

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА

Наноконпозиты полимер/органоглина в настоящее время являются объектом интенсивных исследований. Причина этого – возможность существенного улучшения их свойств по сравнению с исходным матричным полимером при малых (до 10 масс. %) содержаниях органоглины. Так, введение 3 масс. % Na+-монтмориллонита в полиамид-6 приводит к примерно такому же повышению модуля упругости, как и введение 10 масс. % углеродного волокна или 20 масс. % стекловолокна [1].

Разработано большое число методов получения наноконпозитов полимер/органоглина и в качестве их матрицы использованы практически все промышленные полимеры [2]. Вместе с тем теоретические аспекты для указанных наноконпозитов разработаны гораздо хуже, чем прикладные. Одна из причин – отсутствие для описания структуры и свойств этого класса полимерных наноконпозитов адекватной теоретической модели. В частности, применение для этой цели микромеханических моделей показало их высокую сложность и ограниченность [3].

В представленной работе для прогнозирования предельных характеристик (степени усиления, наполнения и пластичности) исследуемых наноконпозитов использована предложенная авторами [4,5] модифицированная перколяционная модель.

В рамках этой модели получено уравнение для расчета степени усиления E_H/E_M наноконпозитов [5]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(\varphi_H + \varphi_{MФ})^{1,7}, \quad (1)$$

где E_H и E_M – модули упругости наноконпозита и матричного полимера, φ_H и $\varphi_{MФ}$ – относительные объемные доли нанонаполнителя и межфазных областей.

Поскольку сумма (φ_H и $\varphi_{MФ}$) не может быть больше единицы, максимальное значение $E_H^{max} = 12E_M$. (2)

Это соотношение подтверждается экспериментально [1,6]. Так, для гибридного наноконпозита на основе полиамида-6, наполненного Na+-монтмориллонитом и углеродным волокном при их содержании 3 и 30 масс. %, соответственно, по-

лучено $E_H/E_M = 11,1$. В этом случае удлинение наноконпозита при разрушении ε_p уменьшается от 276% для исходного полимера до 1,1%, что указывает на приближение величины (φ_H и $\varphi_{MФ}$) к пределу – единице.

Отметим, что достижение предельной величины $E_H/E_M = 12$ никак не связано с характеристиками нанонаполнителя, в частности, с его модулем упругости. Это обстоятельство является основным различием между предложенной трактовкой и микромеханическими моделями. Модель [5] предполагает, что роль нанонаполнителя сводится только к изменению структуры исходного матричного полимера и ее фиксации, что и определяет свойства наноконпозитов.

Второй аспект проблемы – предельная степень наполнения рассматриваемых наноконпозитов. Предложен вариант расчета степени усиления E_H/E_M для наноконпозитов полимер/органоглина [4,5]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(1,955\varphi_H b)^{1,7} \quad (3)$$

для интеркалированной органоглины и

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(2,910\varphi_H b)^{1,7} \quad (4)$$

для эсфолиированной, где b – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии.

В отличие от многих минеральных наполнителей, используемых при производстве пластмасс (тальк, слюда и т.п.), органоглины способны расслаиваться и диспергироваться в отдельные пластины толщиной примерно 1 нм [2, 3]. Агломераты пластин органоглины, не разделяющиеся после введения в полимер, часто называют тактоидами. Термин “интеркаляция” описывает случай, когда небольшие количества по-

лимера проникают в “галереи” между пластинами силиката, разделяя тем самым эти пластины на ~2–3 нм. Эсфолиация или расслоение происходит при расстоянии между пластинами, называемом в рентгеноструктурном анализе межслоевым интервалом d_{001} , порядка 8–10 нм [4]. Ранее получено соотношение между параметрами d_{001} и b [5]:

$$d_{001}=1,27b. \quad (5)$$

Принимая, как указано выше, для эсфолиированной органоглины $d_{001}=10$ нм, получим $b=7,87$ и из уравнения (4), принимая выражение в скобках равным единице, при плотности органоглины 1790 кг/м^3 получим максимальное значение объемной степени наполнения $\varphi_{\text{н}}^{\text{max}}=0,0437$ или массовой степени наполнения $W_{\text{н}}^{\text{max}}=7,8$ масс. %. Более высокие значения $\varphi_{\text{н}}$ (или $W_{\text{н}}$) для эсфолиированной органоглины не имеют практического смысла, поэтому необходима разработка способа эсфолиации органоглин при их содержании $W_{\text{н}}$ вплоть до ~7,8 масс. %. В настоящее время такие методы существуют только при $W_{\text{н}} \leq 3$ масс. % [1, 7].

Для интеркалированной органоглины $d_{001}=3$ нм, $b=2,36$ согласно уравнению (5) и $\varphi_{\text{н}}^{\text{max}}=0,217$ или $W_{\text{н}}^{\text{max}}=38,8$ масс. %. Очевидно, технологически выгоднее использовать для получения нанокompозитов эсфолиированную органоглину, особенно если учесть, что получить интеркалированную

органоглину при ее содержании $W_{\text{н}}^{\text{max}}=38,8$ масс. % достаточно сложно.

Наконец, существует третий, чисто прикладной, аспект определения значений $\varphi_{\text{н}}^{\text{max}}$ или $W_{\text{н}}^{\text{max}}$, который связан с пластичностью нанокompозитов. Известно [1, 5, 7, 8], что увеличение содержания нанонаполнителя одновременно с повышением модуля упругости приводит к уменьшению деформации до разрушения ε_{p} , т.е. снижению пластичности нанокompозита. Часто такой эффект бывает очень сильным. Так, для нанокompозитов полипропилен/ Na^+ -монтмориллонит введение 5 масс. % органоглины приводит к уменьшению ε_{p} почти на два порядка [8]. Для гибридных нанокompозитов на основе полиамида-6, содержащих Na^+ -монтмориллонит и углеродное волокно, при $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}=11,1$ величина $\varepsilon_{\text{p}}=1,09\%$, тогда как для исходного матричного полимера $\varepsilon_{\text{p}}=276\%$, т.е. наблюдается снижение ε_{p} почти на три порядка. Понять такое резкое снижение пластичности нанокompозитов полимер/органоглина можно с помощью следующей модели. Как известно [5], величина ε_{p} определяется уравнением:

$$\varepsilon_{\text{p}} = C_{\infty}^{D_{\text{ц}}-1} - 1, \quad (6)$$

где C_{∞} – характеристическое отношение – показатель статистической гибкости полимерной цепи [9]. $D_{\text{ц}}$ – размер-



ность участка цепи между точками ее фиксации (узлами химической сшивки, физическими зацеплениями, кластерами и т.п.), характеризующая уровень молекулярной подвижности [10], величина которой может быть оценена с помощью следующего соотношения:

$$\frac{2}{\Phi_H + \Phi_{M\Phi}} = C_\infty^{D_{II}}. \quad (7)$$

Отсюда следует, что в пределе $(\Phi_H + \Phi_{M\Phi}) \rightarrow 1$ величины C_∞ и D_{II} стремятся к своим предельным минимальным значениям: $C_\infty = 2$ [9] и $D_{II} = 1,0$ [10]. Последнее условие, согласно уравнению (6), означает $\epsilon_p = 0$ или предельную хрупкость нанокompозита. Этот вывод подтверждают данные работы [1]: для упомянутого выше гибридного нанокompозита, имеющего $E_H/E_M = 11,1$, $(\Phi_H + \Phi_{M\Phi}) = 0,951$ и $\epsilon_p = 0,0109$.

Тем не менее, для нанокompозитов полимер/органоглина, имеющих аморфно-кристаллическую матрицу, существует способ сохранения высокой пластичности исходного матричного полимера. Так, авторами были получены нанокompозиты полипропилен/природная глина, для которых при содержании нанонаполнителя 5 масс. % величина ϵ_p снижается всего с 600 до 530% при $E_H/E_M = 1,52$ или $(\Phi_H + \Phi_{M\Phi}) = 0,166$. Отметим, что для нанокompозитов полипропилен/ Na^+ -монтмориллонит, имеющих такое же содержание органоглины и $(\Phi_H + \Phi_{M\Phi}) = 0,225$, т.е. сравнимую с вышеприведенной, величина ϵ_p уменьшается в 65 раз по сравнению с исходным полипропиленом [8]. Для аморфно-кристаллических полимеров предельная степень вытяжки λ_p ($\lambda_p = 1 + \epsilon_p$) связана с числом распрямляющихся в процессе деформирования складок кристаллических последовательностей f следующим образом:

$$\frac{1}{\lambda_p} = \frac{K}{f} + \frac{(1-K)^{1/2}}{n_{cm}^{1/2}}, \quad (8)$$

где K – степень кристалличности, n_{cm} – число эквивалентных статистических сегментов между узлами макромолекулярных зацеплений в расплаве, принятое равным 225 [11].

Чтобы кристаллиты со сложными цепями принимали участие в процессе деформирования и вносили свой вклад в ϵ_p , необходимо выполнение условия $f \geq 2$ [11]. Расчет, согласно уравнению (8), показал, что для нанокompозитов полипропилен/природная глина $f \approx 4,5$, а для аналогичных нанокompозитов полипропилен/ Na^+ -монтмориллонит [8] $f \approx 0,85$. Следовательно, для первого материала основной вклад в пластичность вносит механизм разворачивания и распрямления кристаллических последовательностей их кристаллитов со сложными цепями ($f \approx 4,5 > 2$), тогда как для второго этот механизм не работает ($f \approx 0,85 < 2$), и нанокompозит деформируется только за счет деформации аморфной фазы. Различие механизмов определяет различие величин ϵ_p для указанных нанокompозитов в 38 раз (530 и 14%, соответственно). Оценки, согласно уравнению (8), показали, что при $K = 0,50$ минимальное значение $f = 2$, допускающее реализацию указанного

механизма разворачивания и распрямления складок, дает величину $\epsilon_p = 237\%$.

Таким образом предельное значение степени усиления для любых нанокompозитов не может превышать 12. Предельным вариантом является нанокompозит, содержащий примерно 7,8 масс. % органоглины с эсфолированной структурой, позволяющей получить максимальный модуль упругости. С практической точки зрения для повышения пластичности нанокompозита полимер/органоглина его оптимальный вариант должен содержать примерно 6,3 масс. % эсфолированной органоглины, что соответствует степени усиления 7. Увеличить пластичность нанокompозитов рассматриваемого класса при сохранении высокого модуля упругости можно с использованием аморфно-кристаллической матрицы, способной к разворачиванию и распрямлению кристаллических последовательностей из кристаллитов со сложными цепями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu Sh.-H., Wang F.-Y., Ma C.-C.M., Chang W.-C., Kuo C.-T., Kuan H.-C., Chen W.-J. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites. – Mater. Lett., 2001, v. 49, № 7, p. 327–333.
2. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин. – Пластмассы, 2004, № 12, с. 45–50.
3. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. – Polymer, 2004, v. 45, № 2, p. 487–506.
4. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокompозитов. – М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. – 240 с.
5. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.
6. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. – Липецк: НПО «ОРИУС», 1994. – 154 с.
7. 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.
8. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А., Шклярчук Б.Ф., Цамалашвили Л.А., Fisher H.R., Разумовская И.В. Структура и деформационное поведение нанокompозитов на основе полипропилена и модифицированных глин. – Высокомолекулярные соединения, А, 2003, т. 45, № 11, с. 1885–1899.
9. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.
10. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. – М.: Альянстрасдатом, 2008. – 363 с.
11. Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Сердюк В.Д. О типе надсегментальных образований в аморфном состоянии полимеров. – Высокмолекулярные соединения, Б, 1993, т. 35, № 12, с. 2067–2069.