

Х. Х. Сапаев, И. В. Мусов, Г. В. Козлов,
Г. Е. Заиков, А. К. Микитаев

МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ТАКТОИДОВ ОРГАНОГЛИНЫ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Ключевые слова: наноккомпозит, органоглина, тактоид, модуль упругости, межфазная адгезия.

Показано, что модуль упругости агрегатов (тактоидов) пластин органоглины не зависит от модуля упругости собственно органоглины. Этот параметр определяется структурными особенностями тактоидов: уровнем межфазной адгезии, модулем упругости матричного полимера, из которого состоят межслоевые прослойки тактоида, и типом структуры органоглины (интеркалированная или эксфолированная).

Key words: nanocomposite, organoclay, tactoid, elasticity modulus, interfacial adhesion.

It has been shown that elasticity modulus of organoclay platelets aggregates (tactoids) is independent on elasticity modulus of organoclay actually. This parameter is defined by tactoids structural features: interfacial adhesion level, elasticity modulus of matrix polymer, from which tactoid interlayer material consists, and organoclay structure type (intercalated or exfoliated one).

Введение

Для описания модуля упругости полимерных композитов (наноккомпозитов) в рамках микромеханических моделей часто используется правило смесей (параллельная модель), которое предполагает эквивалентную деформацию в полимерной матрице и наполнителе (нанонаполнителе) [1]:

$$E_k = E_m(1 - \varphi_n) + E_{\text{нап}}\varphi_n, \quad (1)$$

где E_k , E_m и $E_{\text{нап}}$ – модули упругости композита, полимерной матрицы и наполнителя, соответственно, φ_n – объемное содержание наполнителя. Однако, на практике уравнение (1) практически всегда дает завышенные значения E_k как для микрокомпозитов [1], так и наноккомпозитов [2] и поэтому используется, как правило, для расчета верхней границы модуля упругости композитов [1]. Причиной указанного эффекта является агрегация исходных частиц наполнителя, особенно сильно выраженная для нанонаполнителей [3], которая всегда снижает эффективный модуль упругости наполнителя. Кроме того, существует эффект переноса приложенного напряжения на межфазной границе полимерная матрица-наполнитель, который тем сильнее, чем выше уровень межфазной адгезии на указанной границе. Целью настоящей работы является исследование влияния указанных факторов на модуль упругости наноккомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки U40-13А, рецептура 8/2 ГОСТ 5960-72. В качестве нанонаполнителя применялся продукт модификации монтмориллонита (ММТ) месторождения Герпегеж (КБР, Российская Федерация), модифицированный мочевиной в количестве 10 масс. % с катионообменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины. Содержание органоглины в наноккомпозитах

варьировалось в пределах 1-10 масс. %.

Получение наноккомпозитов ПВХ/ММТ выполнено следующим образом. Компоненты смешивались в двухскоростном смесителе R 600/НС 2500 фирмы Diosna, конструкция которого обеспечивает интенсивное перемешивание в турбулентном режиме с высокой гомогенизацией смесей и продувку горячим воздухом. После интенсивного перемешивания компонентов при температуре 383-393 К композицию охлаждали до температуры 313 К и перерабатывали на двухшнековом экструдере Jiangsu Xinda Science and Technology, марки PSHJ-20, производство Китай, при температуре 418-438 К и скорости вращения шнека 150 об/мин.

Листовой наноккомпозит получен методом горячего вальцевания при температуре (433 ± 10) К в течение 5-15 мин. Образцы в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80 вырубались штампом. Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3}$ с⁻¹.

Результаты и обсуждение

Авторы [4] предложили использовать для определения модуля упругости E_n наноккомпозитов модифицированный вариант уравнения (1):

$$E_n = E_m(1 - \varphi_n) + bE_{\text{нап}}\varphi_n, \quad (2)$$

где E_m и $E_{\text{нап}}$ – модули упругости матричного полимера и нанонаполнителя, соответственно, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, $b < 1$ – коэффициент, отражающий степень реализации свойств нанонаполнителя в полимерном наноккомпозите. Параметр $bE_{\text{нап}}$ по существу представляет собой эффективный модуль нанонаполнителя или, более точно, его агрегатов $E_{\text{агр}}$. Величину φ_n можно определить согласно известной формуле [3]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (3)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [3]:

$$\rho_n = 188(D_q)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (4)$$

где D_q – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм.

В случае органоглины параметр D_q определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно [3].

Для полимерных нанокомпозитов перенос приложенного к образцу напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель определяется уровнем межфазной адгезии, характеризуемого безразмерным параметром b_a , который можно рассчитать с помощью следующего перколяционного соотношения [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_a)^{1,7}, \quad (5)$$

где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной [3], а отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита.

Отметим, что параметр b_a дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_a=0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_a=1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_a>1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [3].

На рис. 1 приведена зависимость $E_{agr}=bE_{nan}$ от параметра $b_a^{1/2}$. Такая форма зависимости $E_{agr}(b_a)$ выбрана с целью получения линейной корреляции. Как можно видеть, получена линейная зависимость $E_{agr}(b_a^{1/2})$, которая проходит через начало координат и аналитически может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$E_{agr} = 0,44b_a^{1/2}, \quad \text{ГПа}. \quad (6)$$

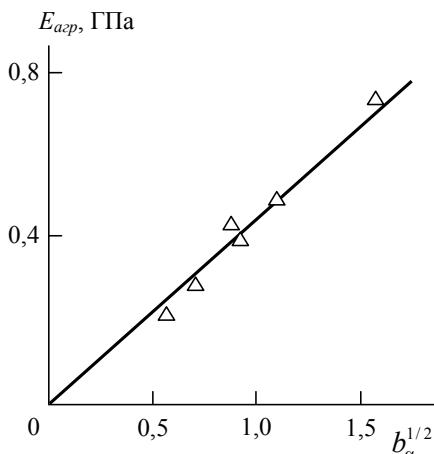


Рис. 1 - Зависимость модуля упругости агрегатов (тактоидов) органоглины E_{agr} от параметра b_a для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

Уравнение (6) демонстрирует очень примечательный аспект проблемы: модуль упругости агрегатов (тактоидов) органоглины не зависит от модуля упругости собственно органоглины, а регламентируется только условиями переноса приложенного к нанокомпозиту напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель, т.е. уровнем межфазной адгезии. В свою очередь, как следует из уравнения (1), это означает, что модуль упругости нанокомпозита в целом E_n также не зависит от модуля упругости органоглины, величина которого принята равной 400 ГПа [5] в указанном уравнении.

Тем не менее, b_a не является единственным параметром, от которого зависит величина E_{agr} . На рис. 2 приведена зависимость $E_{agr}(b_a^{1/2})$, аналогичная показанной на рис. 1, для нанокомпозитов линейный полиэтилен низкой плотности/Na⁺-монтмориллонит (ЛПЭНП/ММТ), которая построена по данным работы [6].

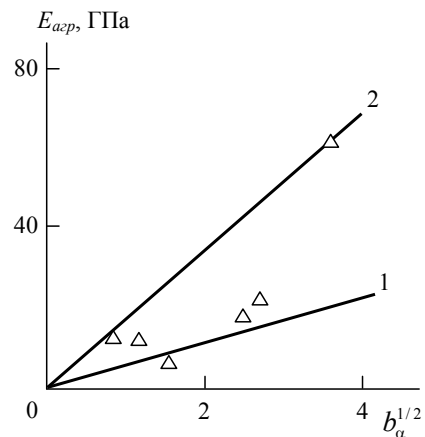


Рис. 2 - Зависимости модуля упругости агрегатов (тактоидов) органоглины E_{agr} от параметра b_a для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ в случае интеркалированной (1) и эсфолиированной (2) органоглины

Как можно видеть, для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ выполняются те же общие тенденции, что и для ПВХ/ММТ, но наблюдается существенное различие в абсолютных значениях постоянного коэффициента в уравнении (6). Так, для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ с интеркалированной органоглиной указанный коэффициент равен 5,80, т.е. он более чем на порядок превосходит соответствующий параметр для ПВХ/ММТ. Кроме того, для единственного нанокомпозита ЛПЭНП/ММТ с эсфолиированной органоглиной величина указанного коэффициента достигает 17,3. Приведенный пример показывает, что кроме параметра b_a , который характеризует условия переноса приложенного напряжения на межфазной границе, величину E_{agr} определяют, как минимум, еще два фактора. Первый из них, который приводит к росту постоянного коэффициента в уравнении (6) от 0,44 для нанокомпозитов ПВХ/ММТ до 5,80 для ЛПЭНП/ММТ, можно связать с соответствующим увеличением модуля упругости матричного полимера E_m : от 77 МПа для

пластика ПВХ до 580 МПа для ЛПЭНП [6]. Влияние типа структуры органоглины (интеркалированная или эсфолированная) может быть обусловлено исключением во втором случае из процесса переноса напряжения слабых «внутригаллерейных» областей тактоида и включением в указанный процесс исключительно межфазных областей, сформированных в свободных условиях на поверхностях отдельных пластин эсфолированной органоглины.

Совершенно очевидно, что сам параметр b_α определяется структурными особенностями как органоглины, так и нанокомпозита в целом. Авторы [2] предложили следующее соотношение для оценки степени усиления E_n/E_m нанокомпозитов полимер/органоглина:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha \varphi_n, \quad (7)$$

где α - характеристика степени анизотропии органоглины, по своему физическому смыслу представляющая отношение длина/толщина пластин (тактоидов) органоглины. На рис. 3 приведена зависимость $b_\alpha(\alpha^2)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, где квадратичная форма зависимости выбрана с целью ее линейаризации. Как можно видеть, получена линейная корреляция $b_\alpha(\alpha^2)$, которая проходит через начало координат и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$b_\alpha = 0,035\alpha^2. \quad (8)$$

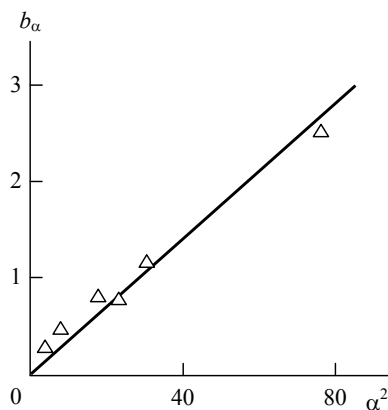


Рис. 3 - Зависимость параметра b_α , характеризующего уровень межфазной адгезии, от параметра α , характеризующего уровень анизотропии тактоидов органоглины, для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

Нетрудно видеть, что формирование тактоидов органоглины, т.е. ее агрегация, будет приводить к увеличению толщины агрегата органоглины при постоянной его длине и, как следствие, уменьшать величину α и снижать параметр b_α согласно уравнению (8). Таким образом, агрегация пластин органоглины будет снижать уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах.

На рис. 4 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнениям (1) и (6) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного

содержания органоглины для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет $\sim 3\%$. Еще более важным является качественное соответствие указанных зависимостей – теоретическая кривая достаточно точно отражает экспериментально наблюдаемый максимум степени усиления.

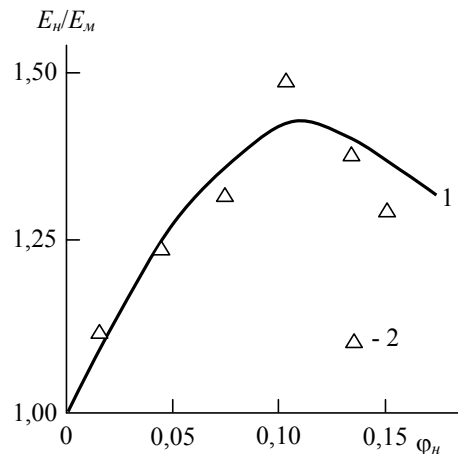


Рис. 4 - Сравнение рассчитанной согласно уравнениям (1) и (6) (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

Выводы

Результаты настоящей работы показали, что модуль упругости агрегатов (тактоидов) пластин органоглины не зависит от модуля упругости собственно органоглины. Этот параметр определяется структурными особенностями тактоидов: уровнем межфазной адгезии, модулем упругости матричного полимера, из которого состоят межслоевые прослойки тактоида, и типом структуры органоглины (интеркалированная или эсфолированная). В свою очередь, уровень межфазной адгезии определяется степенью агрегации нанонаполнителя.

Литература

1. Ahmed, S. Jones, F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. - № 12. – P. 4933-4942.
2. Schaefer, D.W. Justice, R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. – 2007. – V. 40. - № 24. – P. 8501-8517.
3. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений – М.: Наука, 2009. – 278 с.
4. Комаров, Б.А. Джавадян, Э.А. Иржак, В.И. Рябенко, А.Г. Лесничая, В.А. Зверева, Г.И. Крестинин, А.В. Эпоксидные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок. // Высокомолек. соед. А. – 2001. – Т. 53. - № 6. – С. 897-905.
5. Магомедов, Г.М. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Микитаев, А.К. Заиков, Г.Е. Бутовецкая, В.И.

Дебердеев, Р.Я. Взаимосвязь молекулярного, надсегментального и морфологического уровней в нанокompозитах полиэтилен высокой плотности/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 122-125.

6. Долбин, И.В. Алоев, В.З. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Дебердеев, Р.Я. Взаимосвязь огнестойкости и структуры для нанокompозитов поливинилхлорид/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 125-128.

© **Х. Х. Сапаев** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); **И. В. Мусов** – асп. каф. органической химии и ВМС КБГУ; **Г. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **А. К. Микитаев** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. органической химии и ВМС КБГУ.