравнения [2]:

$$k(\rho)\lambda = \left[\left(\frac{0.261\pi D_{\text{агр}}^{1/3}}{W_{\text{н}}} \right) - 2 \right] \frac{D_{\text{агр}}}{2}, \quad (2)$$

где $k(\rho)$ – параметр агрегации, λ – расстояние между исходными частицами нанонаполнителя в полимерном нанокompозите, $W_{\text{н}}$ – массовое содержание нанонаполнителя.

Произведение $k(\rho)\lambda$ можно оценить согласно уравнению [2]:

$$k(\rho)\lambda = 2.09 \times 10^{-2} D_{\text{ч}} (S_u/\varphi_{\text{н}})^{1/2}, \quad (3)$$

где $D_{\text{ч}}$ – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, S_u – их удельная поверхность, $\varphi_{\text{н}}$ – объемное содержание нанонаполнителя, определяемое согласно известной формуле [1]:

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{W_{\text{н}}}{\rho_{\text{н}}}, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{н}}$ – плотность нанонаполнителя, оцениваемая для наночастиц из уравнения [1]:

$$\rho_{\text{н}} = 188(D_{\text{ч}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3. \quad (5)$$

Величина S_u может быть рассчитана следующим образом [3]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_{\text{н}} D_{\text{ч}}}. \quad (6)$$

В уравнении (3) величина $D_{\text{ч}}$ дается в нм, а S_u – в м²/г. Размерность d_u может быть определена согласно уравнению [4]:

$$d_u = (d_n - 1) + \frac{d - d_n}{d_w}, \quad (7)$$

где d_n – размерность поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), d_w – размерность траектории частиц, контактирующих с поверхностью нанонаполнителя, которая определяется согласно правилу Аарони–Штауффера [4]:

$$d_w = d_n + 1. \quad (8)$$

Размерность d_n можно рассчитать с помощью уравнения [1]:

$$S_u = 1.5 \times 10^3 (R_{\text{агр}})^{d_n - d}. \quad (9)$$

Очевидно, что соотношение (1) определяет величину N_u для одного агрегата наночастиц. Чтобы получить аналогичный параметр на единицу объема нанокompозита $N_u^{\text{сум}}$, величину N_u следует умножить на число агрегатов наночастиц в единице объема нанокompозита, которое определяется как $\varphi_{\text{н}}/V_{\text{агр}}$, где $V_{\text{агр}}$ – объем агрегата наночастиц, который в силу знака пропорциональности в соотношении (1) можно рассматривать как $R_{\text{агр}}^3$. Далее с учетом соотношения (1) величину $N_u^{\text{сум}}$ можно записать следующим образом:

$$N_u^{\text{сум}} \sim R_{\text{агр}}^{d_u - 3} \varphi_{\text{н}}. \quad (10)$$

Уровень межфазной адгезии в полимерных нанокompозитах можно охарактеризовать безразмерным параметром b_{α} , который определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [1]:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11(c\varphi_{\text{н}}b_{\alpha})^{1.7}, \quad (11)$$

где $E_{\text{н}}$ и $E_{\text{м}}$ – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (отношение $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ принято называть степенью усиления), c – постоянный коэффициент, равный ~1.1 для дисперсных наночастиц [1].

В свою очередь, как указано выше, величина b_{α} определяется двумя факторами [1]:

$$b_{\alpha} = N_u^{\text{сум}} c_{\text{фх}}, \quad (12)$$

где параметр $N_u^{\text{сум}}$ характеризует структурный фактор, а $c_{\text{фх}}$ – физико-химические взаимодействия полимерная матрица-поверхность нанонаполнителя.

На рис. 1 приведены зависимости $c_{\text{фх}}(d_n)$, которые оказались линейными, проходящими через начало координат и показывающими рост $c_{\text{фх}}$ по мере увеличения d_n . Аналитически эти корреляции можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$c_{\text{фх}} = K_1(d_n - 2), \quad (13)$$

где коэффициент K_1 равен 10.6 для нанокompозитов ПП/ГНУ и 24.0 – для ПП/СаСО₃.

Очевидно, что более высокий коэффициент K_1 для нанокompозитов ПП/СаСО₃, определяющий более высокие значения $c_{\text{фх}}$ при равных значениях d_n по сравнению с ПП/ГНУ обусловлен использованием в компаундах Nano-Cal стеаратов в качестве связующего агента, тогда как агенты такого рода в нанокompозитах ПП/ГНУ отсутствуют.

Сочетание уравнений (9), (11) и (12) позволяет рассчитать теоретическое значение параметра b_{α} (b_{α}^T). На рис. 2 приведено сравнение эксперимен-

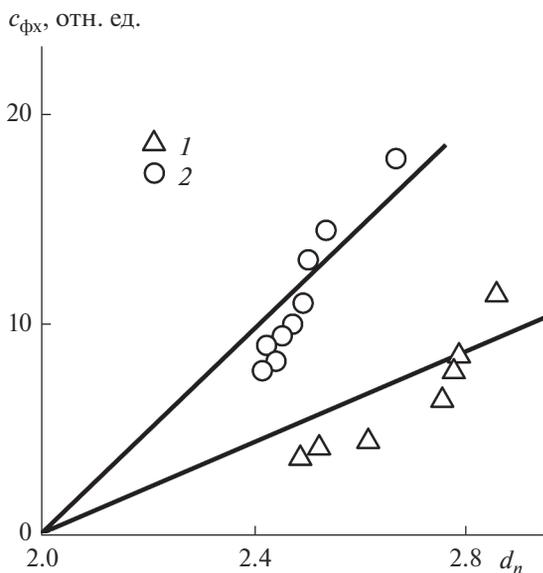


Рис. 1. Зависимости уровня физических и/или химических взаимодействий $c_{фх}$ от фрактальной размерности d_n поверхности агрегатов исходных частиц нанонаполнителя для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/СаСО₃ (2).

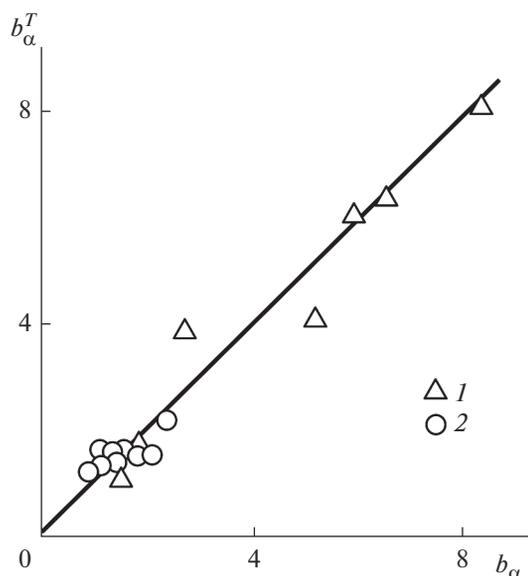


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно формуле (11) b_α^T и уравнениям (10), (12) и (13) b_α^T характеристик уровня межфазной адгезии для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/СаСО₃ (2).

тально полученных b_α и рассчитанных согласно указанным уравнениям b_α^T величин параметра, характеризующего уровень межфазной адгезии. Как следует из данных рис. 2, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение b_α^T и b_α составляет 7%).

Рассмотрим физический смысл приведенной на рис. 1 зависимости $c_{фх}(d_n)$. Можно предположить [1], что величина $c_{фх}$ будет тем выше, чем больше степень адсорбции полимера A на поверхности нанонаполнителя, которая определяется следующим образом [1]:

$$A \sim R_{\text{агр}}^{d_n - d}. \quad (14)$$

Обратим внимание на аналогию соотношений (9) и (14), которая предполагает $A \sim S_u$. На рис. 3 приведены зависимости $c_{фх}(A)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которые оказались линейными, проходящими через начало координат, и аналитически описываются следующим эмпирическим уравнением:

$$c_{фх} = K_2 A, \quad (15)$$

где $K_2 = 14.8$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ и $K_2 = 75$ для ПП/СаСО₃.

Различие коэффициентов K_2 в уравнении (15) также следует приписать наличию совмещающего агента в нанокомпозитах ПП/СаСО₃ и его отсутствию – в ПП/ГНУ. Приведенные на рис. 3 графики дают направление увеличения уровня

межфазной адгезии для рассматриваемых нанокомпозитов – для ПП/ГНУ таким направлением будет использование совмещающего агента, для ПП/СаСО₃ – снижение размера исходных частиц нанонаполнителя. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что параметры $N_u^{\text{сум}}$ и $c_{фх}$, т.е.

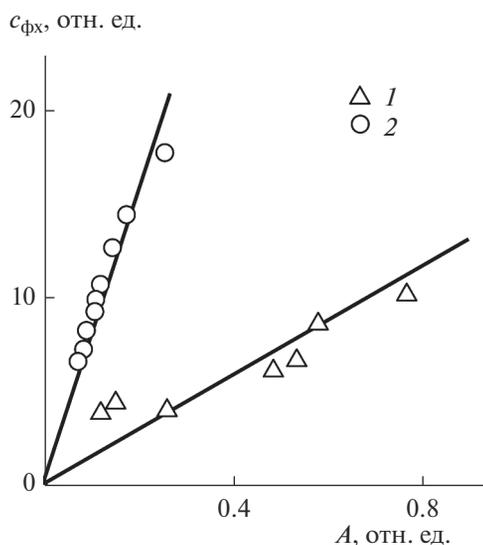


Рис. 3. Зависимость уровня физических и/или химических взаимодействий $c_{фх}$ от степени адсорбции полимера A для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/СаСО₃ (2).

структурный и физико-химический факторы, определяются разными фрактальными размерностями: $N_n^{сум}$ – размерностью незранированной поверхности агрегатов исходных частиц нанонаполнителя d_n , а $c_{фх}$ – общей размерностью d_n указанной поверхности.

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что уровень физических и/или химических взаимодействий полимерная матрица-поверхность нанонаполнителя контролируется как структурой указанной поверхности, так и уровнем адсорбции полимера поверхностью нанонаполнителя. Наличие связующего агента повышает уровень указанных взаимодействий, усиливая тем самым межфазную адгезию полимерная матрица-нанонаполнитель. Знание структур-

ных факторов и физико-химических взаимодействий позволяет теоретический расчет уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_a .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009. 278 с.
2. *Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, 2012. 112 с.
3. *Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И.* Синергетика композитных материалов. Липецк, НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
4. *Стенли Х.* Фрактальные поверхности и модель “термита” для двухкомпонентных случайных материалов. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетро-неро Л., Тозати Э. М., Мир, 1988. с. 463–477.